

**TRANSFORMACJE STRUKTURALNE  
W KRYSTAŁACH WYWOŁANE REAKCJAMI  
FOTOCHEMICZNYMI**

**STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN CRYSTALS  
INDUCED BY PHOTOCHEMICAL REACTIONS**

**Ilona Turowska-Tyrk\*, Julia Bąkowicz**

*Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
\*e-mail: ilona.turowska-tyrk@pwr.edu.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Czynniki determinujące reaktywność cząsteczek w kryształach
  - 1.1. Czynniki geometryczne
  - 1.2. Czynniki steryczne
  - 1.3. Temperatura i ciśnienie
  - 1.4. Długość fali
2. Zmiany geometryczne w centrum reakcji
  - 2.1. Reakcje wewnątrzcząsteczkowe
  - 2.2. Reakcje międzycząsteczkowe
3. Zmiana orientacji cząsteczek i ich fragmentów
4. Zmiana geometrii wiązań wodorowych
5. Zmiana parametrów komórki elementarnej
6. Szybkość reakcji

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

**Prof. dr hab. Ilona Turowska-Tyrk** ukończyła Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie również obroniła pracę doktorską wykonaną pod kierunkiem Prof. dr hab. Tadeusza Marka Krygowskiego. Pracowała przez 3 lata na Uniwersytecie Notre Dame w USA w grupie Prof. W. Roberta Scheidta, a następnie na Uniwersytecie Wrocławskim w zespole Prof. Tadeusza Głowiaka. W 1997 r. rozpoczęła pracę na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w zespole Prof. dr hab. inż. Tadeusza Lutego. W 2004 r. uzyskała stopień doktora habilitowanego, a w 2012 r. tytuł profesora nauk chemicznych. Od ponad 10 lat zajmuje się krystalograficznymi badaniami reakcji fotochemicznych.

**Dr inż. Julia Bąkowicz** ukończyła Wydział Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Pracę magisterską oraz doktorską wykonywała pod kierunkiem Prof. dr hab. Ilony Turowskiej-Tyrk. Od 2010 r. pracuje jako asystent na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, gdzie prowadzi badania strukturalne reakcji fotochemicznych w kryształach znajdujących się w warunkach normalnych oraz wysokiego ciśnienia.

## ABSTRACT

Structural changes induced in crystals by photochemical reactions were presented. The changes concern: a) the distances between neighbouring reactant molecules and their mutual orientation in the case of intermolecular reactions, b) the distances and angles between fragments of a molecule for intramolecular reactions, c) the position of molecules in crystals, d) geometry of hydrogen bonds, e) cell constants, and f) the content of product molecules in crystals. For most intramolecular reactions, the distances between reactive atoms are constant for a long time in phototransformation and decrease rapidly at its end (Figs. 3 and 5). In the case of intermolecular reactions, the distances between reactive atoms of reactant molecules decrease linearly along with the phototransformation of crystals (Fig. 7). Additionally, unreacted molecules become, to a certain degree, similar to product molecules in terms of their shape (Figs. 4 and 8). Reactant and product molecules do not assume a fixed place in crystals. Product molecules change their orientation towards that of which is observed in a pure product crystal and reactant molecules gradually move away from the position they took in pure reactant crystals. All this has an influence on the geometry of hydrogen bonds existing in crystals (Fig. 9). The above-mentioned structural transformations find their expression in values of cell constants (Fig. 10). The factors influencing the photoreactivity of molecules in crystals were also described. Knowledge of crystal and molecular structures of partly reacted crystals, determined thanks to X-ray structure analysis which is a branch of crystallography, reveals the behaviour of molecules in crystals in which photochemical reactions proceed and helps to understand a pathway of these reactions.

Keywords: photochemical reactions in crystals, crystal and molecular structures, structural changes, X-ray structure analysis, crystallography

Słowa kluczowe: reakcje fotochemiczne w kryształach, struktura kryształu i cząsteczki, zmiany strukturalne, rentgenowska analiza strukturalna, krystalografia

---

## WPROWADZENIE

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie reakcjami fotochemicznymi zachodzącymi w kryształach oraz w ciele stałym. Fakt ten związany jest z rozwojem selektywnej syntezy organicznej i nowoczesnych technologii, jak również technik badawczych.

Rentgenowska analiza strukturalna, korzystająca w ostatnich latach z pomiarów wykonywanych przy użyciu szybkich, dwuwymiarowych detektorów, jest jedną z metod używanych w badaniach reakcji fotochemicznych w kryształach. Dostarcza ona m.in. informacji o geometrii cząsteczek znajdujących się w kryształach oraz o ich wzajemnym usytuowaniu.

Pierwsze rentgenowskie badania strukturalne reakcji fotochemicznych w kryształach ograniczały się do analizy struktury kryształu substratu i na tej podstawie do przewidywania, lub wyjaśniania, struktury cząsteczki produktu. Zostały one zapoczątkowane przez Schmidta i Cohena [1], którzy podkreślali istotność tzw. postulatu topochemicznego. Zgodnie z nim reakcje chemiczne w kryształach przebiegają przy jak najmniejszej zmianie położenia atomów i cząsteczek oraz minimalnej zmianie powierzchni wnęki reakcyjnej [2]. Warto dodać, że badania takie są prowadzone również w obecnych latach, a postulat topochemiczny jest nadal wykorzystywany w interpretacji reakcji fotochemicznych zachodzących w kryształach. Prowadzono także analizę porównawczą struktury kryształu czystego substratu ze strukturą kryształu czystego produktu, co umożliwiała analizę odległości pomiędzy analogicznymi atomami cząsteczek substratu i produktu [3–6]. Analiza taka nie ujawniała jednak szczegółów przebiegu transformacji wiodącej od kryształu substratu do kryształu produktu. W kilku przypadkach opublikowano struktury kryształów częściowo przereagowanych, tzn. zawierających zarówno cząsteczki substratu jak i produktu. Struktury takie zazwyczaj nie były szczegółowo analizowane przez autorów, lecz stanowiły dowód zajścia reakcji fotochemicznej w kryształach, bądź służyły do wyjaśnienia mechanizmu reakcji [7–16].

W latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia krystalograficzne badania przebiegu reakcji fotochemicznych dotyczyły jedynie monitorowania zmiany parametrów komórki elementarnej lub zmiany położenia grupy atomów wewnątrz cząsteczki [7, 17–27].

W kolejnych latach pojawiły się prace dotyczące monitorowania zmian zachodzących w strukturze całego kryształu w trakcie fototransformacji „monokryształ substratu  $\xrightarrow{h\nu}$  monokryształ produktu”. Temu zagadnieniu zostanie poświęcony niniejszy artykuł.

Warunkiem monitorowania zmian strukturalnych w kryształach za pomocą metod krystalograficznych, konkretnie rentgenowskiej analizy strukturalnej, jest prowadzenie fototransformacji w sposób homogeniczny, zapobiegający niszczeniu i rozpadowi monokryształu (Schemat 1). W procesie wywoływania reakcji fotochemicznej w kryształach oraz prowadzenia jej w sposób homogeniczny bar-

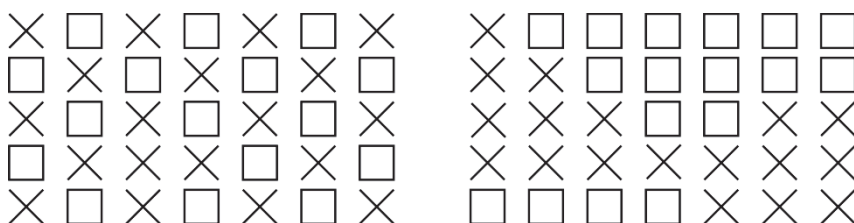
dzo pomocna jest znajomość czynników wpływających na reaktywność cząsteczek w kryształach.

## 1. CZYNNIKI DETERMINUJĄCE REAKTYWNOŚĆ CZĄSTECZEK W KRYSZTAŁACH

Istnieją różnice pomiędzy czynnikami wpływającymi na reakcje przebiegające w kryształach i w roztworze. Związek, który jest reaktywny w roztworze, w kryształach może nie ulegać reakcji. Ponadto, ten sam związek może zachowywać się w różny sposób w różnych odmianach polimorficznych kryształów.

### 1.1. CZYNNIKI GEOMETRYCZNE

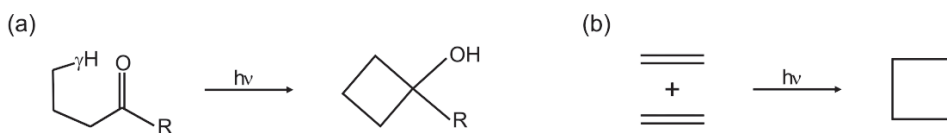
Do zasadniczych kryteriów, które muszą być spełnione, aby związki chemiczne w postaci krystalicznej ulegały reakcji fotochemicznej należą kryteria geometryczne. Zostały one sformułowane m.in. na podstawie analizy struktur krystalicznych wielu związków potencjalnie fotoreaktywnych.



Schemat 1. Schematyczne przedstawienie transformacji przebiegającej w sposób homogeniczny (na lewo) i heterogeniczny (na prawo)

Scheme 1. Schematic representation of homogeneous (left) and heterogeneous (right) transformation

Czynniki geometryczne były najintensywniej badane w przypadku reakcji Norrisha-Yanga (Schemat 2a) oraz fotodimeryzacji [2+2] (Schemat 2b).



Schemat 2. Równania (a) reakcji Norrisha-Yanga i (b) fotodimeryzacji [2+2]

Scheme 2. Equations of (a) a Norrish-Yang reaction and (b) [2+2] photodimerization

W przypadku reakcji Norrisha-Yanga czynniki te są następujące [28, 29]:  
*d* – odległość (C)O... $\gamma$ H między atomem tlenu grupy karbonylowej i atomem wodoru znajdującym się w pozycji gamma w stosunku do grupy karbonylowej,  
*D* – odległość (O)C... $\gamma$ C między reagującymi atomami węgla,

$\omega$  – wychylenie atomu  $\gamma\text{H}$  z płaszczyzny grupy karbonylowej,

$\Delta$  – kąt  $\text{C}=\text{O}\cdots\gamma\text{H}$  oraz

$\Theta$  – kąt  $\gamma\text{C}-\gamma\text{H}\cdots\text{O}$ .

Wartości idealne, średnie oraz przedział wartości obserwowanych dla wymienionych powyżej parametrów geometrycznych w przypadku fotoreaktywnych związków zostały podane w Tabeli 1.

Tabela 1. Wartości wewnątrzcząsteczkowych parametrów geometrycznych dla reakcji Norrish-Yanga  
Table 1. Values of intramolecular geometrical parameters for a Norrish-Yang reaction

	Wartość idealna	Wartość średnia [28, 29]	Zakres [30]
$d$ (Å)	< 2,7	2,64(8)	2,39–2,95
$D$ (Å)		3,00(9)	2,82–3,12
$\omega$ (°)	0	54(10)	50,8–85,5
$\Delta$ (°)	90–120	82(8)	52,0–88,0
$\Theta$ (°)	180	116(3)	112,0–131,6

Należy zaznaczyć, iż podane powyżej warunki geometryczne są konieczne do zajścia reakcji w kryształach, jednakże niewystarczające. Znane są przypadki związków chemicznych nieulegających reakcji Norrish-Yanga w kryształach, pomimo spełnienia wymagań geometrycznych [31, 32].

W przypadku fotodimeryzacji [2+2] wymagania geometryczne, dotyczące wzajemnego usytuowania dwóch sąsiednich cząsteczek monomeru, można przedstawić za pomocą następujących parametrów:

$D$  – odległość pomiędzy bezpośrednio reagującymi atomami w cząsteczkach monomerów. Na podstawie danych eksperymentalnych powszechnie uważa się, iż odległość ta powinna być mniejsza niż 4,2 Å.

$\alpha$  – kąt  $\text{C}=\text{C}\cdots\text{C}$  utworzony przez wiązania  $\text{C}=\text{C}$  sąsiednich cząsteczek. Wartość idealna: 90°.

$\kappa$  – kąt pomiędzy płaszczyzną  $>\text{C}=\text{C}<$  jednej cząsteczki a płaszczyzną utworzoną przez cztery reagujące atomy C. Wartość idealna: 90°.

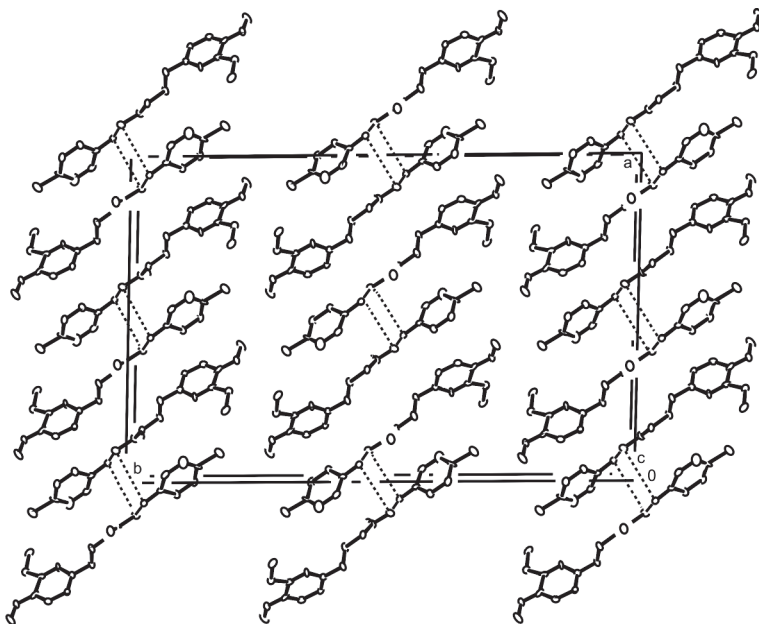
$\tau$  – kąt torsyjny  $\text{C}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{C}$  utworzony przez wiązania  $\text{C}=\text{C}$  sąsiednich cząsteczek. Wartość idealna: 0°.

$\varphi$  – kąt pomiędzy fragmentami  $>\text{C}=\text{C}<$  sąsiednich cząsteczek. Wartość idealna: 0°.

W przypadku reakcji fotodimeryzacji [2+2] idealna orientacja sąsiednich cząsteczek monomeru ma miejsce wtedy, gdy reagujące wiązania podwójne są wzajemnie równoległe i usytuowane bezpośrednio nad sobą [33–35]. Usytuowanie umożliwiający zajście reakcji można czasem wymusić, na przykład poprzez zastosowanie układu gospodarz–gość, w którym cząsteczka reaktywna pełni rolę gościa [36], lub poprzez odpowiednią aranżację oddziaływań międzycząsteczkowych w innych kryształach dwuskładnikowych [37–39]. Znane są także związki, w przypadku których reakcja zachodzi dla orientacji dalekiej od idealnej [33, 40, 41]. Wymienione

powyżej parametry geometryczne znajdują zastosowanie również w analizie reakcji fotodimeryzacji [4+4] oraz [4+2] [42, 43].

Wzajemna orientacja sąsiednich cząsteczek monomeru w kryształach wpływa na rodzaj powstającego produktu: gdy cząsteczki są zorientowane głowa-do-ogona, powstaje produkt centrosymetryczny (Rys. 1) [44], natomiast usytuowanie głowa-do-głowy powoduje tworzenie się produktu symetrycznego względem płaszczyzny.



Rysunek 1. Wzajemne usytuowanie sąsiednich cząsteczek substratu ulegających fotodimeryzacji [2+2] w kryształach związku **1** (Schemat 3). Linie przerywane symbolizują wiązania tworzące się w wyniku fotoreakcji. Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracy [44]

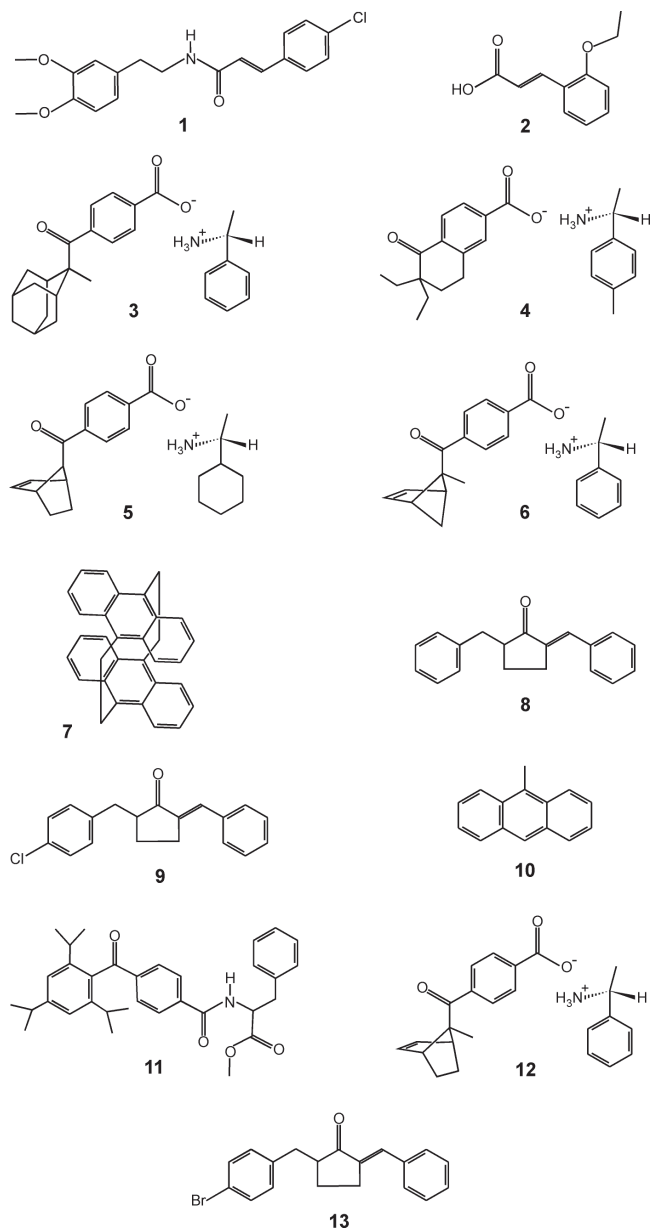
Figure 1. The mutual arrangement of adjacent reactant molecules undergoing [2+2] photodimerization in crystals of compound **1** (Scheme 3). The broken lines symbolize bonds being formed in the photoreaction. The figure was prepared on the basis of data from [44]

## 1.2. CZYNNIKI STERYCZNE

Czynniki steryczne stanowią różnego rodzaju przeszkody przestrzenne, decydujące o możliwości i łatwości ruchów cząsteczek i ich fragmentów w kryształach i w związku z tym, np. o zajęciu reakcji.

Występowanie w kryształach oddziaływań międzycząsteczkowych, takich jak m.in. wiązania wodorowe, oddziaływania  $\pi \cdots \pi$ , halogen $\cdots$ halogen, utrudnia przemieszczanie się atomów mogących brać udział w reakcji. Dla kryształów związków łatwo ulegających reakcji Norrish-Yanga nie obserwuje się międzycząsteczkowych oddziaływań  $\pi \cdots \pi$  [45, 46]. Znane są również przykłady związków, dla których przyczyną braku reakcji w kryształach jest obecność wiązań wodorowych [23, 35, 47, 48].

Wnęka reakcyjna o zbyt małej objętości, lub zbyt wąska, również uniemożliwia zajście reakcji w kryształach [31, 32, 49–51]. Ponadto, zbyt mała wnęka może powodować, że reakcja w kryształach będzie przebiegać w sposób nie homogeniczny, lecz heterogeniczny, prowadzący do rozpadu kryształu [52–54]. Rozmiar i kształt wnęki może również wpływać na rodzaj tworzącego się produktu [55].



Schemat 3. Wzory związków chemicznych dyskutowanych w artykule  
 Scheme 3. Formulae of the chemical compounds discussed in the paper



### 1.3. TEMPERATURA I CIŚNIENIE

Wzrost temperatury, powodując nadmierne drgania atomów, może utrudniać utworzenie przez te atomy wiązania. Może także wywoływać odmienny efekt, gdy orientacja sąsiednich cząsteczek monomeru (lub ich fragmentów) nie jest wystarczająco korzystna. Wzrost temperatury może dodatnio wpływać na reaktywność cząsteczek również poprzez zwiększenie objętości wnęki reakcyjnej [46, 50]. Z kolei zbyt niska temperatura, przy nieoptymalnie usytuowanych sąsiednich cząsteczkach monomeru, może wykluczyć reakcję [56, 57].

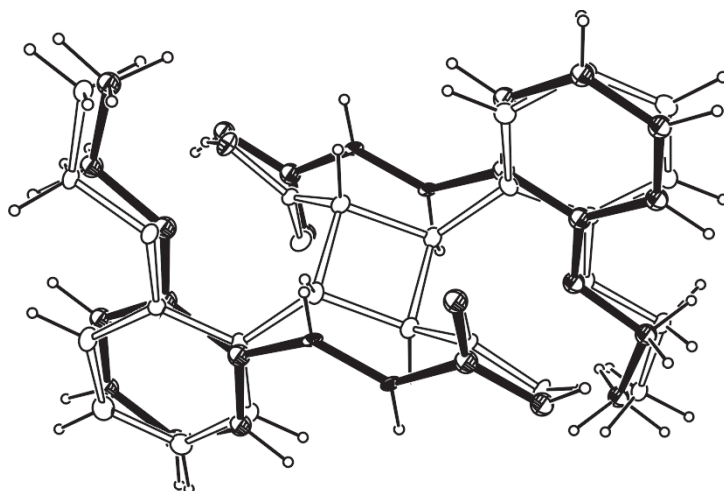
Ciśnienie jest kolejnym ważnym narzędziem, za pomocą którego można sterować reaktywnością cząsteczki. Wysokie ciśnienie, powodując zmniejszenie odległości pomiędzy sąsiednimi atomami i cząsteczkami, zmianę ich orientacji w kryształach, zmniejszenie objętości wnęki reakcyjnej, jak również spadek wartości atomowych parametrów przemieszczenia, może mieć wpływ na zajście i przebieg reakcji [58–60].

### 1.4. DŁUGOŚĆ FALI

Długość fali promieniowania użytego do wywoływania reakcji w kryształach może decydować o tym, czy reakcja w ogóle zajdzie oraz o tym, jaki uzyskamy produkt [56]. W literaturze naukowej można znaleźć informacje mówiące o wpływie zastosowanej długości fali na trwałość kryształu. Ta z niskoenergetycznego zakresu „ogona” absorpcji danego związku zmniejsza szanse rozpadu kryształu w trakcie reakcji fotochemicznej [14, 61, 62].

## 2. ZMIANY GEOMETRYCZNE W CENTRUM REAKCJI

Obraz cząsteczki otrzymany dzięki rentgenowskiej analizie strukturalnej jest uśredniony po objętości kryształu. W konsekwencji, w przypadku kryształów częściowo przereagowanych, tzn. zawierających zarówno cząsteczki substratu jak i cząsteczki produktu, obserwuje się obraz, w którym oba rodzaje cząsteczek są wzajemnie nałożone (Rys. 2).



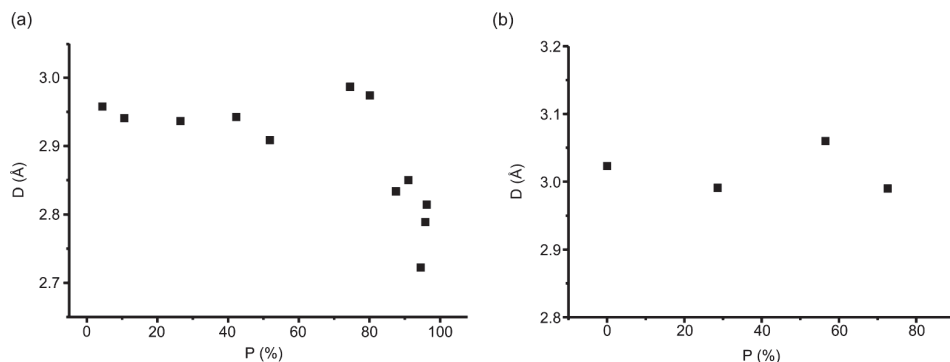
Rysunek 2. Obraz cząsteczek substratu związku 2 (Schemat 3) (pełne wiązania) i produktu (puste wiązania) w kryształach o 68% stopniu przereagowania. Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracy [63]

Figure 2. Image of reactant and product molecules (full and empty bonds, respectively) for compound 2 (Scheme 3) in a crystal at 68% reaction progress. The figure was prepared on the basis of data from [63]

Wraz z postępem reakcji zmienia się stopniowo zawartość produktu i substratu w kryształach, co oznacza, że zmienia się stopniowo struktura kryształu. Analiza takich struktur dla wielu etapów transformacji, wiodącej od monokryształu substratu do monokryształu produktu, pozwala poznać drogę zmian strukturalnych w kryształach, w tym określić różnice i podobieństwa dla różnych związków ulegających danemu typowi reakcji oraz dla różnych typów reakcji.

### 2.1. REAKCJE WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWE

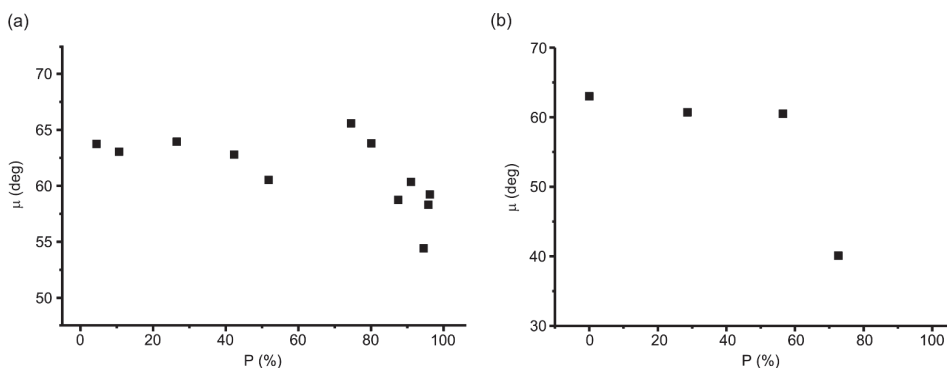
W przypadku wewnątrzcząsteczkowej reakcji Norrish-Yanga odległość między reaktywnymi atomami cząsteczki substratu,  $D$ , jest przez długi czas fototransformacji kryształu statystycznie stała i dopiero pod koniec procesu w przypadku niektórych związków ulega gwałtownemu zmniejszeniu (Rys. 3) [64, 65].



Rysunek 3. Zmiana odległości pomiędzy bezpośrednio reagującymi atomami wraz ze zmianą zawartości produktu w kryształach dla (a) związku 3 oraz (b) związku 4 (Schemat 3). Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracach [64] i [65]

Figure 3. Variations in distances between directly reacting atoms along with changes in the content of the product in a crystal for (a) compound 3 and (b) compound 4 (Scheme 3). The figure was prepared on the basis of data from [64] and [65]

Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku parametrów kątowych, np. kąta torsyjnego zawierającego atomy cząsteczki substratu mające utworzyć w wyniku reakcji pierścień cyclobutanowy (Rys. 4). Mianowicie, przez długi czas fototransformacji kryształu wartość analizowanego kąta zmienia się nieznacznie i dopiero pod koniec procesu dąży w kierunku wartości obserwowanej dla pierścienia cyclobutanowego w cząsteczce produktu.



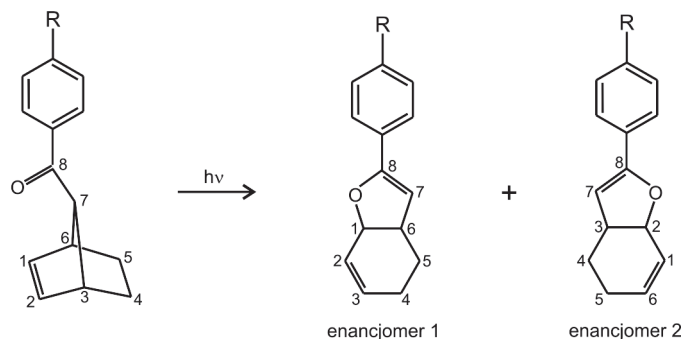
Rysunek 4. Zmiana kąta torsyjnego dla atomów, które utworzą pierścień cyclobutanowy wraz ze zmianą zawartości produktu w kryształach dla (a) związku 3 oraz (b) związku 4. Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracach [64] i [65]

Figure 4. Variations in the torsion angle for atoms which will form a cyclobutane ring along with changes in the content of the product in a crystal of (a) compound 3 and (b) compound 4. The figure was prepared on the basis of data from [64] and [65]

Taki przebieg zależności został wytłumaczony naciskiem wywieranym przez powstałe cząsteczki produktu na cząsteczki substratu. Przez długi czas fototransformacji kryształu cząsteczki produktu nie są w stanie wyrzucić odpowiedniego

nacisku na dosyć sztywne cząsteczki substratu i na centrum reakcji. Dopiero gdy w kryształach znajdzie się duża liczba cząsteczek produktu, ich wpływ jest wystarczająco silny aby zmienić geometrię cząsteczek substratu.

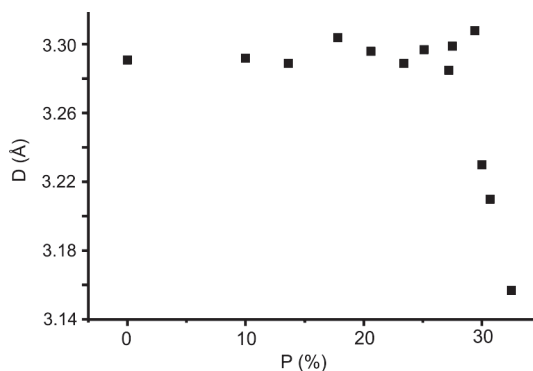
Analiza zmiany geometrii cząsteczek substratu, wraz ze zmianą stopnia przereagowania kryształu, pozwoliła zrozumieć dlaczego niektóre reakcje w kryształach, wbrew przewidywaniom opartym na analizie geometrii kryształu czystego substratu, nie są enancjoselektywne. Rozważania takie przeprowadzono w przypadku reakcji przegrupowania retro-Claisena (Schemat 4) w kryształach związku **5** (Schemat 3) oraz reakcji Norrish-Yanga (Schemat 2a) dla związku **6** (Schemat 3) [66, 67].



Schemat 4. Równanie reakcji przegrupowania retro-Claisena dla związku **5**

Scheme 4. Equation of retro-Claisen rearrangement for compound **5**

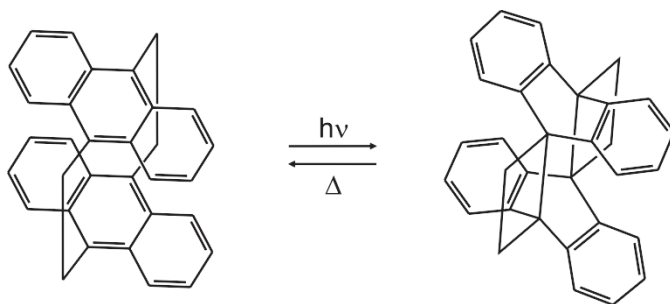
W pierwszej z wymienionych powyżej reakcji, w zależności od usytuowania grupy karbonylowej względem atomów węgla C1 i C2, mogą powstawać dwa enancjomery. Analiza odległości w kryształach czystego substratu, tzn. jeszcze przed reakcją, jednoznacznie wskazuje, że wiązanie O–C utworzy tylko atom C1. W rzeczywistości powstaje jednak mieszanina enancjomerów, z przewagą jednego z nich. Z wcześniejszych badań wynika, że tego typu reakcja nie zachodzi w kryształach w sytuacji gdy odległość między atomami O i C jest większa niż 3,20(5) Å [29]. W przypadku badanego związku odległość O...C2 przez długi czas wynosi ok. 3,3 Å, co wskazuje na bierność atomu. Jednakże, gdy w kryształach znajduje się ok. 30% cząsteczek produktu, odległość ta zaczyna maleć w kierunku wartości 3,1 Å, co umożliwia reakcję wiodącą do utworzenia drugiego enancjomeru (Rys. 5). W analogiczny sposób wytłumaczona została niska enancjoselektywność reakcji Norrish-Yanga prowadzonej w kryształach związku **6** [67].



Rysunek 5. Zmiana odległości między atomem tlenu i atomem węgla, biorącymi udział w reakcji wiodącej do powstania drugiego enancjomeru w kryształach związku 5, wraz ze wzrostem zawartości cząstek produktu. Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracy [66]

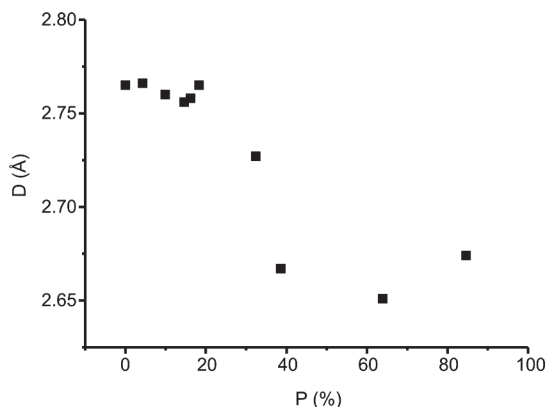
Figure 5. Variation in the distance between the oxygen and carbon atoms, taking part in the formation of the second enantiomer in crystals of compound 5, along with the increase of content of the product. The figure was prepared on the basis of data from [66]

Interesująca zależność została zaobserwowana w przypadku kryształów związku 7 (Schemat 3) ulegającego reakcji fotocykloaddycji [4+4] (Schemat 5, Rys. 6) [68]. W początkowych etapach fototransformacji odległość pomiędzy atomami węgla, mogącymi utworzyć wiązanie, praktycznie nie zmienia się, co jest konsekwencją sztywności cząsteczek substratu i nacisku niewielkiej liczby cząsteczek produktu. W późniejszych etapach, gdy cząsteczek produktu jest wystarczająco dużo i nacisk jest wystarczająco silny, następuje gwałtowne zmniejszenie owej odległości. W etapach końcowych ma miejsce pewna stabilizacja odległości, wynikająca z faktu, iż nawet duża liczba cząsteczek produktu nie jest w stanie pokonać sztywności cząsteczki substratu i ścisnąć ją w większym stopniu.



Schemat 5. Równanie fotodimeryzacji [4+4] dla związku 7

Scheme 5. Equation of [4+4] photodimerization of compound 7

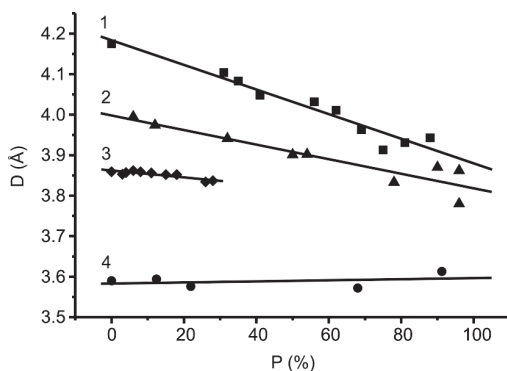


Rysunek 6. Zmiana odległości między atomami węgla tworzącymi nowe wiązanie w reakcji fotodimeryzacji [4+4] w kryształach związku 7 wraz ze wzrostem zawartości cząsteczek produktu. Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracy [68]

Figure 6. Variation in the distance between the carbon atoms forming the new bond in [4+4] photodimerization in crystals of compound 7 along with the increase of content of product molecules. The figure was prepared on the basis of data from [68]

## 2.2. REAKCJE MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

W przypadku międzycząsteczkowych reakcji fotocykloaddycji, w przeciwieństwie do wewnątrzcząsteczkowych reakcji fotocyklizacji, odległość  $D$  pomiędzy reaktywnymi atomami, znajdującymi się w sąsiednich cząsteczkach substratu, maleje od samego początku fototransformacji (Rys. 7) [69–71].



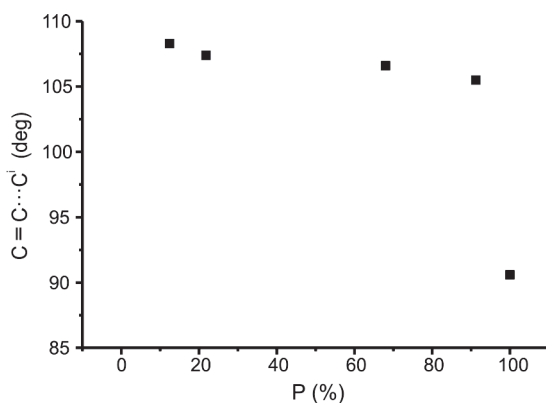
Rysunek 7. Zmiana odległości między atomami sąsiednich cząsteczek bezpośrednio biorącymi udział w reakcji fotodimeryzacji [2+2] wraz ze zmianą zawartości produktu w kryształach. Linie 1, 2, 3 i 4 dotyczą odpowiednio związków 8, 9, 10 i 2 (Schemat 3). Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracach [63, 69–71]

Figure 7. Changes in distances between atoms of neighbouring molecules taking direct part in the [2+2] photodimerization together with changes of product content in crystals. Lines 1, 2, 3 and 4 concern compounds 8, 9, 10 and 2, respectively (Scheme 3). The figure was prepared on the basis of data from [63, 69–71]

Obserwowane zmniejszenie odległości zostało wytłumaczone mniejszą objętością cząsteczki produktu w stosunku do pary cząsteczek substratu i w związku z tym naciskiem na cząsteczki substratu, powodującym wzajemne ich przybliżenie. Im więcej produktu w kryształach, tym efekt silniejszy. Również fakt, że odległość ta maleje od samego początku reakcji jest zrozumiałą, jako że odległości międzycząsteczkowe są łatwiej deformowalne niż wewnątrzcząsteczkowe. Nachylenie linii prostych przedstawionych na Rysunku 7 jest różne dla kryształów różnych związków i można je skorelować z odległością pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami substratu: im większa odległość, tym większe nachylenie. Jest to zrozumiałe, jako że sieć charakteryzująca się większymi odległościami międzycząsteczkowymi powinna łatwiej ulegać deformacji.

Należy zwrócić uwagę, że w przypadku kryształów związku **2** [63] odległość między reaktywnymi atomami, znajdującymi się w sąsiednich cząsteczkach, jest w przybliżeniu stała i wynosi ok. 3,6 Å na całej drodze fototransformacji. Stałość ta nie jest zaskakująca, jeśli uwzględnimy fakt, że analizowana odległość jest bardzo bliska sumie promieni van der Waalsa [72].

Monitorowanie zmian geometrycznych w centrum reakcji prowadzono również dla parametrów kątowych, np. opisujących tworzenie się pierścienia cyklobutanowego w międzycząsteczkowej fotocykloaddycji [2+2]. W przypadku wymienionej reakcji międzycząsteczkowej sąsiednie cząsteczki substratu wraz z postępem fototransformacji zmieniają swoją wzajemną orientację na orientację coraz bardziej przypominającą cząsteczkę produktu. W kryształach związku **2** wartość kąta przedstawiającego wzajemną orientację cząsteczek substratu zmienia się w kierunku wartości kąta obserwowanego w utworzonym w wyniku reakcji pierścieniu cyklobutanowym, tzn. 90° (Rys. 8) [63].



Rysunek 8. Zmiana kąta C=C...C utworzonego przez sąsiednie cząsteczki substratu wraz z postępem fototransformacji dla związku **2**. Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracy [63]

Figure 8. Variation in the C=C...C angle formed by neighbouring reactant molecules along with photo-transformation progress for compound **2**. The figure was prepared on the basis of data from [63]

Zmiana wzajemnego usytuowania dwóch cząsteczek monomeru, wyrażona, np. za pomocą powyższego parametru kąтового, może mieć znaczący wpływ na szybkość reakcji [73].

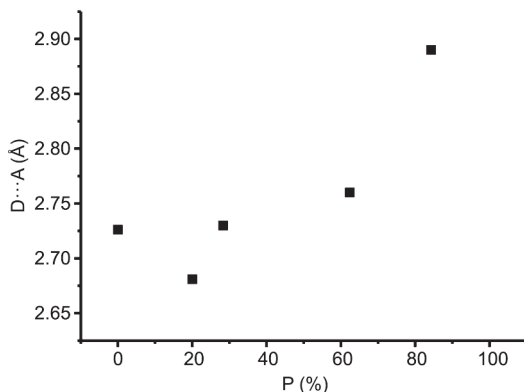
### 3. ZMIANA ORIENTACJI CZĄSTECZEK I ICH FRAGMENTÓW

Z przeprowadzonych badań wynika, że cząsteczki substratu i produktu nie zajmują stałego miejsca w kryształach w trakcie fototransformacji. Zmiany zachodzące w kryształach powodują, że cząsteczki substratu stopniowo przemieszczają się z miejsca zajmowanego w kryształach czystego substratu. Analogiczna sytuacja występuje w przypadku cząsteczek produktu, które tworzą się w pewnym oddaleniu od miejsca zajmowanego w kryształach czystego produktu i następnie stopniowo przemieszczają się w kierunku tego miejsca. Ruch cząsteczek charakteryzuje się składową rotacyjną. Wraz z postępem reakcji swoje położenie w kryształach zmieniają również cząsteczki rozpuszczalnika oraz jony nie biorące bezpośredniego udziału w reakcji [64–67, 74, 75]. Zmiany orientacji cząsteczek wynoszą od kilku do ok. 20°, zarówno w przypadku reakcji wewnątrzcząsteczkowych, jak i międzycząsteczkowych. Nie są one duże, jednakże większe powodowałyby niszczenie kryształów, co uniemożliwiłoby przeprowadzenie rentgenowskiej analizy strukturalnej i badań monitorujących fotoindukowane zmiany strukturalne.

### 4. ZMIANA GEOMETRII WIĄZAŃ WODOROWYCH

Konsekwencją zmiany wzajemnego położenia cząsteczek w kryształach oraz ich kształtu wraz z postępem fototransformacji jest zmiana geometrii wiązań wodorowych, a nawet w niektórych przypadkach ich zerwanie [55, 65, 68, 76]. Na przykład w kryształach związków **4** i **6** dla jednego z wiązań wodorowych odległości N...O i H...O maleją o ok. 0,2 Å, przy czym wraz z ich spadkiem rośnie o ok. 10° wartość kąta N-H...O [65, 67] (Rys. 9). W przypadku związku **11** (Schemat 3) obserwujemy wzrost odległości N...O o ok. 0,1 Å, przy czym wartość kąta maleje o ok. 25° [76]. Ogólnie mówiąc, w kryształach różnych związków długości wiązań wodorowych mogą zarówno maleć, jak i rosnąć w wyniku fototransformacji cząsteczek i kryształu. Taka sytuacja może mieć miejsce także w przypadku różnych wiązań wodorowych w kryształach jednego związku.





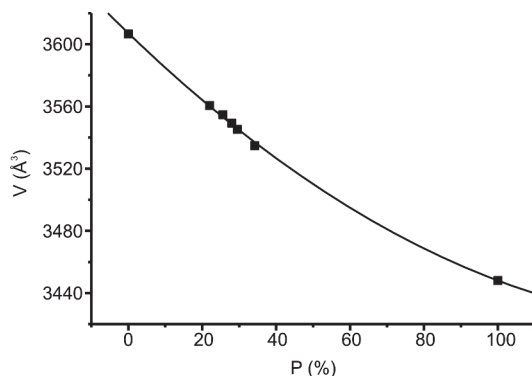
Rysunek 9. Zmiana odległości N...O dla wybranego wiązania wodorowego w kryształach związku **6** wraz z postępem fototransformacji kryształu. Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracy [67]

Figure 9. Change in the N...O distance for a given hydrogen bond in compound **6** along with the photo-transformation progress. The figure was prepared on the basis of data from [67]

## 5. ZMIANA PARAMETRÓW KOMÓRKI ELEMENTARNEJ

Opisane powyżej fotoindukowane zmiany strukturalne w kryształach, związane z reorganizacją atomów i cząsteczek, znajdują swoje odzwierciedlenie w zmianach parametrów komórki elementarnej i jej objętości.

W zależności od badanego związku chemicznego oraz typu reakcji fotochemicznej objętość komórki elementarnej zmienia się w różny sposób, jednakże maksymalne obserwowane zmiany wynoszą ok. 5–6%. W kryształach związku **6** [67], ulegającego reakcji Norrish-Yanga, objętość komórki elementarnej maleje w sposób nieliniowy od samego początku reakcji, z kolei dla związku **12** (Schemat 3) [77] objętość komórki elementarnej rośnie, zaś dla związku **3** [64] objętość rośnie do ok. 90% stopnia przereagowania kryształu, po czym maleje. Analogiczna różnorodność ma miejsce w przypadku międzycząsteczkowej reakcji fotocyklizacji [2+2], gdzie także mamy do czynienia z tworzeniem pierścienia cyklobutanowego. Na przykład, dla związku **8** objętość komórki elementarnej maleje, aczkolwiek po początkowym niewielkim wzroście [24], dla związku **1** oraz **9** maleje na całej drodze fototransformacji (Rys. 10) [44, 70], zaś dla związku **13** (Schemat 3) jest stała [7]. Analizowane były również zmiany parametrów komórki elementarnej dla reakcji fotodimeryzacji [4+2] [78, 79]. Różnorodność charakteru zmian objętości komórki elementarnej jest wynikiem zmiany liczby cząsteczek substratu i produktu w kryształach w trakcie fototransformacji i związanymi z tym zmianami objętości cząsteczek oraz upakowania, zachodzącymi w różny sposób dla różnych związków.



Rysunek 10. Zmiana objętości komórki elementarnej wraz ze zmianą zawartości produktu w kryształach związku **1**. Rysunek został przygotowany na podstawie danych zawartych w pracy [44]

Figure 10. Variation of the unit cell volume along with content of the product in crystals of compound **1**. The figure was prepared on the basis of data from [44]

Należy dodać, że wzrost objętości komórki elementarnej może być w pewnym stopniu rezultatem efektu innego niż reakcja fotochemiczna, to jest zaniku właściwości dyfrakcyjnych kryształu podczas działania promieniowania UV [76, 80, 81].

Zmiany objętości komórki elementarnej są wypadkową zmian poszczególnych parametrów komórki ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  oraz  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Na przykład, zmniejszanie się wartości danego parametru ( $a$ ,  $b$  lub  $c$ ) jest wynikiem tworzenia się w tym kierunku, lub kierunku mu bliskim, wiązań chemicznych w miejsce oddziaływań van der Waalsa i związanych z tym zmian upakowania cząsteczek w kryształach.

## 6. SZYBKOŚĆ REAKCJI

Zmiana zawartości cząsteczek produktu w kryształach, wraz z czasem działania promieniowania wywołującego reakcję, ma charakter eksponentylny. Taki przebieg reakcji wskazuje, iż jej szybkość zależy od koncentracji cząsteczek substratu w kryształach, tzn. im jest ich mniej, tym reakcja przebiega wolniej. Tego typu zależność była obserwowana zarówno w przypadku reakcji wewnątrzcząsteczkowych [65–67], jak i międzycząsteczkowych [63, 69, 70]. Eksponentylna zależność została podana również dla związków ulegających fotoizomeryzacji [75, 82–84]. Zawartość cząsteczek produktu w kryształach określana była w trakcie procesu wyznaczania struktury kryształu, na podstawie czynnika obsadzenia (SOF).

Niezwykle ciekawa wydaje się analiza szybkości reakcji w sytuacji, gdy w kryształach występują dwie niezależne krystalograficznie (symetrycznie) cząsteczki. Badania przeprowadzone dla związku **11** pokazały, iż występuje różnica pomiędzy szybkością reakcji obu cząsteczek. Przyczyna tego faktu jest dwójaka: wewnątrzcząsteczkowe parametry geometryczne, decydujące o zajściu reakcji, są nieco lepsze oraz wnęka reakcyjna jest nieco większa dla cząsteczki szybciej reagującej [76]. Podobne

przyczyny większej reaktywności jednej z cząsteczek były wymieniane również dla innych związków chemicznych [84 – 88]. W skrajnym przypadku tylko jedna z dwóch takich cząsteczek okazywała się reaktywna [53]. Warto dodać, że znany jest także przypadek jednakowej szybkości reakcji dwóch symetrycznie niezależnych cząsteczek [89].

## PODSUMOWANIE

W artykule przedstawione zostały zmiany, jakie zachodzą w strukturze kryształów w wyniku reakcji fotochemicznych. Zmiany te dotyczyły:

- a) odległości pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami substratu oraz wzajemnej orientacji cząsteczek w przypadku reakcji międzycząsteczkowych,
- b) odległości i kątów pomiędzy fragmentami cząsteczki w przypadku reakcji wewnątrzcząsteczkowych,
- c) położenia cząsteczek w komórce elementarnej,
- d) geometrii wiązań wodorowych,
- e) parametrów komórki elementarnej,
- f) zawartości cząsteczek produktu w kryształach.

W przypadku reakcji międzycząsteczkowych odległość między reaktywnymi atomami sąsiednich cząsteczek substratu maleje liniowo wraz ze wzrostem stopnia przereagowania kryształu. Dla większości reakcji wewnątrzcząsteczkowych odległość między bezpośrednio reagującymi atomami w cząsteczce substratu jest stała przez długi czas transformacji kryształu i dopiero pod jej koniec gwałtownie maleje. Przyczyną tego jest nacisk wywierany przez powstałe cząsteczki produktu oraz podatność cząsteczek substratu na ten nacisk.

W przypadku reakcji międzycząsteczkowych wraz z postępowaniem fototransformacji kryształu następuje zmiana wzajemnej orientacji dwóch sąsiednich cząsteczek substratu na orientację coraz bardziej przypominającą cząsteczkę produktu. Cząsteczki substratu znajdujące się w kryształach, w których zachodzą reakcje wewnątrzcząsteczkowe, upodabniają się częściowo pod względem kształtu do cząsteczek produktu.

Cząsteczki substratu (ich fragmenty) oraz powstałe cząsteczki produktu (ich fragmenty) nie zachowują stałego miejsca w kryształach. Cząsteczki substratu zmieniają swoją orientację w przestrzeni na coraz bardziej odległą od orientacji przed reakcją. Cząsteczki produktu zmieniają swoje usytuowanie aż do osiągnięcia orientacji zajmowanej w kryształach czystego produktu. Wielkość tych zmian jest podobna dla reakcji między- i wewnątrzcząsteczkowych i wynosi maksymalnie ok. 20°. Zmiany te występują nawet w przypadku istnienia silnych wiązań wodorowych, w których cząsteczki uczestniczą. Wraz z postępowaniem reakcji w kryształach zmienia się geometria międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Wymienione powyżej transformacje strukturalne, zachodzące w wyniku reakcji fotochemicznych, znajdują swoje odzwierciedlenie w wartościach parametrów komórki elementarnej i jej objętości.

Znajomość struktur częściowo przereagowanych kryształów, wyznaczonych dzięki rentgenowskiej analizie strukturalnej, będącej działem krytalografii, pozwala poznać zachowanie się cząsteczek w kryształach, w których zachodzą reakcje fotochemiczne i zrozumieć przebieg tych reakcji w kryształach.

## PODZIĘKOWANIA

Praca została przygotowana przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach badań statutowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1996.
- [2] M.D. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1975, **14**, 386.
- [3] J.J. Stezowski, N.M. Peachey, P. Goebel, C.J. Eckhardt, *J. Am Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6499.
- [4] T. Iwamoto, S. Kashino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, 2190.
- [5] T.J. Brett, J.M. Alexander, J.J. Stezowski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, 1105.
- [6] H. Hosomi, Y. Ito, S. Ohba, *Acta Cryst.*, 1998, **B54**, 907.
- [7] H. Nakanishi, W. Jones, J.M. Thomas, M.B. Hursthouse, J.M. Motevalli, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 3636.
- [8] C.E. Pfluger, R.L. Ostrander, *Photochem. Photobiol.*, 1989, **49**, 375.
- [9] S. Ohba, H. Hosomi, K. Tanaka, H. Miyamoto, F. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 2075.
- [10] H. Hosomi, S. Ohba, K. Tanaka, F. Toda, *J. Am Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1818.
- [11] M. Leibovitch, G. Olovsson, J.R. Scheffer, J. Trotter, *J. Am Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1462.
- [12] S. Ohba, H. Hosomi, Y. Ito, *J. Am Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6349.
- [13] V. Enkelmann, G. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10390.
- [14] K. Novak, V. Enkelmann, G. Wegner, K.B. Wagener, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1614.
- [15] J. Harada, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5809.
- [16] C. Yang, W.J. Xia, J.R. Scheffer, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 6791.
- [17] Y. Ohashi, K. Yanagi, T. Kurihara, Y. Sasada, Y. Ohgo, *J. Am Chem. Soc.*, 1981, **103**, 5805.
- [18] Y. Sasada, Y. Ohashi, *J. Mol. Struct.*, 1985, **126**, 477.
- [19] Y. Ohashi, Y. Tomotake, A. Uchida, Y. Sasada, *J. Am Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1196.
- [20] M. Danno, A. Uchida, Y. Ohashi, Y. Sasada, *Acta Cryst.*, 1987, **B43**, 266.
- [21] Y. Ohashi, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 268
- [22] Y. Ohashi, Y. Sakai, A. Sekine, Y. Arai, Y. Ohgo, N. Kamiya, H. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 2517.
- [23] Y. Ohashi, A. Uchida, A. Sekine, *Reactivity in Molecular Crystals*, Y. Ohashi (Red.), VCH, Tokyo, 1993, str. 115.
- [24] H. Nakanishi, W. Jones, J.M. Thomas, M.B. Hursthouse, J.M. Motevalli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 611.

- [25] Y. Ohashi, *Acta Cryst.*, 1998, **A54**, 842.
- [26] Y. Ohashi, K. Yanagi, T. Kurihara, Y. Sasada, Y. Ohgo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 6353.
- [27] A. Sekine, H. Tatsuki, Y. Ohashi, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **536-537**, 389.
- [28] A. Natarajan, J.T. Mague, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3568.
- [29] W. Xia, J.R. Scheffer, M. Botoshansky, M. Kaftory, *Org. Lett.* 2005, **7**, 1315.
- [30] J. Bąkiewicz, J. Olejarz, I. Turowska-Tyrk, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2014, **273**, 34.
- [31] J.N. Moorthy, P. Venkatakrishnan, G. Savitha, R.G. Weiss, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, **5**, 903.
- [32] I. Zouev, T. Lavy, M. Kaftory, *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 4164.
- [33] K. Gnanaguru, N. Ramasubbu, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 2337.
- [34] S.K. Kearsley, *Studies in Organic Chemistry. Organic Solid State Chemistry*, G.R. Desiraju (Red.), Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1987, str. 69.
- [35] I. Turowska-Tyrk, K. Grzeźniak, E. Trzop, T. Zych, *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**, 459.
- [36] D.-K. Cao, T.V. Sreevidya, M. Botoshansky, G. Golden, J.B. Benedict, M. Kaftory, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3181.
- [37] M.V.S.N. Maddipatla, M. Pattabiraman, A. Natarajan, K. Srivastav, J.T. Mague, V. Ramamurthy, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 9219.
- [38] S. Dutta, D.-K. Bučar, E. Elacqua, L.R. MacGillivray, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1064.
- [39] S. Bhattacharya, J. Stojaković, B.K. Saha, L.R. MacGillivray, *Org. Lett.*, 2013, **15**, 744.
- [40] K. Gnanaguru, N. Ramasubbu, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, *J. Photochem.*, 1984, **27**, 355.
- [41] M.M. Bhadbhade, G.S. Murthy, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **109**, 259.
- [42] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, *Acta Cryst.*, 2003, **B59**, 779.
- [43] I. Turowska-Tyrk, K. Grzeźniak, *Acta Cryst.*, 2004, **C60**, o146.
- [44] S. Ohba, Y. Ito, *Acta Cryst.*, 2003, **B59**, 149.
- [45] Y. Ito, H. Takahashi, J. Hasegawa, N.J. Turro, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 677.
- [46] S. Fukushima, Y. Ito, H. Hosomi, S. Ohba, *Acta Cryst.*, 1998, **B54**, 895.
- [47] M.F. Mahon, P.R. Raithby, H.A. Sparkes, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 573.
- [48] H. Ihmels, D. Leusser, M. Pfeiffer, D. Stalke, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 6867.
- [49] H. Takahashi, Y. Ito, *Struct. Chem.*, 2012, **23**, 441.
- [50] Y. Ito, S. Yasui, J. Yamauchi, S. Ohba, G. Kano, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 5415.
- [51] Y. Ito, G. Kano, N. Nakamura, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 5643.
- [52] T. Lavy, Y. Sheynin, M. Kaftory, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 4802.
- [53] I. Zouev, T. Lavy, M. Kaftory, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 4164.
- [54] I. Zouev, D.-K. Cao, T.V. Sreevidya, M. Telzhensky, M. Botoshansky, M. Kaftory, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 4376.
- [55] T. Lavy, Y. Sheynin, H.A. Sparkes, J.A.K. Howard, M. Kaftory, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 734.
- [56] K. Saigo, *Reactivity in Molecular Crystals*, Y. Ohashi (Red.), VCH, Tokyo, 1993, str. 203.
- [57] M.S.K. Dhurjati, J.A.R.P. Sarma, G.R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1991, 1702.
- [58] J. Bąkiewicz, I. Turowska-Tyrk, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2012, **232**, 41.
- [59] T. Salzillo, I. Bilotti, R.G. Della Valle, E. Venuti, A. Brillante, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17671.
- [60] T. Galica, J. Bąkiewicz, I. Turowska-Tyrk, *55th Polish Crystallographic Meeting*, Wrocław, 2013, *Materiały Konferencyjne*, str. 212.
- [61] V. Enkelmann, G. Wegner, K. Novak, K.B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10390.
- [62] V. Buchholz, V. Enkelmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **356**, 315.
- [63] M.A. Fernandes, D.C. Levendis, *Acta Cryst.*, 2004, **B60**, 315.
- [64] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, J.R. Scheffer, S. Chen, *Acta Cryst.*, 2006, **B62**, 128.
- [65] I. Turowska-Tyrk, J. Bąkiewicz, J.R. Scheffer, *Acta Cryst.*, 2007, **B63**, 933.
- [66] I. Turowska-Tyrk, J. Bąkiewicz, J.R. Scheffer, W. Xia, *CrystEngComm*, 2006, **8**, 616.

- [67] I. Turowska-Tyrk, I. Łabęcka, J.R. Scheffer, W. Xia, *Pol. J. Chem.*, 2007, **81**, 813.
- [68] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, *Acta Cryst.*, 2008, **B64**, 375.
- [69] I. Turowska-Tyrk, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 3401.
- [70] I. Turowska-Tyrk, *Acta Cryst.*, 2003, **B59**, 670.
- [71] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, *Acta Cryst.*, 2003, **B59**, 779.
- [72] A. Bondi, *Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441.
- [73] J.B. Benedict, P. Coppens, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 3116.
- [74] L.G. Kuz'mina, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, A.V. Churakov, J.A.K. Howard, M.V. Alfimov, S.P. Gromov, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 980.
- [75] S.-L. Zheng, M. Messerschmidt, P. Coppens, *Chem. Commun.*, 2007, 2735.
- [76] J. Bąkowicz, J. Skarzewski, I. Turowska-Tyrk, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 4332.
- [77] B.O. Patrick, J.R. Scheffer, C. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 3775.
- [78] J.H. Kim, S.M. Hubig, S.V. Lindeman, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 87.
- [79] J.H. Kim, S.V. Lindeman, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4951.
- [80] I. Turowska-Tyrk, *Chem. Phys.*, 2003, **288**, 241.
- [81] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, C. Giacovazzo (Red.), Oxford University Press, Oxford, 2011.
- [82] S.-L. Zheng, M. Messerschmidt, P. Coppens, *Acta Cryst.*, 2007, **B63**, 644.
- [83] S.-L. Zheng, O. Pham, C.M.L. Vande Velde, M. Gemicky, P. Coppens, *Chem. Commun.*, 2008, 2538.
- [84] S.-L. Zheng, C.M.L. Vande Velde, M. Messerschmidt, A. Volkov, M. Gemicky, P. Coppens, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 706.
- [85] E. Cheung, T. Kang, M.R. Netherton, J.R. Scheffer, J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11753.
- [86] A. Natarajan, K. Wang, V. Ramamurthy, J.R. Scheffer, B.O. Patrick, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1443.
- [87] A. Natarajan, J.T. Mague, V. Ramamurthy, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 2348.
- [88] A. Natarajan, C.K. Tsai, S.I. Khan, P. McCarren, K.N. Houk, M.A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9846.
- [89] E. Cheung, K. Rademacher, J.R. Scheffer, J. Trotter, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 8733.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 lutego 2014