离散型框架模板诱导的[2+2]光化学反应

甘明明², 张伟², 霍现宽^{1*}, 韩英锋^{2*}

1. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州 450001

2. 合成与天然功能分子教育部重点实验室, 西北大学化学与材料科学学院, 西安 710069

*通讯作者, E-mail: xkhuo@126.com; yfhan@nwnu.edu.cn

收稿日期: 2017-02-15; 接受日期: 2017-03-06; 网络版发表日期: 2017-05-24

国家自然科学基金(编号: 21371036, 21001029)资助项目

摘要 利用[2+2]光化学反应合成环丁烷及其衍生物具有重要的意义, 但实现其高效光化学转化比较困难. 近年来的研究表明, 该类反应在固相中, 尤其是在晶态条件下, 靠模板分子的帮助会显著提高效率. 本文主要归纳和总结了离散型框架模板诱导[2+2]光化学反应的研究进展, 并对其研究前景进行了展望.

关键词 光化学, [2+2]环加成, 单晶到单晶转化

1 引言

环加成反应在有机合成中扮演着重要的角色, 许多环状分子以及多环状分子的合成都可以通过环加成反应来实现. 其中[2+2]光化学环加成反应是通过一对烯烃分子来完成的, 在紫外或可见光照射下, 烯烃分子分别断开形成新的单键, 然后相互连接形成一个四元环体系(图1)^[1]. 利用[2+2]光化学环加成反应构筑环丁烷衍生物是近年来的研究热点之一.

[2+2]光化学反应看似简单, 但要实现高效的光化学转化则相对较难. 为了实现[2+2]光化学反应, 则需要将两个含烯烃分子组织成对于光化学反应适宜的空间排列形式. 在液相中, 由于溶剂效应、熵效应及其他竞争反应如烯烃异构化等影响, 使[2+2]光化学反应变得复杂, 很难得到单一的目标产物. 通过不断地探索与努力, 研究者发现该类反应在固相中会变得极

为高效, 主要是由于分子的排列在固相中会变得紧密而有序, 分子运动变慢, 有利于光化学反应的进行. 在某些反应中, 使用同样的底物进行实验, 在溶液和固相条件下会得到不同的光化学反应产物. 光化学反应的优势在于仅需要特定波长的光源即可, 有些反应甚至可以利用太阳光来完成, 符合绿色化学的理念.

20世纪60~70年代, Schmidt^[2]在深入研究肉桂酸及其衍生物的固相光二聚反应的基础上, 提出了著名的拓扑光化学反应(topochemical reaction, 又称局部化学反应), 即在固相中, 分子或原子会以运动的最小量发生反应. 影响该类反应的主要因素有晶体结构、分子间距及分子相对位置等. 根据Schmidt规则, 在晶态条件下, 实现光化学反应的主要前提有两个: (1) 两个烯烃底物分子应采取合适的空间形式, 以平行取向最佳; (2) 两个烯烃之间的距离一般应小于4.2 Å.

引用格式: 甘明明, 张伟, 霍现宽, 韩英锋. 离散型框架模板诱导的[2+2]光化学反应. 中国科学: 化学, 2017, 47: 705-712

Gan MM, Zhang W, Huo XK, Han YF. Template-directed photochemical [2+2]cycloaddition within discrete assemblies. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 705-712, doi: 10.1360/N032017-00025

图1 [2+2]光化学反应示意图^[1]

近年来, 各国科学家发现利用超分子模板氢键^[3,4]、配位键^[5,6]、卤键^[7]等可以将含有烯烃基团的功能分子组织成对光化学反应有利的空间形式, 进而有效实现在固相中的[2+2]光化学反应. 例如, MacGillivray等^[8]利用间苯二酚或其衍生物与两端为吡啶基的烯烃底物分子共结晶, 两个间苯二酚和两个带吡啶基团的烯烃分子如1,2-二(4-吡啶基)乙烯(bpe)通过O—H…N氢键相互作用形成四组分的超分子组装体. 由于氢键的模板作用, 在紫外光作用下, 两个烯烃分子以100%的产率转化成环丁烷衍生物. 在近期相关综述中也介绍了各类光化学反应, 报道了一系列结构新颖、类型多样的化合物^[9-13]. MacGillivray等^[14,15]在其综述中详细阐述了氢键、卤键作为模板控制的[2+2]光化学反应进展. Vittal等^[16-22]研究了固相中三维金属-有机框架的[2+2]光化学反应. 郎建平等^[23-27]在利用三维金属-有机框架控制的光化学反应方面做出了非常出色的工作. 他们在研究简单分子光化学反应的基础上, 成功拓展至含有多个烯烃基团的复杂体系^[28-31], 进而利用金属-有机框架作为模板合成了顺式梯烃分子衍生物, Vittal等^[32,33]也同样进行过相关梯形衍生物的研究工作. 童明良等^[34]研究了晶态下一维配位聚合物中[2+2]光化学反应. 高松等^[35]研究发现, 配合物的磁性在配体发生[2+2]光化学反应前后会发生很大的变化.

金属离子由于其配位方式的多样化, 也被用来作为模板来研究[2+2]光化学反应. 在该领域, 研究主要集中在利用金属离子与含有烯烃的有机功能分子结合形成具有特定空间结构的配位聚合物, 利用光化学反应探索该类化合物在固相中的后修饰反应. 近年来, 一类离散型有机金属框架体系被发现也可作为光化学反应的模板分子, 而且该类体系易溶于一般溶剂, 为研究液相中的光化学反应提供了可能. 因篇幅所限, 本文主要针对近10年来科学家利用有机金属框架模板诱导的[2+2]光化学反应进行归纳和总结.

2 模板控制的[2+2]光化学反应

2.1 基于金属Ir、Rh大环框架控制的[2+2]光化学反应

2008年, 金国新等^[36]利用草酸桥连的双核金属化合物作为分子模板实现了分子内的[2+2]光化学. 如图2所示, 利用草酸桥连的双核金属化合物与1,2-二(4-吡啶基)乙烯(4,4'-bpe)反应, 制备出化合物**1a**、**1b** [$\text{Cp}^*\text{M}_2(\mu\text{-bpe})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2$](OTf)₄ (**1a**: M=Ir; **1b**: M=Rh). 研究表明, 当把化合物**1a**的晶体置于365 nm的高压汞灯光源下25 h后, 尽管晶体的外貌、形状和颜色基本上没有变化, 但是X射线单晶结构分析证实该晶体已经转化为新的化合物**2a**, 两个烯烃分子通过光化学反应生成了一个环丁烷衍生物4,4'-tpcb (4,4'-tpcb=*trans*-tetrakis(4-pyridyl)-cyclobutane).

如图3所示, 化合物**1a**的单晶结果表明, 其主体结构是一个矩形大环, 尺寸大小为5.558 Å×13.251 Å. 两个桥连bpe上的双键相距3.23 Å, 远短于Ir(1)××Ir(2)之间的距离. 化合物的空间构型符合Schmidt提出的[2+2]光化学关环反应的规律. 化合物**2a**的晶体结构证明了新的C—C键的形成, 两个bpe分子的双键通过[2+2]光化学反应生成了一个四元环.

研究表明, 中心金属离子会影响光化学反应的效率. 当把化合物**1b**的固体粉末置于365 nm的紫外灯光源下光照50 h后, 大约95%的化合物**1b**可以转化为化合

图2 化合物**1a**、**1b**的合成及光化学反应示意图^[36]

图 3 化合物1a、2a的阳离子部分单晶结构图^[36]

物2b. 更值得关注的是, 该类体系的光化学反应在溶液体系中同样保持着高效的特性. 当把含有化合物1a或1b的甲醇溶液置于365 nm的紫外光源下15 h后, 光化学反应同样可以完成, 且光化学反应选择性与其固相反应中完全一致.

2010年, 金国新等^[37]利用不对称的草酰胺的衍生物取代草酸根作为桥连配体, 同样可以作为模板发生使两个bpe分子的双键发生[2+2]加成反应(图4). 在化合物3a、3b和4a、4b中, 由于模板分子的不对称, 使得化合物在进行[2+2]光化学环加成反应生成两个构象不同的混合产物, 但反应的转化率可以达到100%.

当把化合物3a固体粉末置于365 nm的紫外光源下30 h后, 反应的转化率达到100%. 在该过程中, 4,4'-bpe的环加成给出互为异构体的两种产物 $rcft$ -tpcb(5a) ($rcft$ -tpcb= $rcft$ -tetrakis(4-pyridyl)cyclobutane)和 tct -

tpcb(5a') ($rtct$ -tpcb= $rtct$ -tetrakis(4-pyridyl)cyclobutane), 二者的比例为64.5:35.5. 同样条件下, 化合物3b的固体在光照30 h后以100%的转化率得到两种异构体 $rcft$ -tpcb(5b)、 $rtct$ -tpcb(5b')的比例为75.2:24.8. 与此相对的是, 金属铑的体系光化学反应效率较低. 即使紫外光源照射固体粉末4a约260 h后, 反应的转化率才能达到41.7%, $rcft$ -tpcb(6a)和 $rtct$ -tpcb(6a')的产率分别为29.2%和12.5%. 化合物4b光照后的产物 $rcft$ -tpcb(6b)和 $rtct$ -tpcb(6b')的产率分别为25.6%和10.3%.

如图5所示, 化合物7a的晶体结构可以看出, 两个双键为交叉构像并且其扭转角为89°, 双键中心之间的距离为3.75 Å. 新化学键的生成, 亦可通过测定其单晶结构得到证明.

2011年, 金国新课题组^[38]成功拓展了将反丁烯二酸作为模板的[2+2]光化学反应. 首先将[Cp*IrCl₂]₂与4,4'-bpe反应, 然后再与反丁烯二酸反应形成一个四核的化合物8. 反应得到的黄色晶体在可见光或紫外光的照射下发生[2+2]光化学反应生成化合物9(图6), 该反应可在48 h内完成.

2,2'-联苯并咪唑取代草酸作为边臂时同样可以作为模板来实现4,4'-bpe的光化学反应(图7)^[39]. 在当金属Ir框架作为模板时, 光化学反应的速率明显加快, 如化合物10a, 在紫外光作用下得到11a, 即使固相中的单晶到单晶转化亦可在1 h内完成. 而在同样条件下, 当金属中心为Rh时, 如化合物10b, 固相中的光化学反应需要10 h以上才能得到化合物11b.

2.2 基于金属Re大环框架控制的[2+2]光化学反应

2012年, Lu等^[40]报道了以铼为金属中心的中性大

图 4 化合物3a、3b和4a、4b的光化学反应示意图^[37]

图5 (a) 7a的阳离子部分分子结构图; (b) 7a的两个双键的扭转角为 89° ^[37] (网络版彩图)

图6 化合物8的光化学反应示意图^[38]

图7 化合物10a、10b的光化学反应示意图^[39]

环化合物 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}) (\text{bpe})]_2$ (**12a**, $\text{L}=2,2'$ -biimidazolate (biim); **12b**, $\text{L}=2,2'$ -bis-benzimidazolate (bbim); **12c**,

$\text{L}=2,2'$ -bis(4,5-dimethylimidazolate) (bdmim)) (图8). 在高压汞灯以波长为365 nm的光源照射下, 化合物**10a**和**10b**可以实现单晶到单晶的转换, 生成相应的光化学产物 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L})_2(4,4'\text{-tpcb})]$ (**13a**, $\text{L}=\text{biim}$; **13b**, $\text{L}=2,2'\text{-bbim}$). 但是依照相同的反应条件, 化合物**13c**并不发生光化学反应. Lu等^[40]认为是由于甲基的存在影响了光化学反应进行.

2.3 基于Ag模板控制的[2+2]光化学反应

研究表明, $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 相互作用同样可以作为模板实现[2+2]光化学反应, 这方面的例子已有较多文献报道. 在该类体系中, 由于 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 的相互作用可以使两个互相平行的双键之间的距离拉近, 从而满足两个烯烃分子之间发生[2+2]光化学反应的要求.

2010年, Biradha等^[41]研究了利用银作为模板的[2+2]反应. 他们利用4-吡啶基丙烯酸**14a**, 4-吡啶基丙烯酸酰胺**14b**或4-吡啶基丙烯酸甲酯**14c**作为配体, 与 AgNO_3 反应生成3个结构相似的化合物**15a**、**15b**、**15c** (图9). 硝酸根与银离子的相互作用进一步增加了该体系的稳定性. 在波长为365 nm的光源照射下, 化合物**14b**可以实现晶体到晶体的结构转化生成化合物**15b**. 同样条件下, 化合物**14a**和**14c**也可发生[2+2]光化学反应生成**15a**和**15c**.

MacGillivray等^[42]以银离子作为模板与带有末端烯烃的4-乙烯基吡啶作为配体自组装形成化合物**16** (图10). 研究发现, 阴离子会影响光反应的效率. 当阴离子为 ClO_4^- 或 CF_3CO_2^- 时, 光化学反应可以进行, 而当阴离子为 NO_3^- 时, [2+2]反应不能发生.

2013年, MacGillivray等^[43]研究发现, AgClO_3 与 $\text{trans-1-(4-Cl-3-pyridyl)-2-(phenyl)ethylene}$ (Cl-pyr-pe) 反应得到化合物 $\text{Ag}_2(\text{Cl-pyr-pe})_4(\text{ClO}_3)_2$ (**18**). 该化合物

图8 化合物12a、12b、12c到13a、13b、13c的反应示意图^[40]

图9 化合物14a~14c的结构示意图^[41]

图10 化合物16的[2+2]光化学反应^[42]

在光照下通过[2+2]光化学反应生成一维聚合物 $\text{Ag}_2(\text{Cl-pyr-pe})_2(\text{Cl-pyr-p-cb})(\text{ClO}_3)_2$ (**19**) ($\text{Cl-pyr-p-cb} = rctt$ -1,3-bis(4-Cl-3-pyridyl)-2,4-bis(phenyl)-cyclobutane).

Vittal等^[44]利用 $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-Ph}_2\text{P}$ 、4-苯乙烯基吡啶与银盐反应得到化合物**20** (图11). 膦配体的存在可以有助于 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 之间的作用增强, 有利于光化学反应生成化合物**21**.

2.4 金属卡宾框架模板控制的[2+2]光化学反应

考虑到金属-卡宾键可以将两个烯烃基团限定在一个合适的距离范围内(0.42 nm), 为[2+2]光化学反应提供了先决条件. Hahn等^[45]利用从含有烯烃基团的双

咪唑盐出发, 利用金属-卡宾键的形成制备出环状金属卡宾框架体系(图12). 在溶液中, 银卡宾框架化合物 $\text{Ag}_2(\text{22})_2(\text{PF}_6)_2$ 及 $\text{Ag}_2(\text{23})_2(\text{PF}_6)_2$ 在紫外光(365 nm)作用下以100%的转化率制备出具有环丁烷结构的金属卡宾框架 $\text{Ag}_2(\text{24})(\text{PF}_6)_2$ 及 $\text{Ag}_2(\text{25})(\text{PF}_6)_2$, 反应可以在30 min完成.

在研究固体光化学反应的过程中发现, 银卡宾键会发生断裂. 为了克服这个问题, 研究者通过金属交换反应制备出相应的金卡宾框架化合物 $\text{Au}_2(\text{22})_2(\text{PF}_6)_2$ 及 $\text{Au}_2(\text{23})_2(\text{PF}_6)_2$. 在液相中的光化学反应与银卡宾框架类似, [2+2]光化学反应均可在30 min内完成. 当化合物 $\text{Au}_2(\text{22})_2(\text{PF}_6)_2$ 的单晶或粉末置于紫外光源(365 nm)下, 12 h后反应的转化率可以达到99%以上, 产物 $\text{Au}_2(\text{24})(\text{PF}_6)_2$ 与其液相反应得到的产物一致. 但在同样条件下, 化合物 $\text{Au}_2(\text{23})_2(\text{PF}_6)_2$ 在固相中的转化率在光照72 h后仅为25%.

图11 化合物20的光化学反应示意图^[44]

图12 金属卡宾框架化合物的制备及其反应^[45]

图 13 (a, b) 化合物 $\text{Au}_2(\mathbf{22})_2(\text{PF}_6)_2$ 的阳离子部分分子结构图; (c, d) 化合物 $\text{Au}_2(\mathbf{23})_2(\text{PF}_6)_2$ 的阳离子部分分子结构图^[45]

化合物的单晶结构表明, 当R基团为乙基时, 两个双键基本处于平行的位置(图13(a, b)); 当R基团为丁基时, 两个双键则以交叉构象排列(图13(c, d)). 这可以较好地解释为何二者在液相中的反应速率基本相同, 但是在固相中的反应则差别很大. 在液相中, 化合物的框架结构可以较易旋转以达到符合[2+2]光化学反应的要求, 但在固相中, 框架的运动则变得困难. 在固相中, 化合物 $\text{Au}_2(\mathbf{22})_2(\text{PF}_6)_2$ 中双键处于平行构象有利于实现[2+2]光化学反应, 但固相中双键以交叉形式排列的化合物 $\text{Au}_2(\mathbf{23})_2(\text{PF}_6)_2$ 的光化学反应则相对难以进行.

值得一提的是, 当金属中心为银时, 可以利用加入氯代物的方法实现金属-碳键的断裂, 进而去除中心离子, 得到含有环丁烷衍生物 $\text{H}_4\text{-(24)}(\text{PF}_6)_4$ 和 $\text{H}_4\text{-(25)}(\text{PF}_6)_4$. 由此能够发展出一条多核咪唑类衍生物的高效制备途径. 在此基础上, 韩英锋等^[46]发现该策略可以应用于基于苯并咪唑类配体金属卡宾框架化合物的[2+2]光化学反应(图14).

在此基础上, Hahn等^[47]进一步将功能化基团引入到配体的两端, 利用金属-碳键的形成和金属-卡宾框架的构筑成功将两端的香豆素基团限定在合适的空间范围内, 利用[2+2]光化学反应实现了以含香豆素支链的卡宾超分子体系的修饰, 制备出系列新型框架体系(图15). 利用光波长的调节, 该类框架的转化可以实现高效可逆.

韩英锋等^[48]进一步将官能化体系拓展至肉桂酸酯基团. 利用金属卡宾模板控制的肉桂酸酯[2+2]光化学反应构筑出一系列多核金属卡宾环状化合物. 在此基础上, 实现了多核环状咪唑盐衍生物的高效制备. 制

图 14 基于苯并咪唑类配体金属卡宾框架化合物的光化学反应^[46]

图 15 金属卡宾模板控制的香豆素光化学反应示意图^[47]

备出的环苯咪唑盐化合物可以应用于碘离子的高效选择性识别, 亦有望应用于葡萄糖的选择性识别.

3 总结与展望

模板诱导的[2+2]光化学反应在制备环丁烷及其衍生物方面已经展示出其独特优势. 需要指出的是: (1) 在固态或晶态下实现光化学反应固然符合绿色化学的要求, 但制备适合光反应的体系过程中仍需要特定条件及有机溶剂; 能发生光化学反应的体系需要符合特定的空间结构, 有些体系因为单晶难以培养或得到的单晶质量数据差等因素, 极大地限制了该领域的发展. (2) 目前研究主要集中在简单的烯烃底物分子, 如4,4'-bpe, 多烯烃的底物分子涉及相对较少. (3) 最近的研究结果表明, Schmidt规则有待于进一步完善. 以4,4'-bpe为例, 在一些模板作用下, 两个烯烃

基团的距离在0.42 nm以内且相互平行, 但光化学反应却不能进行; 与之相反的是, 有些体系中, 烯烃分子之间的距离大于0.42 nm, 却可以发生光化学反应. 因此, 该类体系的反应机理需要更进一步的研究与探讨.

相对于有机小分子及金属-有机框架(配位聚合物)模板而言, 离散性框架模板诱导的光化学反应研究才刚起步, 有待于进一步深入研究. 但该类体系已经初步展示出其优越性, 离散性框架模板诱导的光化学反应不但可以在固态或晶态下完成, 而且由于其良好的溶解性可以实现溶液中的高效转化. 金属卡宾框架模板诱导的多功能位点的光化学反应可以为制备具有特定结构的二维、三维功能体系提供思路.

参考文献

- Lahav M, Schmidt GMJ. *J Chem Soc B*, 1967, 239
- Schmidt GMJ. *Pure Appl Chem*, 1971, 27: 647-678
- Elacqua E, Friščić T, MacGillivray LR. *Isr J Chem*, 2012, 52: 53-59
- Ghorai S, Sumrak JC, Hutchins KM, Bučar DK, Tivanski AV, MacGillivray LR. *Chem Sci*, 2013, 4: 4304-4308
- Nagarathinam M, Vittal JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4337-4341
- Hazra A, Bonakala S, Bejagam KK, Balasubramanian S, Maji TK. *Chem Eur J*, 2016, 22: 7792-7799
- Caronna T, Liantonio R, Logothetis TA, Metrangolo P, Pilati T, Resnati G. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4500-4501
- MacGillivray LR, Reid JL, Ripmeester JA. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7817-7818
- Biradha K, Santra R. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 950-967
- Medishetty R, Park IH, Lee SS, Vittal JJ. *Chem Commun*, 2016, 52: 3989-4001
- Poplata S, Tröster A, Zou YQ, Bach T. *Chem Rev*, 2016, 116: 9748-9815
- Ramamurthy V, Sivaguru J. *Chem Rev*, 2016, 116: 9914-9993
- Wang W, Wang YX, Yang HB. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2656-2693
- Elacqua E, Sinnwell MA, Loren BP, Jurgens PT, Groeneman RH, Reinheimer EW, MacGillivray LR. *ChemPlusChem*, 2016, 81: 893-898
- MacGillivray LR, Papaefstathiou GS, Friščić T, Hamilton TD, Bučar DK, Chu Q, Varshney DB, Georgiev IG. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 280-291
- Park IH, Chanthapally A, Zhang Z, Lee SS, Zaworotko MJ, Vittal JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 414-419
- Park IH, Mulijanto CE, Lee HH, Kang Y, Lee E, Chanthapally A, Lee SS, Vittal JJ. *Cryst Growth Des*, 2016, 16: 2504-2508
- Park IH, Chanthapally A, Lee HH, Quah HS, Lee SS, Vittal JJ. *Chem Commun*, 2014, 50: 3665-3667
- Mir MH, Koh LL, Tan GK, Vittal JJ. *Angew Chem*, 2010, 122: 400-403
- Park IH, Medishetty R, Lee HH, Mulijanto CE, Quah HS, Lee SS, Vittal JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7313-7317
- Kole GK, Peedikakkal AMP, Toh BMF, Vittal JJ. *Chem Eur J*, 2013, 19: 3962-3968
- Medishetty R, Koh LL, Kole GK, Vittal JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10949-10952
- Liu D, Ren ZG, Li HX, Chen Y, Wang J, Zhang Y, Lang JP. *CrystEngComm*, 2010, 12: 1912-1919
- Hu FL, Wang HF, Guo D, Zhang H, Lang JP, Beves JE. *Chem Commun*, 2016, 52: 7990-7993
- Liu D, Lang JP, Abrahams BF. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11042-11045
- Liu D, Ren ZG, Li HX, Lang JP, Li NY, Abrahams BF. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4767-4770
- Dai M, Su XR, Wang X, Wu B, Ren ZG, Zhou X, Lang JP. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 240-248
- Liu D, Li NY, Lang JP. *Dalton Trans*, 2011, 40: 2170-2172
- Liu D, Lang JP. *CrystEngComm*, 2014, 16: 76-81
- Liu D, Wang HF, Abrahams BF, Lang JP. *Chem Commun*, 2014, 50: 3173-3175

- 31 Liu D, Chang YJ, Lang JP. *CrystEngComm*, 2011, 13: 1851–1857
- 32 Peedikakkal AMP, Vittal JJ. *Inorg Chem*, 2010, 49: 10–12
- 33 Chanthapally A, Oh WT, Vittal JJ. *Chem Commun*, 2014, 50: 451–453
- 34 Ou YC, Liu WT, Li JY, Zhang GG, Wang J, Tong ML. *Chem Commun*, 2011, 47: 9384–9386
- 35 Chanthapally A, Kole GK, Qian K, Tan GK, Gao S, Vittal JJ. *Chem Eur J*, 2012, 18: 7869–7877
- 36 Han YF, Lin YJ, Jia WG, Wang GL, Jin GX. *Chem Commun*, 2008, 248: 1807–1809
- 37 Zhang WZ, Han YF, Lin YJ, Jin GX. *Organometallics*, 2010, 29: 2842–2849
- 38 Yu WB, Han YF, Lin YJ, Jin GX. *Chem Eur J*, 2011, 17: 1863–1871
- 39 Wu T, Weng LH, Jin GX. *Chem Commun*, 2012, 48: 4435–4437
- 40 Lu ZZ, Lee CC, Velayudham M, Lee LW, Wu JY, Kuo TS, Lu KL. *Chem Eur J*, 2012, 18: 15714–15721
- 41 Santra R, Biradha K. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 3315–3320
- 42 Georgiev IG, Bucar DK, MacGillivray LR. *Chem Commun*, 2010, 46: 4956–4958
- 43 Dutta S, Bučar DK, Elacqua E, MacGillivray LR. *Chem Commun*, 2013, 49: 1064–1066
- 44 Kole GK, Medishetty R, Koh LL, Vittal JJ. *Chem Commun*, 2013, 49: 6298–6300
- 45 Han YF, Jin GX, Hahn FE. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 9263–9266
- 46 Wang CX, Gao Y, Deng YX, Lin YJ, Han YF, Jin GX. *Organometallics*, 2015, 34: 5801–5806
- 47 Han YF, Jin GX, Daniliuc CG, Hahn FE. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4958–4962
- 48 Yan T, Sun LY, Deng YX, Han YF, Jin GX. *Chem Eur J*, 2015, 21: 17610–17613

Template-directed photochemical [2+2] cycloaddition within discrete assemblies

Ming-Ming Gan², Wei Zhang², Xian-Kuan Huo^{1*}, Ying-Feng Han^{2*}

¹ Zhengzhou Tobacco Research Institute of China National Tobacco Corporation, Zhengzhou 450001, China

² Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of the Ministry of Education, College of Chemistry Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China

*Corresponding authors (email: xkhuo@126.com; yfhan@nwnu.edu.cn)

Abstract: The photochemical induced [2+2]cycloaddition reaction is one of the most powerful means for the syntheses of cyclobutane derivatives. However the highly efficient conversion of this reaction is relatively difficult. Recent studies show that the efficiency of this reaction could be promoted by discrete assemblies in solid or crystal state. In this review, we summarized the recent progress of the assemblies-assisted photochemical [2+2]cycloaddition reactions and previewed its development prospect.

Keywords: photochemical reaction, [2+2]cycloaddition, single-crystal-to-single-crystal transformation

doi: [10.1360/N032017-00025](https://doi.org/10.1360/N032017-00025)