

М. М. Краюшкин

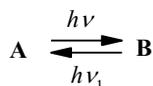
СИНТЕЗ ФОТОХРОМНЫХ ДИГЕТАРИЛЭТЕНОВ\*

(ОБЗОР)

В обзоре изложены основные методы синтеза дигетарилэтенев. Обсуждены подходы к получению фотохромных соединений, в которых в качестве этеновых фрагментов применяются как традиционные остатки перфторциклопентена, малеинового ангидрида и малеинимида, так и малоизученные фрагменты частично насыщенных или ароматических гетероциклов. Значительное внимание уделено данным рентгеноструктурного анализа открытых и циклизированных форм фотохромов.

**Ключевые слова:** диарилэтены, дигетарилэтены, дитиенилэтены, фотохромы, термически необратимые фотохромы, фотоциклизация, фотохромизм в кристаллической фазе, оптическая память, хранение информации.

Фотохромизм определяют как индуцированное светом обратимое превращение вещества **A** (фотохрома) в продукт **B**, отличающийся спектром поглощения (окраской) и внутренней энергией, окислительно-восстановительными потенциалами, показателями преломления, диэлектрическими постоянными и другими физико-химическими параметрами [1].



Фотохромные материалы находят широкое применение. Хрестоматийным примером их практического использования являются солнцезащитные очки. Фотохромы применяются также в актинометрах, дозиметрах, различных оптоэлектронных устройствах и т. д. [2]. В последнее время они рассматриваются как чрезвычайно перспективные системы для хранения информации. Естественно, свойства таких фотохромов должны удовлетворять множеству самых разнообразных требований, среди которых высокая скорость реагирования на действие излучения, "разнесенность" полос поглощения "открытой" (**A**) и "циклизованной" (**B**) форм, растворимость в органических растворителях при изготовлении пленок, способность к фотохромному превращению не только в растворе, но и в твердом состоянии, доступность и относительная дешевизна материала и т. п. Вместе с тем, существуют два основополагающих качества, обуславливающих возможность применения фотохромов как элементов оптической памяти.

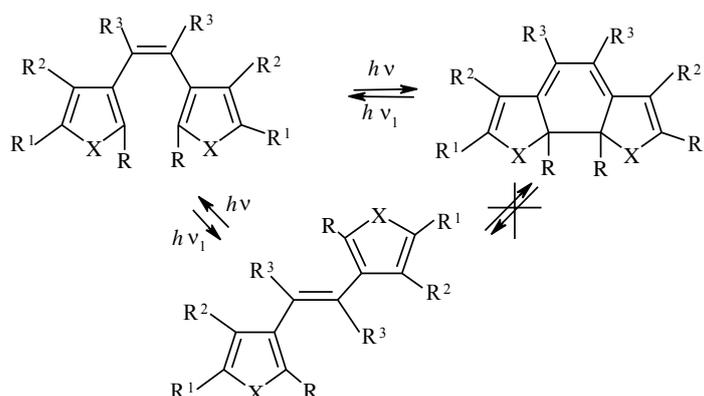
Первое из них характерно для многих материалов и устройств и определяется в англоязычной научной литературе как "fatigue resistance" – сопротивление усталости. Применительно к фотохромам "fatigue resistance"

\* К столетию со дня рождения проф. Я. Л. Гольдфарба.

определяется как количество циклов взаимопревращения форм **A** и **B** при облучении, соответствующее разложению 20% образца [3]. В дальнейшем для удобства вместо "fatigue resistance" воспользуемся термином "цикличность". Естественно, в реальных системах цикличность фотохромов должна составлять тысячи единиц. Вторым фундаментальным свойством, определяющим возможность применения и являющимся специфическим именно для фотохромов, является термическая необратимость фотопревращения. Подавляющее большинство фотохромов даже в отсутствие облучения переходит из одной формы в другую, теряя при этом записанную на них информацию, что до последнего времени являлось непреодолимым препятствием для применения фотохромов в качестве элементов памяти для оптоэлектронных устройств.

Перелом наступил в конце 80-х годов прошедшего столетия, когда японский профессор М. Ирие предложил в качестве термически необратимых фотохромов 1,2-дигетарилэтены [4]. Отправной точкой его исследований было изучение фотоциклизации стильбеноподобных ароматических и гетероароматических соединений в развитие работ Р. Келлога по фотоциклизации дифурил- и дитиенилэтенов (схема 1) [5].

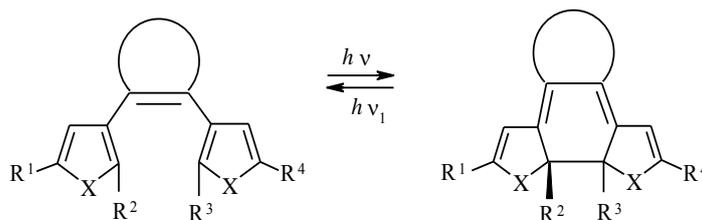
Схема 1



Если фенантреновые продукты фотоциклизации даже в темноте легко изомеризовались в исходные стильбены, то их циклизованные гетероаналоги оказались гораздо стабильнее даже при повышенных температурах. Теоретическое обоснование этого феномена предложено в работе [6].

Поскольку фотоциклизация стильбенов и дигетарилэтенов сопровождается *цис-транс*-изомеризацией, причем *транс*-изомеры не образуют циклизованную форму, следующим логичным шагом было закрепление *цис*-формы в циклических этеновых фрагментах, таких, как остатки перфторциклопентена, малеинового ангидрида и малеинимида (схема 2).

Схема 2



Впоследствии оказалось, что подобные фотохромы обладают не только термической необратимостью, но и высокой цикличностью, достигающей в ряде случаев до десяти тысяч циклов. Некоторые из диарилэтиленов проявляют фотохромную активность даже в кристаллической фазе. Добавим при этом, что дигетарилэтилены, такие, как дииндолилфурандионы, запатентованные как типичные фотохромы [7, 8], обладают обширным спектром биологической активности [9–11]. Уникальная совокупность этих свойств предопределила исключительный интерес к дигетарилэтенам за последнее десятилетие. Им посвящен целый ряд обзоров, последний из которых вышел в прошлом году [3, 6, 12–16]. В основном они фокусировались на физико-химических и оптических данных. В связи с этим мы сочли целесообразным систематизировать методы получения дитиенилэтиленов и кратко остановиться на специфике их строения. Поскольку часть результатов получена в лаборатории, которой проф. Я. Л. Гольдфарб отдал более полувека своей жизни, работы этого коллектива будут представлены немного подробнее.

## СИНТЕЗ ДИГЕТАРИЛЭТЕНОВ

### 1. 1,2-Дигетарилэтилены

Симметричные или несимметричные дигетарилэтилены, представленные ниже общей формулой, в которой  $R^1$  и  $R^2$  – остатки таких гетероциклов, как тиофен, фуран, пиррол, тиазол, бензотиофен и индол, получают, как правило, с помощью реакций сочетания, исходя из соответствующих ацетильных, цианометильных и т. п. соединений.

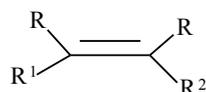
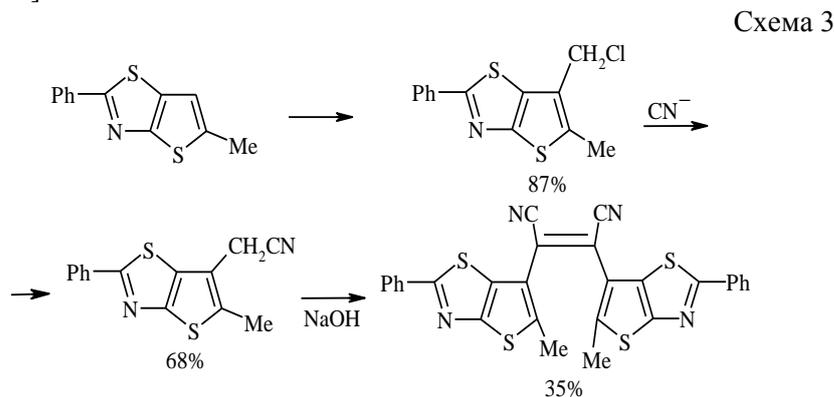


Схема 3 дает представление о наиболее типичном подходе к синтезу динитрильных фотохромов, являющихся исходными веществами для обширной гаммы фотохромных продуктов, но имеющих и самостоятельный интерес [17].



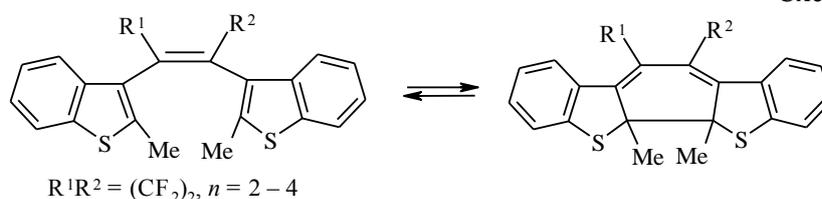
Суммарные выходы здесь невысоки, причем неожиданности могут подстерегать на любой стадии процесса. Если выход хлорметилзамещенного соединения по схеме 3 составляет около 90%, то соответствующее

производное селенофена по аналогичной схеме образуется с выходом лишь 25% [18]. Общим узким местом синтеза дицианидов указанного строения является конечная стадия – реакция сочетания в двухфазной системе  $\text{CCl}_4$ –водный раствор щелочи в присутствии катализатора межфазного переноса. Например, конечная стадия получения 1,2-дициано-1-(2-метилимидазо[1,2-*a*]пиридин-3-ил)-2-(2,3,5-триметил-3-тиенил)этена протекает с выходом 18% [19].

## 2. Дигетарилперфторциклопентены

Впервые семейство фотохромных продуктов, в которых бензотиофеновые циклы связаны с перфторциклопентами, было описано в работе [20] (схема 4).

Схема 4



Основным способом получения перфторциклопентеновых дигетарилэтинов, используемым в большинстве исследований, является взаимодействие литиевых производных тиофена с октафторциклопентеном (схемы 5 [21, 22] и 6 [23]). Таким образом формируют остов молекулы для дальнейшей функционализации.

Схема 5

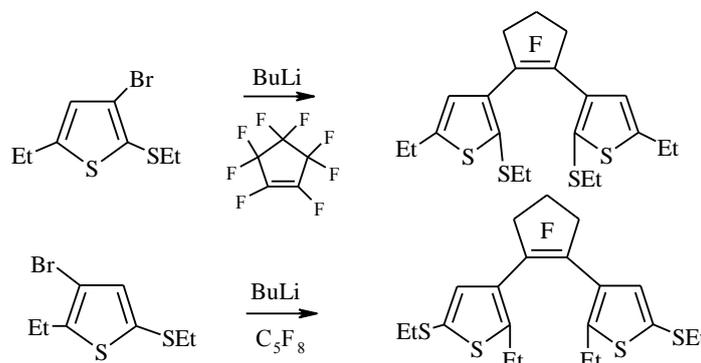
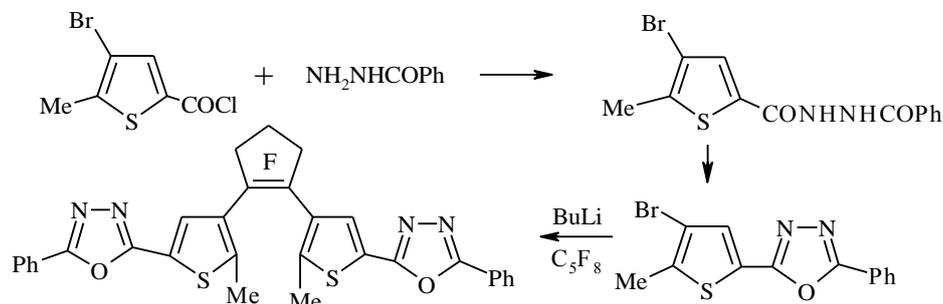


Схема 6



Аналогично образуются соединения, в которых вместо алкильных групп в положениях 2 и 2' тиенильных колец располагаются объемные гетероциклические остатки [24] (схемы 7 и 8).

Схема 7

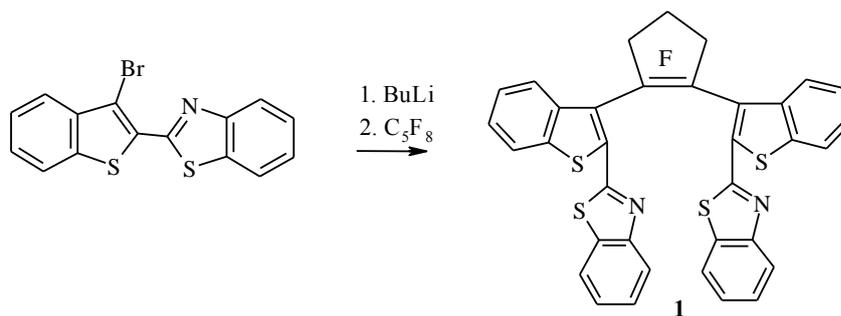
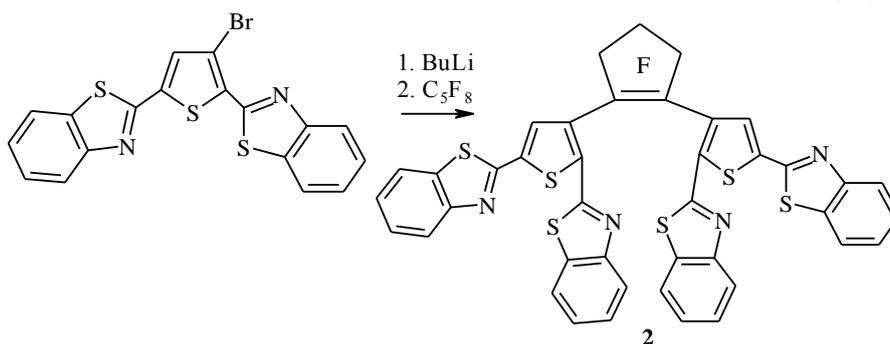


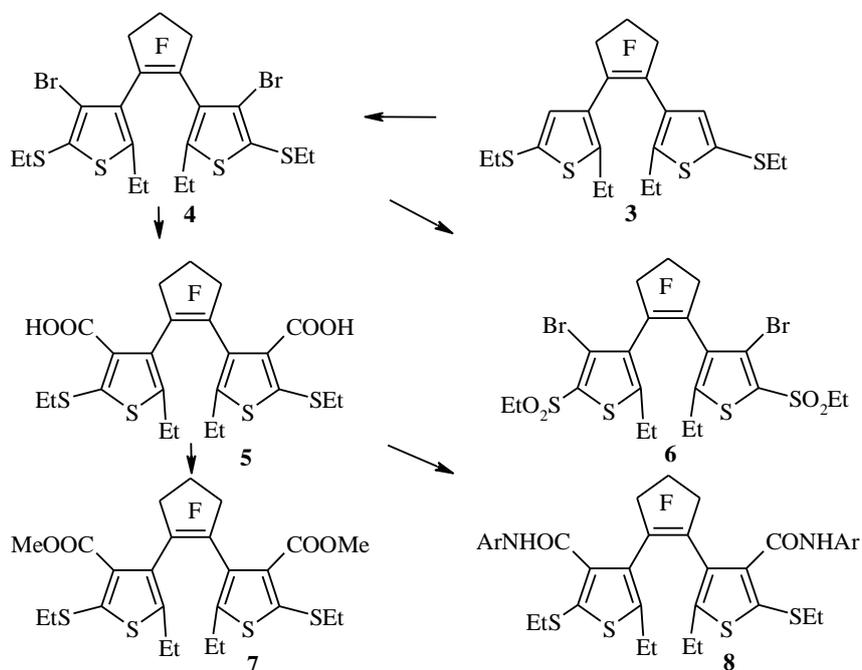
Схема 8



Оба продукта **1** и **2** обладают отчетливо выраженным фотохромизмом, что сняло вполне очевидные сомнения в возможности циклизации столь, казалось бы, стерически перегруженных молекул.

Разработаны [25] методы введения функциональных групп в положения 4 и 4' тиофеновых циклов симметричных фотохромов (схема 9).

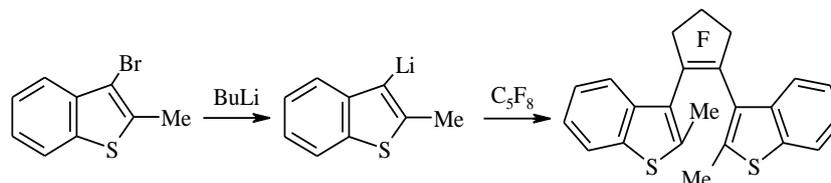
Схема 9



Продукты **3–8** являются удобными соединениями для последующего синтеза фотохромов с конденсированными гетероциклами. Заметим, однако, что реакционная способность атомов брома в соединении **4** в определенной степени ограничена, по-видимому, стерическими факторами: если литиевые, а затем и карбоксильные производные образуются с высокими выходами, то ввести формильные группы в положения 4 и 4' реакцией с ДМФА не удалось. Исходные соединения или продукты разложения фиксировались и при попытках получить соответствующие альдегиды другими методами.

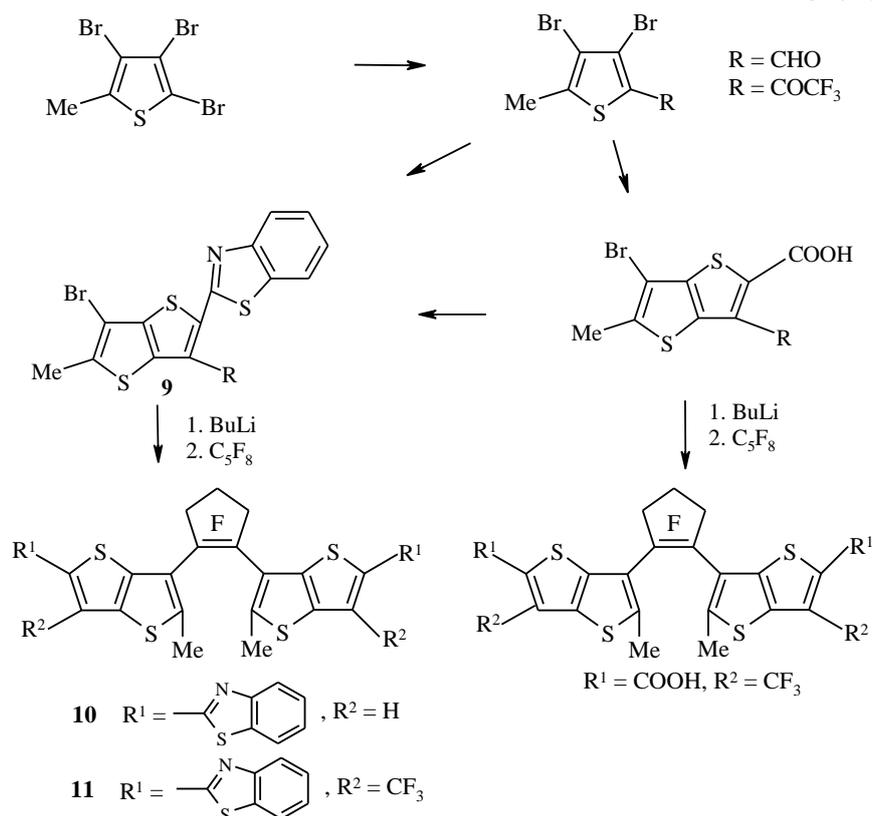
В синтезе фотохромов активно используются и конденсированные алкилтиофены (схема 10) [20]. В данном случае реакция протекает с высокой региоселективностью.

Схема 10

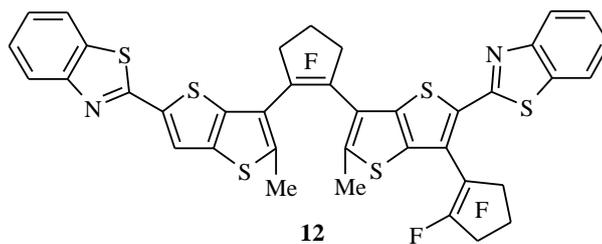


В работе [26] предложен синтез первых представителей перспективных фотохромов с тиенотиофеновыми фрагментами (схема 11).

Схема 11

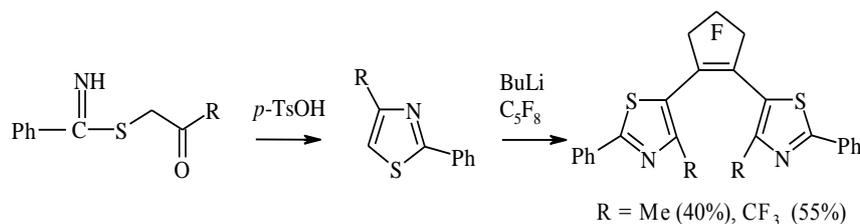


Авторы обращают внимание на возможность миграции лития при прямом металлизации молекулы бромида **9** или в образовавшемся фотохроме **10**, о чем свидетельствует появление в продуктах реакции соединения **12**.



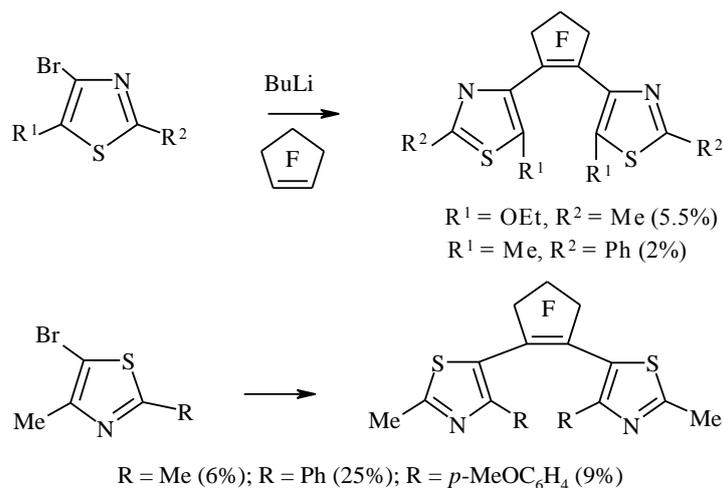
В реакцию с перфторциклопентеном с образованием фотохромов вступают не только литиевые производные тиофена. Описан [27] синтез двух бистиазолилэтенов (схема 12).

Схема 12



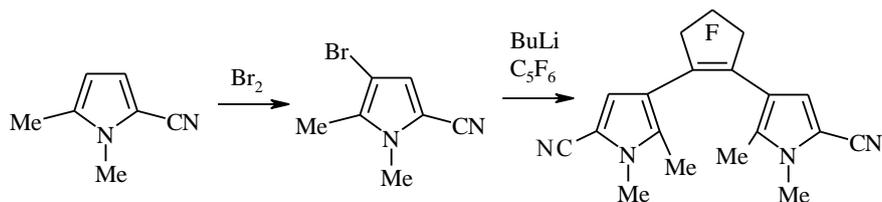
Получение изомерных фотохромов на основе тиазолов изображено на схеме 13 [28]. Суммарные выходы продуктов чрезвычайно низки и для четырех из пяти приведенных на схеме соединений не превышают 10%.

Схема 13



1,2-Дигетарилэтен с двумя пиррольными циклами был получен в результате последовательного взаимодействия соответствующего бромида с BuLi и C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> в ТГФ с выходом 11% (схема 14) [29].

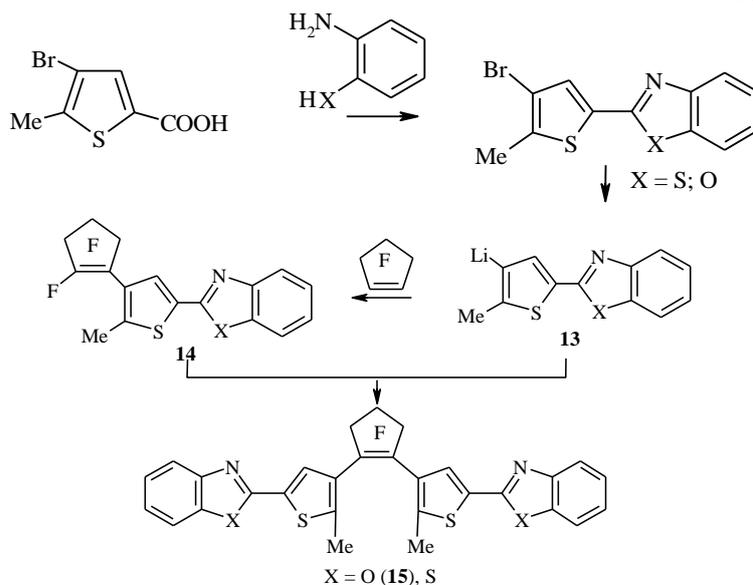
Схема 14



Заметим, что во всех случаях речь шла о замещенных гетероциклах с функциональными группами, выдерживающими наличие бутиллития или гетариллитиевых производных.

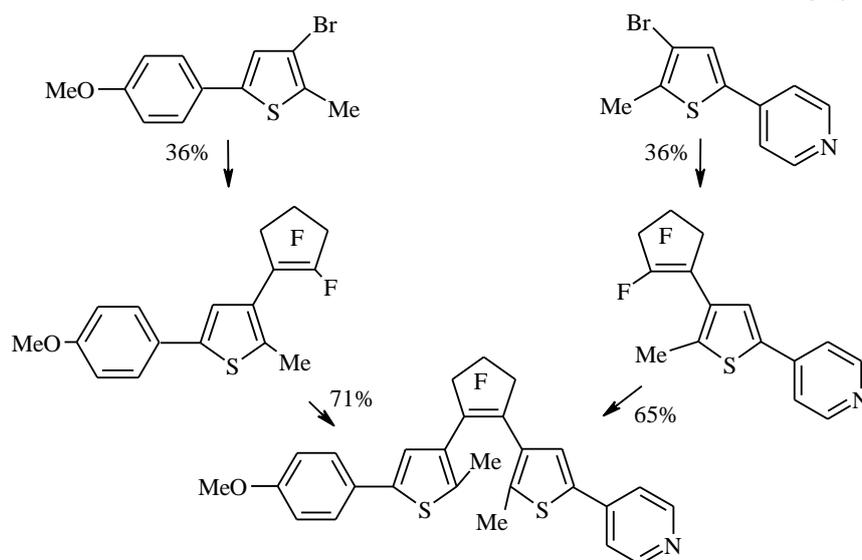
При эквимолярном соотношении реагентов велика вероятность образования продуктов замещения лишь одного из атомов фтора двойной связи циклена. Например, синтез целевого продукта **15** (схема 15) осуществлялся либо в одну стадию при двукратном избытке литиевого производного **13** относительно перфторциклопентена, либо в две – с предварительным выделением монофторида **14** [30].

Схема 15



Важно подчеркнуть, что продукты монозамещения могут быть выделены и вовлечены в дальнейшие превращения, приводящие к получению фотохромов несимметричного строения. Ниже приведен пример синтеза последних, выполненный в лаборатории Ж. Лена (схема 16) [31].

Схема 16



Характерными примерами также являются синтезы несимметричных соединений **16** (схема 17) [32] и **17**, причем перфторциклопентен связан с положением 2 одного тиофенового кольца и положением 3 другого (схема 18) [33].

Схема 17

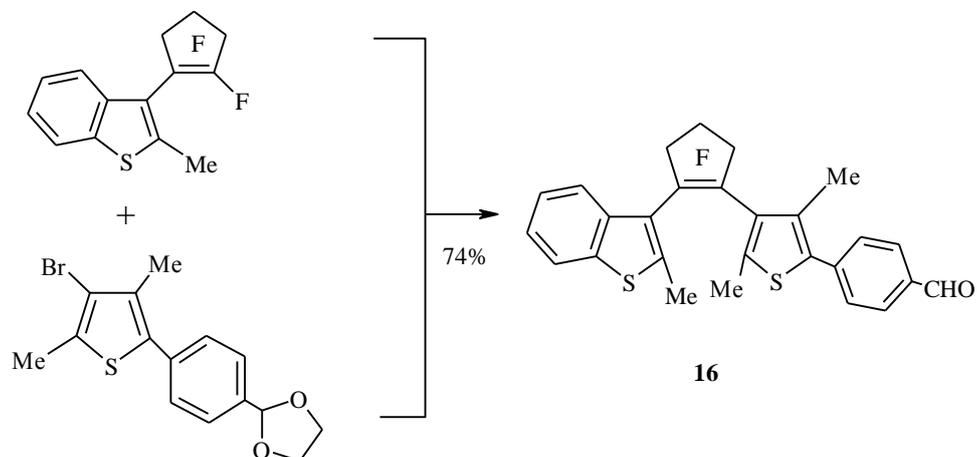
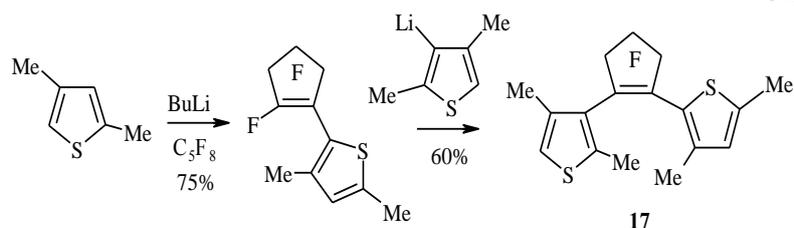
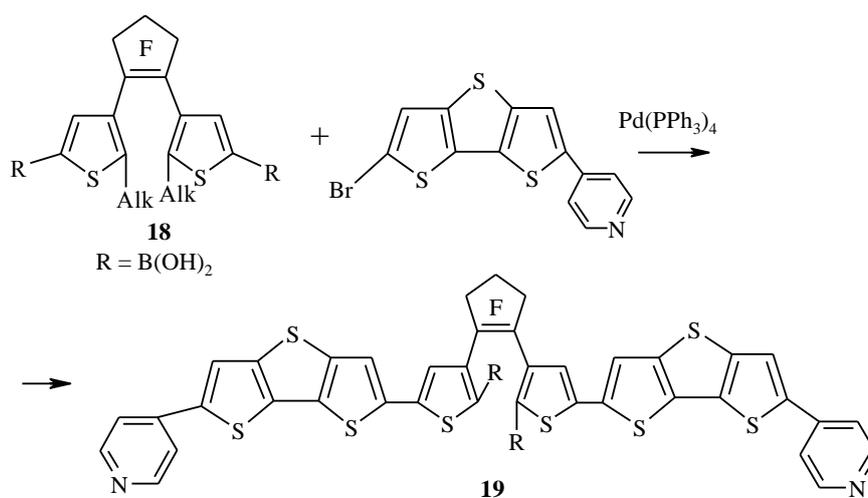


Схема 18



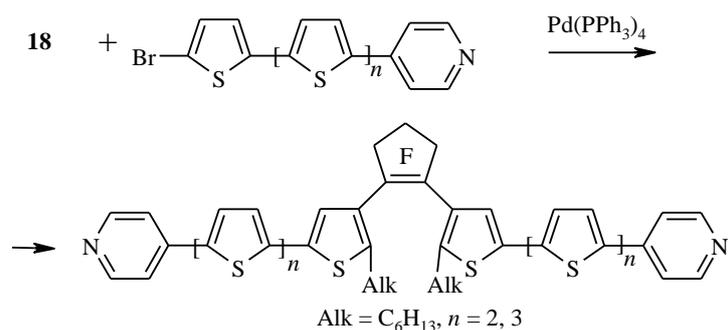
Получение дитиенилэтеннов сложного строения заключается в основном в функционализации предварительно полученных дитиенилэтеннов, как правило, исключительно простого строения. На схеме 19 приведен фрагмент синтеза (точнее было бы сказать "сборки") уникального фотохрома **19**, осуществленный Ж. Ленем и сотр. [34].

Схема 19



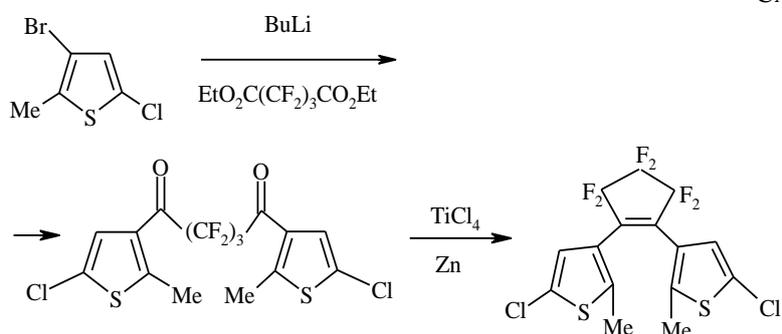
Дитиено[3,2-*b*; 2'3'-*d*]тиофеновая система, являющаяся узловым фрагментом продукта **19**, впервые синтезирована в лаборатории Я. Л. Гольдфарба [35]. Последовательное наращивание цепи в упомянутом дитиенилэтене **18** с помощью реакции Судзуки привело к созданию политиенильных фотохромов (схема 20). Схожие олигомерные продукты описаны также в статье [36]. Синтез и свойства проводящего полимера с фотохромным дигетарилэтиновым фрагментом в основной цепи представлены в работе [37].

Схема 20



В целом, по-видимому, можно говорить о доступности фотохромов на основе перфторциклопентена. Выходы последних на заключительной стадии процесса достигают почти 80%. Тем не менее, продолжается поиск новых подходов к фотохромам с гексафторциклопентеновым фрагментом. Так, недавно появилась публикация [38], описывающая довольно общий метод синтеза 1,2-диарилперфторциклопентенов, основанный на использовании в качестве исходного соединения диэтилового эфира гексафторглутаровой кислоты (схема 21). Авторы утверждают, что образование дитиенилкетона и циклизация в конечный продукт осуществляются с выходами соответственно 70 и 55%. По одной публикации затруднительно оценить преимущества метода, хотя одно из них несомненно – относительная доступность перфторглутаровой кислоты.

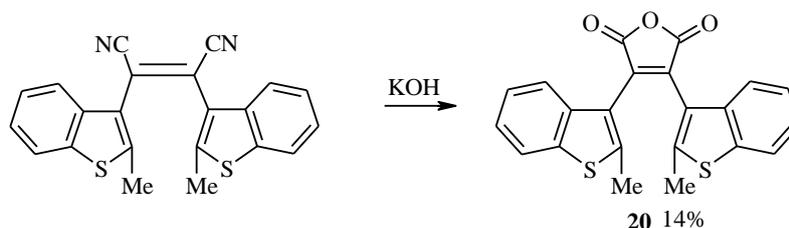
Схема 21



### 3. Диарилмалеиновые ангидриды

Синтез дитиенильных фотохромов с остатком малеинового ангидрида (фрагментом фуран-2,5-диона) в качестве этенового мостика является непростой задачей. Исходными соединениями для них служат упоминавшиеся в разделе 1 вицинальные динитрилы. При этом следует помнить, что малеиновый ангидрид дают лишь последние в *цис*-конформациях. Разделение *цис*- и *транс*-изомеров является дополнительной трудоемкой проблемой. Типичный синтез фотохромов на основе цианидов показан на схемах 22 [39] и 23 [4].

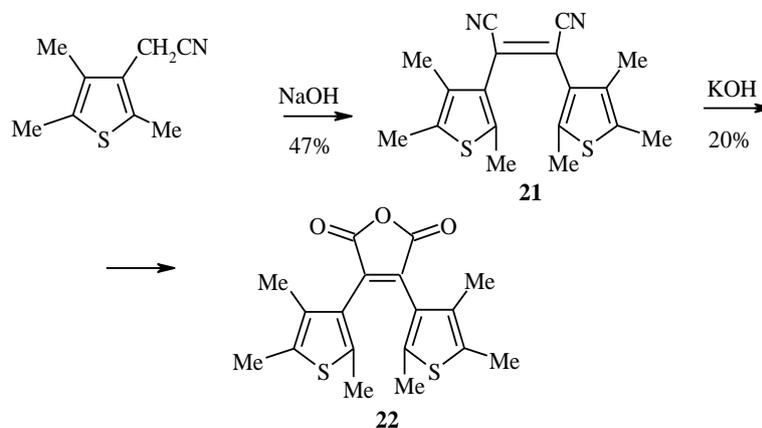
Схема 22



Циклизация в производное малеинового ангидрида **20** протекает с выходом всего лишь 14%. При этом не следует забывать, что суммарный выход исходного динитрида (схема 3) составлял около 25%, считая на 2-метилбензотиофен.

Полученный с выходом 47% 1,2-дициано-1,2-бис(2,4,5-триметилтиен-3-ил)этен (**21**) был гидролизован в щелочном растворе с образованием производного малеинового ангидрида **22** (20%).

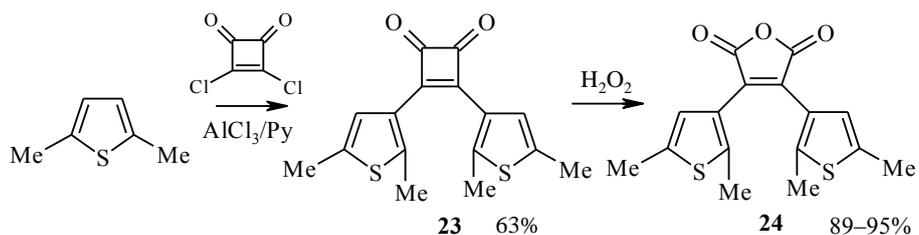
Схема 23



Суммарный выход целевого продукта **22**, считая на исходный триметилтиофен, составляет лишь около 4%. Подобные выходы характерны для всех примеров получения фотохромов на основе малеинового ангидрида, что делает чрезвычайно актуальным поиск более эффективных методов их создания.

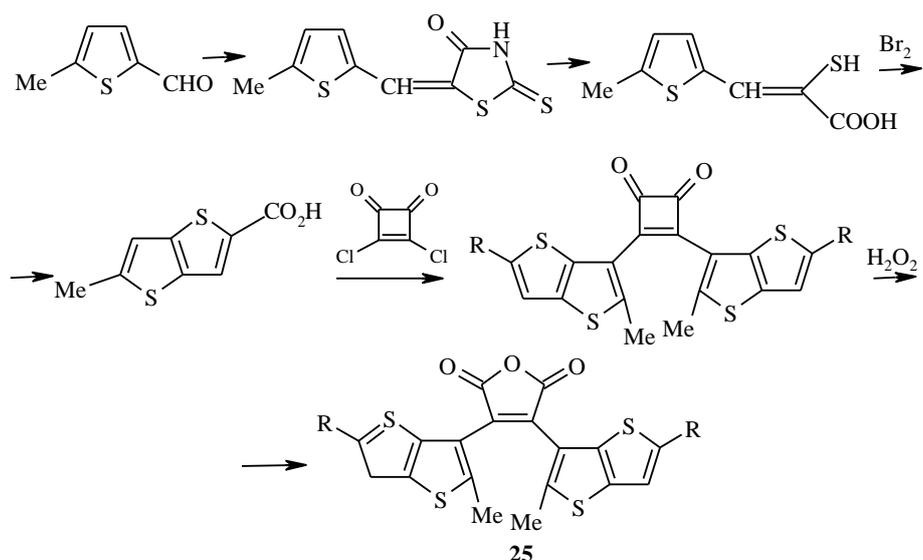
В работах [40, 41] предложен оригинальный способ синтеза фотохрома **24** (схема 24).

Схема 24



Первой стадией процесса является синтез 1,2-бис(2,5-диметилтиен-3-ил)циклобутен-3,4-диона (**23**) ацилированием 2,5-диметилтиофена 1,2-дихлорбутен-3,4-дионом в присутствии хлористого алюминия и пиридина [42]. Образующийся дикетон **23** окисляют по Байеру–Виллигеру 90% перекисью водорода в ацетонитриле (выход 95%) или 35% пероксидом водорода в  $\text{CH}_3\text{CN}$  с каталитическим количеством *n*-толуолсульфо кислоты (выход 89%). Метод носит общий характер, он с успехом был применен в синтезе фотохрома **25** с конденсированными тиено[3,2-*b*]тиофенильными фрагментами (схема 25) [43].

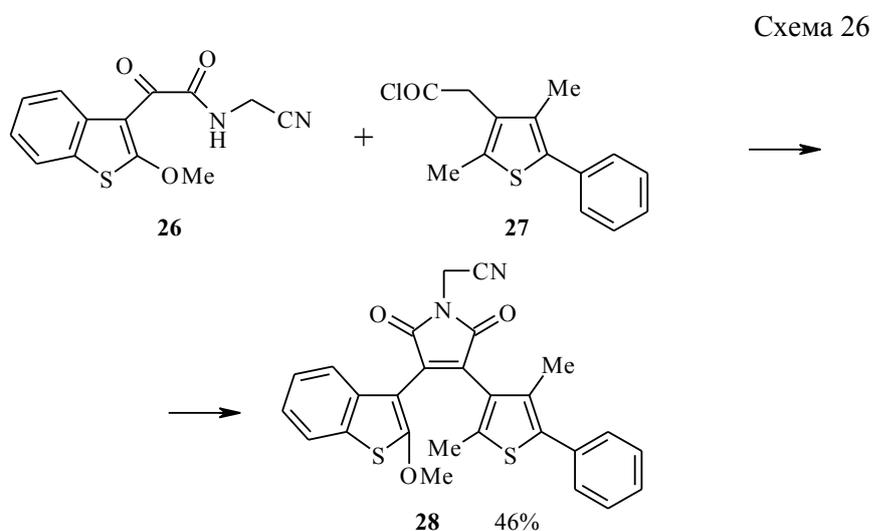
Схема 25



Поскольку хлорангидрид квадратной кислоты является продажным реактивом, можно говорить о том, что благодаря приведенному методу оказались относительно доступными фотохромы с фрагментом малеинового ангидрида в качестве этенового мостика. Легко предположить целесообразность дальнейшей функционализации последних, в частности синтеза на их основе малеинимидных фотохромов.

#### 4. Диарилмалеинимиды

Описанные в литературе синтезы фотохромов, в которых гетероциклы разделены малеинимидным кольцом, по-видимому, являются не менее трудоемкими, чем получение соединений на базе малеинового ангидрида. Разработан общий подход к созданию этих фотохромов, представленный на схеме 26 на примере синтеза несимметричного фотохрома **28** [44]. В соответствии с ним обработка 2-метоксибензотиофена оксалилхлоридом и аминокетонитрилом дает 3-[N-(цианометил)оксамоил]-2-метоксибензотиофен (**26**). В свою очередь, 2,4-диметилтиофен с общим выходом менее 5% был превращен в хлорангидрид **27**, который при взаимодействии с соединением **26** образует фотохромный продукт **28**.



По аналогичной схеме были получены диарилмалеинимиды с оптически активными *L*- или *D*-ментильными группами в положении 2 остатка бензо[*b*]тиофена [45].

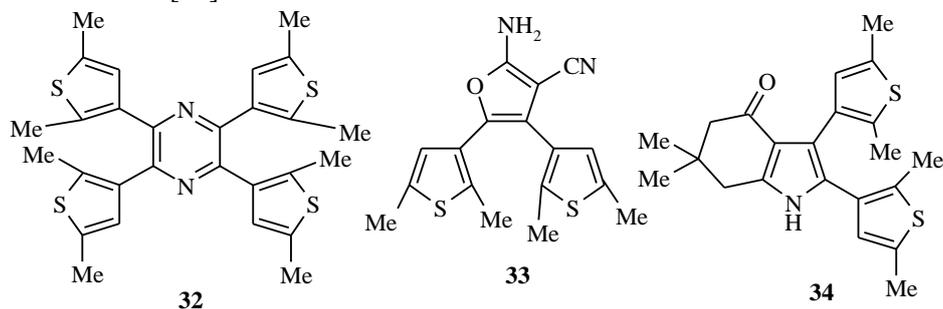
В целом можно констатировать, что узкие места характерны для всех методов синтеза, описанных в разделах 1–4. Эти проблемы побуждают авторов настойчиво искать подходы к фотохромным дигетарилэтенам с новыми этеновыми "мостиками".

#### 5. Синтез фотохромов с новыми этеновыми фрагментами

Все большее внимание в последнее время уделяется синтезу соединений, в которых тиофеновые циклы связаны гетероциклическими фрагментами по типу дитиенилмалеинида или дитиенилмалеинового ангидрида. На схеме 27 представлено получение тетратиафульваленов с фотохромными дитиенилэтенными фрагментами [46].

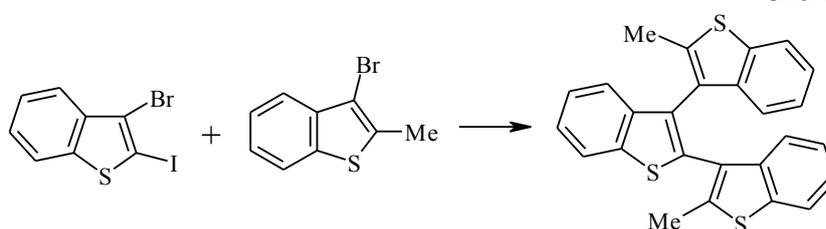


Аналогичный подход распространен на синтез соединений с диазинами **32**, а также фундаментальными гетероциклами **33**, **34** в качестве этеновой компоненты [49].



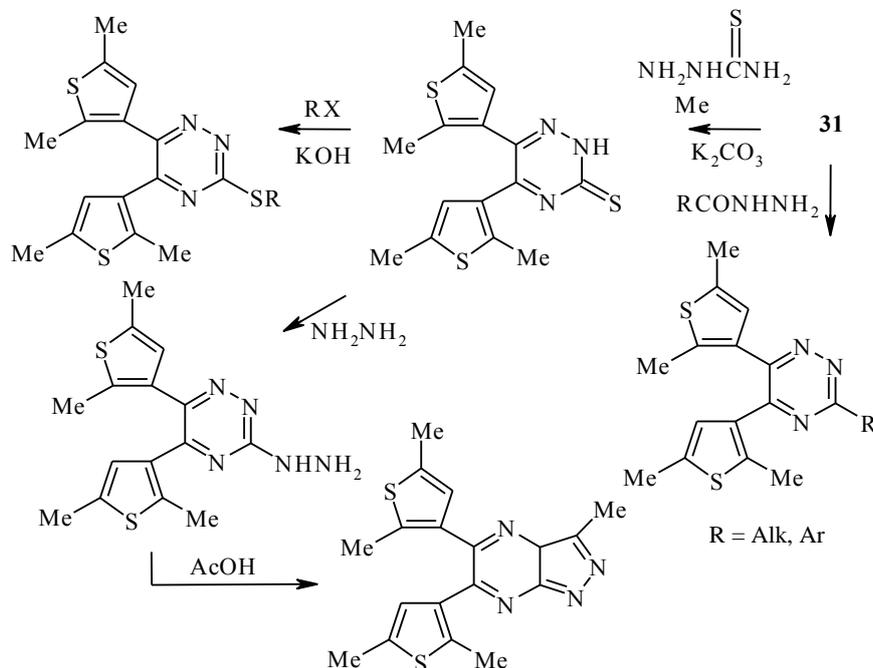
Близкие по строению структуры предлагаются в качестве фотохромов с хорошими эксплуатационными свойствами в патенте [50] (схема 29).

Схема 29



На основе дикетона **31** по схеме 30 осуществлен синтез целого ряда триазинов [51].

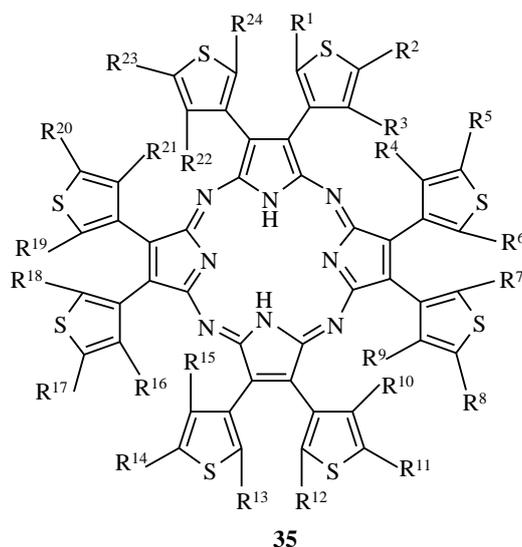
Схема 30



Накопленный материал позволяет констатировать, что введение электронодефицитных диазинов и триазинов препятствует появлению фотохромных свойств у дигетарилэтинов. Напротив, наличие у последних

электроноизбыточных азолов и фундаментальных ароматических гетероциклов в качестве "мостиков" благоприятствует проявлению фотохромизма. При этом также следует иметь в виду, что введение электроноакцепторных заместителей в дигетарилэтены, изображенные на схеме 28, приводит к потере фотообратимости.

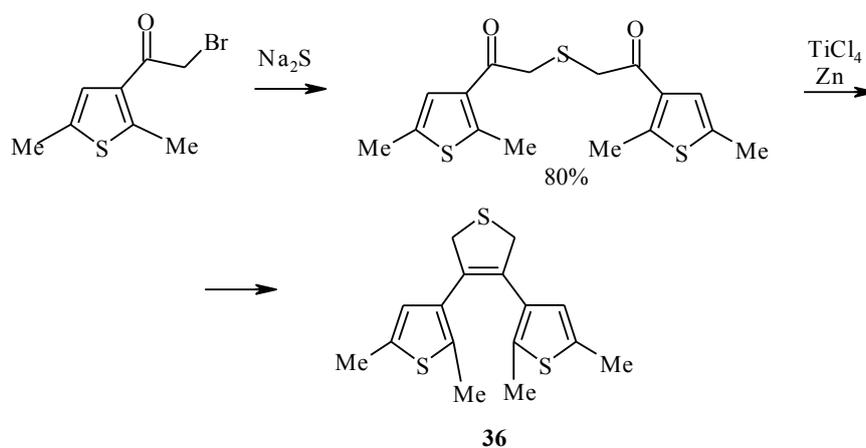
Среди фотохромных продуктов – потенциальных носителей информации – запатентованы соединения **35** [52, 53], содержащие несколько дитиенилэтиновых фрагментов.



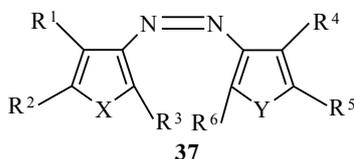
Авторы метода синтеза перфторциклопентеновых фотохромов на базе перфторглутаровой кислоты предложили [54] создать их нефторированные аналоги. Схема синтеза практически повторяет схему 21, однако выход конечного продукта здесь составляет не больше 20%, что делает по-прежнему актуальным поиск удобных общих методов синтеза фотохромов с новыми этеновыми фрагментами.

К сожалению, низкие выходы зафиксированы и для способа получения фотохрома **36** с дигидротиофеновым мостиком [55] (схема 31).

Схема 31



В ряде патентов определенное внимание уделено азосоединениям **37**, которые можно рассматривать как аналоги дигетарилэтенон с азогруппами в качестве мостиков [56–58]. Эти соединения обладают четко выраженными фотохромными свойствами, однако перспективы их использования не вполне ясны вследствие упоминавшейся выше проблемы *E*-, *Z*-изомерии.



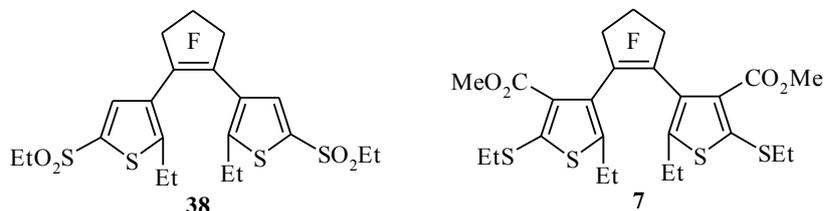
Таким образом, поиск новых этеновых фрагментов, равно как и совершенствование методов синтеза имеющихся типов фотохромов продолжают оставаться актуальными проблемами дигетарилэтенон. Подчеркнем при этом, что до настоящего времени реально изучены производные дигетарилэтенон с тремя разными типами этеновых фрагментов – перфторциклопентеновым, фуран-2,5-диононым и малеинимидным. Различия в их структурах не лишают их фундаментальных свойств, присущих диарилэтенам – термической необратимости и высокой цикличности.

### СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИГЕТАРИЛЭТЕНОН И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ

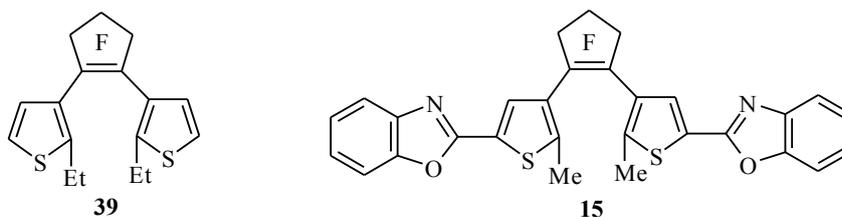
Сведения об оптических и фотохромных свойствах дигетарилэтенон в большинстве случаев сопутствуют данным об их синтезе. Открытые формы дигетарилэтенон, как правило, имеют максимумы поглощения в области 250–350 нм, циклизованные – в районе 500–600 нм. Подбором электронодонорных и электроноакцепторных заместителей максимум поглощения формы **В** можно сдвинуть до 828 нм [59]. Подавляющее большинство дитиенилэтенон обладает термической необратимостью. Однако накопление электронооттягивающих групп в молекулах фотохромов уменьшает стабильность циклизованных форм [59, 60]. Объемистые заместители в положениях 2 и 2' тиофеновых циклов также способствуют термической обратимости [61]. Термическая нестабильность фотохрома **2**, по-видимому, определяется сочетанием обоих факторов. Если открытые и закрытые формы продукта **1** не претерпевают изменения в темноте даже при нагревании, то циклизованная форма **В** фотохрома **2** превращается в открытую уже при комнатной температуре.

Несмотря на большое количество синтезированных за последнее время фотохромов, их пространственное строение изучено слабо. Наиболее важная и однозначная информация обеспечивается методом рентгеноструктурного анализа, поскольку в реальных оптических системах фотохромы будут находиться в твердом состоянии, скорее всего, в пленке либо в качестве механического ингредиента, либо в виде химически привитого фрагмента. Данные РСА для дитиенилэтенон приобретают тем более весомый характер, чем больше появляется сообщений об их фотохромизме в кристаллической фазе [62]. Ниже обсуждается строение

соединений, для которых установлены конкретные координаты атомов. Перфторциклопентеновые мостики в этих соединениях либо плоские (соединения **38**, **39**), либо имеют форму конверта с отклонениями вершин от плоскости остальных четырех атомов не более 0.4 Å (**7**, **15**) [25, 63].

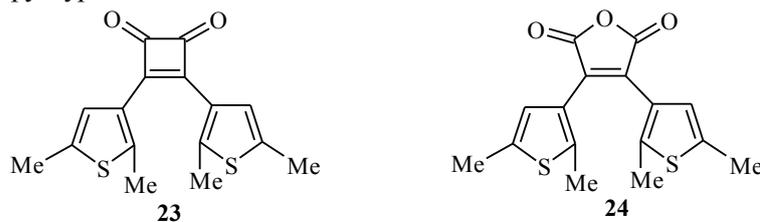


Для всех обсуждаемых соединений в открытой форме **A** характерны существенные развороты тиенильных циклов (**T**) относительно плоскости перфторциклопентена, малеинового ангидрида и циклобутендиона. Их абсолютные величины значительно разнятся. Для сульфонильного производного **38**, например, двугранный угол между этими плоскостями равен 56.2°, что незначительно отличается от сходных углов в структурах **39** (55.9; 59.6°) и **15** (54.5; 53.1°). Для эфира **7** указанные углы близки к 90°, а в ангидриде **24** тиофеновые плоскости развернуты относительно фурандионного кольца приблизительно на 47° [41]. Подобная некопланарность обуславливает и отсутствие общей цепи сопряжения в открытых формах дитиенилэтенон.



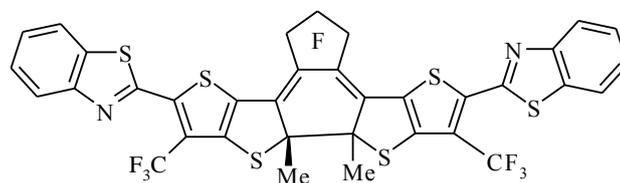
При введении ароматических бензоксазольных циклов в положения 5 и 5' тиофеновых ядер (фотохром **15**) возникает локальное сопряжение. В этом случае тиофеновые и бензоксазольные фрагменты копланарны. Подчеркнем, однако, что сопряженные цепи в этих фрагментах не распространяются на двойную связь фторированного циклена [63]. Длины двойных связей в перфторциклопентене и малеиновом ангидриде в указанных фотохромах не отличаются от стандартных среднестатистических величин.

В этой связи обращают на себя внимание данные рентгеноструктурного анализа открытой формы 1,2-ди(2,5-диметил-3-тиенил)циклобутендиона **23** [41]. Во-первых, тиофеновые циклы в этом соединении развернуты относительно плоскости четырехчленного цикла под разными углами (22.00° и 36.78°), причем оба угла, а также двугранный угол между тиофеновыми циклами  $T^1/T^2$  (47.89°) оказываются наименьшими из всех аналогичных углов, найденных в описываемых структурах.



Во-вторых, обращает на себя внимание длина двойной связи в четырехчленном цикле (1.387 Å) – она заметно длиннее по сравнению с аналогичной связью в гексафторциклопентеновом и фурандионовом фрагментах. Во всех приведенных выше фотохромах формы **A** длина двойной связи не превышает 1.33 Å. Эти факты, на наш взгляд, свидетельствуют о частичном сопряжении двойной связи циклобутендионного фрагмента с тиофеновым циклом, что повышает энергию ароматизации системы, придает конформационную стабильность открытой форме **23A** как в растворах, так и в кристалле и препятствует циклизации при фотооблучении [41] (ср. [64, 65]).

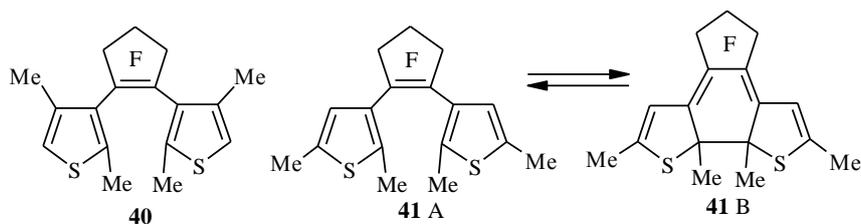
Пространственное строение фотохромов формы **B** исследовано мало. В основном это связано с трудностями разделения энантиомеров и получения монокристаллов, пригодных для РСА. Подробно остановимся на строении 1,2-бис[2-метил-5-(2-бензотиазолил)-6-трифторметилтиено-[3,2:*b*]тиенил-2]перфторциклопентена (**11**) [26].



**11B**

Фторированный цикл **F** в этом фотохроме имеет форму конверта, вершина которого отклоняется от плоскости на  $-0.380$  Å. Тиенильные фрагменты теряют свою ароматичность и также принимают конформацию конвертов. Образовавшийся шестичленный цикл приобретает конформацию "скрученной софы" с *транс*-ориентированными метильными заместителями в положениях 2 и 2'. Основной каркас молекулы (за исключением атомов фтора) практически плоский, поскольку двугранные углы между плоскостями циклов не превышает  $3.27^\circ$ . Чередование длин связей разной степени кратности в цепи  $-C(4)-C(3)-C(1'')-C(2'')-C(3')-C(4')-$  указывает на образование новой сопряженной системы полиенового типа.

Обратимые фотохромные превращения в кристаллической фазе изучены для соединений **40** и **41** [66, 67]. Молекула **41B** [67] построена аналогично **11B**: все пятичленные циклы имеют конформацию конвертов, шестичленный цикл – конформацию "скрученной софы". Величины двугранных углов  $T^1/F$  ( $-12.14^\circ$ ),  $T^2/F$  ( $11.62^\circ$ ) и  $T^1/T^2$  ( $177.17^\circ$ ) свидетельствуют об уплощенном строении молекулы (за исключением атомов F и H метильных групп).



В плоском фрагменте молекулы, как и в соединении **11В**, можно выделить новую плоскую систему сопряженных связей.

Интересной особенностью соединений **40** и **41** является то, что их монокристаллы способны к многократным фотохромным переходам  $A \leftrightarrow B$  без разрушения кристаллических структур, стабильных в темноте вплоть до 100 °С. Пространственное совмещение кристаллических структур **41А** и **41В** показало, что при переходе  $A \rightarrow B$  тиенильные фрагменты разворачиваются на  $\sim 35^\circ$  относительно цикла **F** без разрушения кристалла. Механизм такого перехода пока необъясним, но, по-видимому, связан со спецификой упаковки молекул в кристалле. Тем не менее это свойство является весьма важным, так как дает возможность использовать непосредственно монокристаллы для оптической памяти и для стирания записи.

Данные РСА для дитиенилэтенов имеют практическое значение. Так, открытая форма **A** диэфира **7** при УФ облучении в различных растворах циклизуется в форму **B** и, соответственно, раскрывается при облучении видимым светом. Однако при его УФ облучении в кристаллическом состоянии исходная форма **A** не переходит в форму **B**. Рентгеноструктурные данные свидетельствуют, что причиной этого является невыгодная конформация, которую принимают молекулы при упаковке в кристаллы. В кристалле тиофеновые циклы располагаются, условно говоря, в *транс*-конформации, при которой расстояние между положениями 2 и 2' много больше стандартного ван-дер-ваальсового контакта, а вращение вокруг связи С–С затруднено. При практическом использовании фотохромов, т. е. перед приготовлением из них пленок, следует рекомендовать предварительное облучение их растворов с переводом в циклизованную форму и приготовление пленок или смесей в отсутствие видимого света. Рентгеноструктурные данные для дигетарилэтенов обсуждаются также в обзоре [68].

В публикации [69] в рамках полуэмпирического квантово-химического приближения MNDO изучены энергетические характеристики, заряды на атомах и геометрия ряда упоминавшихся в данном обзоре фотохромов. Она открывает серию работ, в которых планируется связать фотохромные свойства соединений с их строением.

Совершенно очевидно, что дигетарилэтены благодаря их уникальным фотохромным свойствам найдут широкое практическое применение. Уже сейчас, когда еще нет промышленного производства фотохромов, в *Chemical Abstracts* имеются сведения о более чем 150 патентах, связанных с этими соединениями. Использование на практике, естественно, требует создания продуктов с широким ассортиментом разнообразных физико-химических свойств. Решение этой проблемы пойдет по самым различным направлениям, но непременно будет включать поиск новых мостиковых этеновых фрагментов, разработку удобных методов получения конденсированных гетероциклов и создание эффективных подходов к "сборке" этих компонентов в единые фотохромные системы. Нет сомнения в том, что эти, казалось бы, частные задачи химии дитиенилэтенов интенсифицируют методы гетероциклического синтеза, поскольку конечная цель – создание промышленно доступных, термически необратимых фотохромов – сулит безграничные перспективы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химическая энциклопедия*, Москва, 1998, **5**, 183.
2. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Crano, R. Guglielmetti, Eds., Plenum Press, New York, 1999, **1**.
3. M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).
4. M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.*, **53**, 803 (1988).
5. R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, **32**, 3093 (1967).
6. M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, Suppl. 28-3, 215 (1989).
7. M. Irie, Jpn. Pat. 05039289; *Chem. Abstr.*, **119**, 139081 (1993).
8. T. Tsujioka, M. Irie, S. Obara, Jpn. Pat. 06161024; *Chem. Abstr.*, **122**, 68408 (1995).
9. U. H. Dhingra, D. M. Huryn, J. Ke, G. F. Weber, PCT Int. Appl. WO 9947518; *Chem. Abstr.*, **131**, 228648 (1999).
10. U. H. Dhingra, D. M. Huryn, D. D. Keith, G. F. Weber, US Pat. 5891901; *Chem. Abstr.*, **130**, 267343 (1999).
11. H. Bergstrand, K. Karabelas, M. Lepisto, M. Linden, G. Noori, K. Stenvall, PCT Int. Appl. WO 9811105; *Chem. Abstr.*, **128**, 257664 (1998).
12. B. L. Feringa, W. F. Jager, B. Lange, *Tetrahedron*, **49**, 8267 (1993).
13. M. Irie, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1367 (1996).
14. M. Irie, *Supramolec. Sci.*, **3**, 87 (1996).
15. M. Irie, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **120/121**, 95 (1997).
16. M. Irie, K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 985 (1998).
17. M. M. Krayushkin, V. N. Yarovenko, B. M. Uzhinov, A. Yu. Martynkin, S. L. Semenov, *Chem. Eur. J.*, in press.
18. Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *J. Org. Chem.*, **55**, 2592 (1990).
19. Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 202 (1991).
20. M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 206 (1992).
21. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, *ХГС*, 927 (1998).
22. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 979 (1999).
23. М. М. Краюшкин, В. М. Ужинов, А. Ю. Мартынкин, D. L. Dzavadov, M. A. Kalik, V. L. Uvanov, F. M. Stoyanovich, L. D. Uzhinov, O. Yu. Zolotarskaya, *Int. J. Photoenergy*, **1**, 183 (1999).
24. М. М. Краюшкин, F. M. Stoyanovich, L. G. Vorontsova, I. V. Murav'ev, O. Yu. Zolotarskaya, A. Yu. Martynkin, in *Abstracts of XVIII IUPAC Symposium on Photochemistry*, Dresden, Germany, 2000, 367.
25. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, А. Ю. Мартынкин, А. В. Фирсов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1778 (2000).
26. М. М. Краюшкин, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская, И. В. Муравьев, А. Ю. Мартынкин, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, В. Л. Иванов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН. Сер. хим.*, в печати.
27. S. Iwato, Y. Ishihara, C.-P. Qian, K. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **57**, 3726 (1992).
28. K. Uchida, T. Ishikawa, M. Takeshita, M. Irie, *Tetrahedron*, **54**, 6627 (1998).
29. K. Uchida, T. Matsuoka, K. Sayo, M. Iwamoto, S. Hayashi, M. Irie, *Chem. Lett.*, 835 (1999).
30. М. М. Краюшкин, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская, А. Ю. Мартынкин, В. Л. Иванов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1011 (1999).
31. S.-H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *Eur. J. Org. Chem.*, 2359 (1999).
32. M. Takeshita, M. Irie, *Chem. Lett.*, 1123 (1998).
33. K. Uchida, M. Irie, *Chem. Lett.*, 969 (1995).
34. G. M. Tsvigoulis, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1399 (1996).
35. Ф. М. Стоянович, Б. П. Федоров, *ЖОрХ*, **1**, 1282 (1965).
36. M. Irie, T. Eriguchi, T. Takada, K. Uchida, *Tetrahedron*, **53**, 214 (1997).
37. T. Kawai, T. Kunitake, M. Irie, *Chem. Lett.*, 905 (1999).
38. L. N. Lucas, J. V. Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrah. Lett.*, **40**, 1775 (1999).
39. K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1311 (1990).
40. В. З. Шириян, М. М. Краюшкин, Л. И. Беленький, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, А. Ю. Мартынкин, В. Л. Иванов, Б. М. Ужинов, *ХГС*, в печати.
41. V. Z. Shirinian, L. I. Belen'kii, M. M. Krayushkin, *Tetrah. Lett.*, in press.

42. В. З. Ширинян, Н. В. Костерина, А. В. Колотаев, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин, *XTC*, 261 (2000).
43. В. З. Ширинян, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин, *Изв. АН. Сер. хим.*, в печати.
44. K. Uchida, Y. Kido, T. Yamaguchi, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1101 (1998).
45. T. Yamaguchi, K. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6066 (1997).
46. K. Uchida, G. Masuda, Y. Aoi, K. Nakayama, M. Irie, *Chem. Lett.*, 1071 (1999).
47. М. М. Краюшкин, С. Н. Иванов, А. Ю. Мартынкин, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН. Сер. хим.*, в печати.
48. V. Z. Shirinian, N. V. Kosterina, S. N. Ivanov, B. L. Lichitskii, A. A. Dudinov, L. I. Belen'kii, M. M. Krayushkin, in *Abstracts of XVIII IUPAC Symposium on Photochemistry*, Dresden, Germany, 2000, 544.
49. М. М. Краюшкин, В. М. Ужинов, А. Ю. Мартынкин, С. Н. Иванов, В. Л. Личицкий, А. Дудинов, *Int. J. Photoenergy*, in press.
50. M. Irie, R. Sumiya, M. Kabasawa, Yu. Horikawa, Jpn. Pat. 03271286; *Chem. Abstr.*, **116**, 204586 (1992).
51. М. М. Краюшкин, С. Н. Иванов, А. Ю. Мартынкин, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, Б. М. Ужинов, *XTC*, в печати.
52. M. Irie, Eur. Pat. Appl. 325742; *Chem. Abstr.*, **112**, 108642 (1990).
53. M. Irie, Jpn. Pat. 01096282; *Chem. Abstr.*, **111**, 184251 (1989).
54. L. N. Lucas, J. V. Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, 2313 (1998).
55. B. A. Xu, Z. N. Huang, S. Jin, Y. F. Ming, M. G. Fan, S. D. Yao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **110**, 35 (1997).
56. K. Taniguchi, F. Matsui, Jpn. Pat. 06072050; *Chem. Abstr.*, **121**, 289782 (1994).
57. H. Komatsu, M. Taniguchi, K. Kitamura, I. Ishii, Jpn. Pat. 04169582; *Chem. Abstr.*, **118**, 90974 (1993).
58. H. Komatsu, M. Uehara, M. Taniguchi, K. Kitamura, I. Ishii, Jpn. Pat. 04243862; *Chem. Abstr.*, **117**, 233840 (1992).
59. S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **1**, 275 (1995).
60. S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1439 (1993).
61. K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.*, 63 (1999).
62. M. Irie, in *Abstracts of XVIII IUPAC Symposium on Photochemistry*, Dresden, Germany, 2000, 63.
63. Л. Г. Воронцова, М. М. Краюшкин, З. А. Старикова, М. А. Калик, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская, Д. Л. Джавадов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 74 (2000).
64. H. Soejima, Jpn. Pat. 05117218; *Chem. Abstr.*, **119**, 191961 (1993).
65. M. Matsuoka, H. Soejima, Jpn. Pat. 04134061; *Chem. Abstr.* **117**, 152774 (1992).
66. M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi, H. Tsuzuki, *Chem. Lett.*, 899 (1995).
67. S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2381 (1999).
68. М. М. Краюшкин, Л. Г. Воронцова, В. М. Ужинив, *Int. J. Photoenergy*, in press.
69. М. М. Краюшкин, А. Ю. Мартынкин, Н. Д. Чувылкин, *Изв. РАН. Сер. хим.*, в печати.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913  
e-mail: mkray@sacr.ioc.ac.ru

Поступило в редакцию 2.10.2000