

В. З. Ширинян, М. М. Краюшкин,
Л. И. Беленький, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова^а,
А. Ю. Мартынкин, В. Л. Иванов^б, Б. М. Ужинов^б

ФОТОХРОМНЫЕ ДИГЕТАРИЛЭТЕНЫ

8^{□*}. НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 3,4-БИС(2,5-ДИМЕТИЛ-3-ТИЕНИЛ)- ФУРАН-2,5-ДИОНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ФОТОХРОМА*²

Предложен и осуществлен на примере 2,5-диметилтиофена новый подход к синтезу 3,4-дитиенилфуран-2,5-дионовых фотохромов: в две стадии – реакцией Фриделя–Крафтса исходного тиофена с дихлорангидридом квадратной кислоты и окислением полученного 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-циклобутендиона по Байеру–Виллигеру – синтезирован целевой 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)фуран-2,5-дион.

Ключевые слова: 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)фуран-2,5-дион, 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)циклобутендион, 3,4-дитиенилфуран-5-дионы, 1,2-дитиенилэтенy, дихлорангидрид квадратной кислоты, реакция Фриделя–Крафтса с тиофенами, окисление по Байеру–Виллигеру, фотохромизм.

В последнее десятилетие бурно развивается химия термически необратимых фотохромов на основе дитиенилэтенy [2–6]. В подавляющем большинстве из них тиенильные кольца разделены гексафторциклопентеном или малеиновым ангидридом. Синтез соединений первого типа осуществляется с умеренными выходами взаимодействием литиевых солей тиофена с октафторциклопентеном [5]. Получение фурандионовых производных является трудной задачей. В литературе описаны два основных подхода к их синтезу.

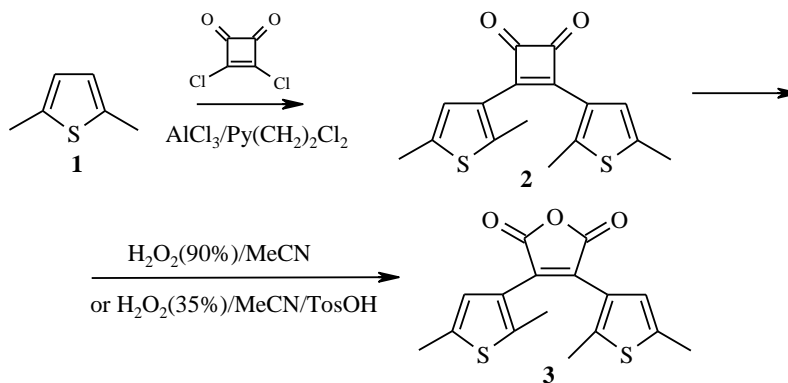
Первый подход – четырехстадийный синтез – включает получение нитрила тиенилуксусной кислоты, дальнейшее превращение его с помощью реакции сочетания-димеризации в соответствующий 1,2-дицианэтен и циклизацию последнего в дитиенилпроизводное малеинового ангидрида [7] с общим выходом 4–6%. Второй подход, приведенный в обзоре [8], включает 5 стадий, среди которых ключевыми являются синтезы тиенилуксусной и хлорангирида тиенилглиоксиловой кислоты с последующим их взаимодействием, которое и приводит к производному малеинового ангидрида, однако ссылки на оригинальные работы отсутствуют и не указаны выходы промежуточных и конечных продуктов.

В рамках проводимых в последние годы в нашей лаборатории работ по синтезу и исследованию физико-химических свойств новых фотохромных соединений [1, 6, 9–14] в настоящей статье на примере 2,5-диметилтиофена (1) предлагается новый подход, который, как нам представляется, может стать

* Сообщение 7 см. [1].

*² Посвящается 100-летию со дня рождения Я. Л. Гольдфарба (1901–1985).

удобным общим способом конструирования дитиенилмалеиновых ангидридов. Так, ацилированием соединения **1** дихлоридом квадратной кислоты и последующим окислением полученного 3,4-бис(2,5-диметилтиен-3-ил)циклобутендиона (**2**) по Байеру–Виллигеру было синтезировано целевое производное малеинового ангидрида – 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)фуран-2,5-дион (**3**).



Ранее [15] мы показали, что замещенный циклобутен-1,2-дион **2** можно получить в одну стадию с выходом 63% по модифицированной реакции Фриделя–Крафтса взаимодействием диметилтиофена **1** с 3,4-дихлорбутен-1,2-дионом в присутствии хлористого алюминия и пиридина. Строение дикетона **2** согласуется с его масс-спектром и спектром ЯМР ^1H , а состав – с результатами элементного анализа. Поскольку в патенте [16], где впервые было описано соединение **2**, для него не приведена температура плавления, а химические сдвиги в спектре ЯМР ^1H существенно отличаются от наблюдавшихся нами, строение синтезированного нами замещенного циклобутендиона **2** было подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа.

На рис. 1 показано строение молекулы **2** в "открытой" форме **A**, в табл. 1 приведены наиболее существенные ее геометрические параметры. Все длины связей и валентные углы не выходят за пределы стандартных значений [17] и комментариев не требуют. Обращает на себя внимание конформация молекулы.

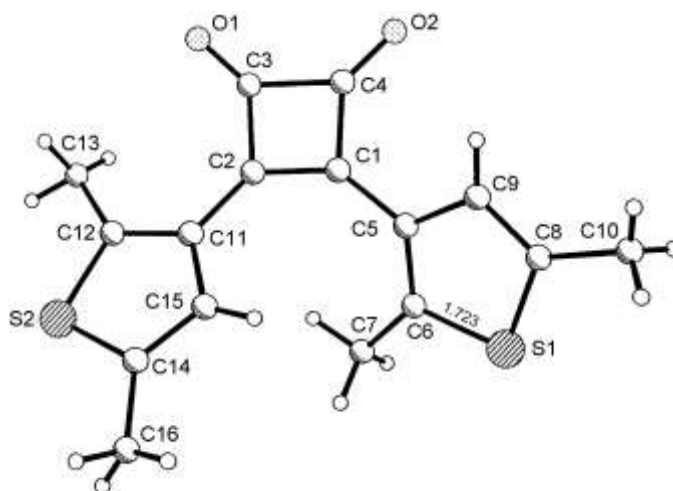


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **2**

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в соединении 2

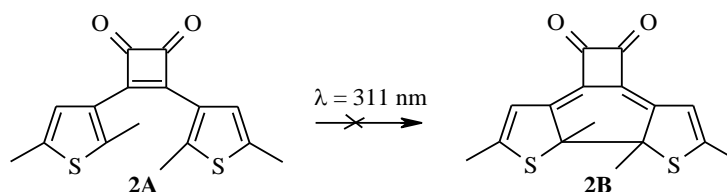
Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å
S(2)–C(12)	1.712(2)	C(1)–C(4)	1.489(2)	C(8)–C(9)	1.346(2)
S(2)–C(14)	1.734(2)	C(2)–C(11)	1.443(2)	C(8)–C(10)	1.499(3)
S(1)–C(6)	1.722(2)	C(2)–C(3)	1.502(2)	C(11)–C(12)	1.382(2)
S(1)–C(8)	1.730(2)	C(3)–C(4)	1.542(3)	C(11)–C(15)	1.435(2)
O(1)–C(3)	1.201(2)	C(5)–C(6)	1.375(2)	C(12)–C(13)	1.501(2)
O(2)–C(4)	1.198(2)	C(5)–C(9)	1.440(2)	C(14)–C(15)	1.348(2)
C(1)–C(2)	1.387(2)	C(6)–C(7)	1.495(2)	C(14)–C(16)	1.495(2)
C(1)–C(5)	1.450(2)				

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(12)–S(2)–C(14)	93.55(8)	C(5)–C(6)–C(7)	130.3(2)
C(6)–S(1)–C(8)	93.30(8)	C(5)–C(6)–S(1)	110.16(12)
C(2)–C(1)–C(5)	138.0(2)	C(7)–C(6)–S(1)	119.37(13)
C(2)–C(1)–C(4)	93.66(14)	C(9)–C(8)–C(10)	128.3(2)
C(5)–C(1)–C(4)	128.3(2)	C(9)–C(8)–S(1)	110.20(13)
C(1)–C(2)–C(11)	133.30(14)	C(10)–C(8)–S(1)	121.6(2)
C(1)–C(2)–C(3)	92.24(14)	C(8)–C(9)–C(5)	113.9(2)
C(11)–C(2)–C(3)	134.11(14)	C(12)–C(11)–C(15)	112.33(14)
O(1)–C(3)–C(2)	136.5(2)	C(12)–C(11)–C(2)	125.64(14)
O(1)–C(3)–C(4)	136.3(2)	C(15)–C(11)–C(2)	122.01(13)
C(2)–C(3)–C(4)	87.16(13)	C(11)–C(12)–C(13)	130.7(2)
O(2)–C(4)–C(1)	136.6(2)	C(11)–C(12)–S(2)	110.13(12)
O(2)–C(4)–C(3)	136.4(2)	C(13)–C(12)–S(2)	119.12(14)
C(1)–C(4)–C(3)	86.88(13)	C(15)–C(14)–C(16)	128.4(2)
C(6)–C(5)–C(9)	112.36(14)	C(15)–C(14)–S(2)	109.89(12)
C(6)–C(5)–C(1)	127.5(2)	C(16)–C(14)–S(2)	121.61(14)
C(9)–C(5)–C(1)	120.09(14)	C(14)–C(15)–C(11)	114.08(14)

Метильные заместители в положениях 2 тиофеновых циклов T_1 и T_2 по-разному ориентированы относительно двойной связи фрагмента квадратной кислоты (K): для T_1 торсионный угол C(1)–C(2)–C(11)–C(12) равен -164.34° (*транс*-ориентация группы CH_3), для T_2 соответствующий угол C(2)–C(1)–C(5)–C(6) составляет 40.19° (*цис*-ориентация группы CH_3). Это приводит к значительно меньшему углу разворота фрагмента T_1 относительно плоскости четырехчленного цикла K (22.00°) по сравнению с углом разворота T_2/K (36.78°). Заметим, что оба угла, а также двугранный угол между фрагментами T_1 и T_2 (47.89°) являются наименьшими из всех аналогичных углов, найденных ранее для производных дитиенилперфторциклопентенов [12]. Однако при *транс/цис*-ориентации заместителей в положениях 2 расстояние между потенциально реакционными центрами C(6) и C(12) (5.03 \AA) оказывается значительно больше нормального ван-дер-ваальсового C...C контакта (3.55 \AA). Иными словами, в кристаллическом состоянии нет пространственных предпосылок для

превращения соединения **2** в "замкнутую" форму **B**. По-видимому, этим же объясняются и наблюдавшиеся нами трудности циклизации в растворах.

Хотя в патенте [16] сообщалось, что соединение **2** при УФ облучении в хлороформе превращается в форму **B**, наши усилия зафиксировать ее для соединения **2** при стационарном облучении светом с $\lambda = 313$ нм и с помощью импульсного фотолиза ($\lambda = 254$ нм) оказались безуспешными. Облучение соединения **2** в гексане и хлороформе приводит лишь к постепенной деструкции вещества, причем идентификация продуктов разложения оказалась практически невозможной. В этаноле при УФ облучении образуется смесь производных малеиновой, малоновой и фумаровой кислот, идентификация которых является предметом дальнейшего исследования.



Известно, что окисление α -дикетонов по Байеру–Виллигеру приводит к ангидридам карбоновых кислот. Более того, показано [18], что 3,4-дифенилциклобутендион легко окисляется в дифенилмалеиновый ангидрид под действием 30–35% пероксида водорода в CCl_4 . Однако применение этой методики к тиофеновому аналогу **2** не дало желаемых результатов: выходы 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)фуран-2,5-диона (**3**) не превышали 5–10%. Большой избыток H_2O_2 и даже кипячение в течение 72 ч также не привели к увеличению выхода целевого продукта. В связи с этим мы применили для окисления 90% H_2O_2 . Для безопасности процесса окисление проводили при комнатной температуре и без перемешивания. В качестве растворителя был использован ацетонитрил, растворяющий как пероксид водорода, так и исходное соединение. В указанных условиях за 5–6 ч целевой продукт **3** получен с выходом 95%. Дальнейшие исследования показали, что этот продукт получается с высоким выходом (89%), если применить 35% пероксид водорода в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты. Строение соединения **3** было доказано с помощью данных ЯМР ^1H , масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

В кристалле молекула **3** имеет симметрию C_2 : ось молекулы, проходящая через атом O(1) и середину двойной связи фрагмента фуран-2,5-диона (*Fr*), совпадает с кристаллографической осью второго порядка. Строение молекулы показано на рис. 2. Длины связей и валентные углы (табл. 2) хорошо согласуются с соответствующими величинами в молекуле **2**, однако конформации молекул **2** и **3** существенно различны. Двугранные углы между фрагментами *T/Fr* в молекуле **3** значительно больше (47.0°) аналогичных двугранных углов (*T/K*) в молекуле **2**, но, в отличие от последней, в структуре **3** оба метильных заместителя в положении 2 тиенильных фрагментов *цис*-ориентированы относительно двойной связи фрагмента *Fr*. При этом расстояние между потенциально реакционными центрами C(6) и C(6') уменьшается до нормального вандер-ваальсового контакта C...C (3.55 Å). Таким образом, в структуре **3** в кристалле нет факторов, неблагоприятных для циклизации в форму **B**.

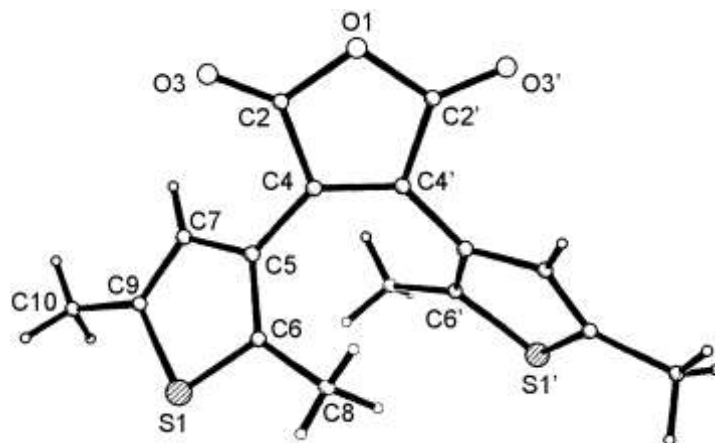


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **3**

Т а б л и ц а 2

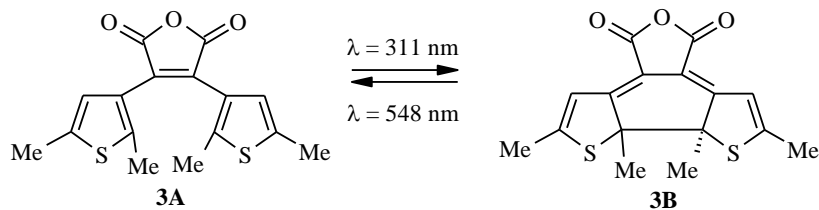
Длины связей (d) и валентные углы (ω) в соединении **3**

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å
S(1)–C(6)	1.721(2)	C(2)–C(4)	1.492(2)	C(5)–C(7)	1.435(2)
S(1)–C(9)	1.730(2)	C(4)–C(4*)	1.349(3)	C(6)–C(8)	1.494(2)
O(1)–C(2)	1.389(2)	C(4)–C(5)	1.458(2)	C(7)–C(9)	1.353(2)
O(1)–C(2*)	1.389(2)	C(5)–C(6)	1.375(2)	C(9)–C(10)	1.501(2)
C(2)–O(3)	1.187(2)				

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(6)–S(1)–C(9)	93.28(8)	C(6)–C(5)–C(4)	124.45(13)
C(2)–O(1)–C(2*)	108.1(2)	C(7)–C(5)–C(4)	122.84(13)
O(3)–C(2)–O(1)	120.94(14)	C(5)–C(6)–C(8)	129.68(14)
O(3)–C(2)–C(4)	130.6(2)	C(5)–C(6)–S(1)	110.12(11)
O(1)–C(2)–C(4)	108.45(12)	C(8)–C(6)–S(1)	120.17(12)
C(4*)–C(4)–C(5)	131.80(8)	C(9)–C(7)–C(5)	113.65(14)
C(4*)–C(4)–C(2)	107.52(8)	C(7)–C(9)–C(10)	128.9(2)
C(5)–C(4)–C(2)	120.67(12)	C(7)–C(9)–S(1)	110.20(12)
C(6)–C(5)–C(7)	112.71(13)	C(10)–C(9)–S(1)	120.9(2)

* Координаты атомов получены из основных координат по преобразованию $-x+1, y, -z+5/2$.

Как и ожидалось, соединение **3А** под действием УФ облучения ($\lambda = 313$ нм) превращается в замкнутую форму **3В**, а под действием света с длиной волны 548 нм возвращается в форму **3А**.



Возможно, одной из причин несовпадения наших данных относительно отсутствия фотохромных свойств у соединения **2** с данными, приведенными в патенте [16], является его медленное превращение в соединение **3** на воздухе. Мы обнаружили, что дикетон **2** в кристаллическом состоянии в течение 9 месяцев окисляется в ангидрид **3** приблизительно на 6% (содержание окисленного продукта определялось соотношением интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ^1H сигналов исходного соединения и продукта окисления).

Таким образом, нами разработан новый удобный двухстадийный синтез 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)фуран-2,5-диона **3**. Отметим, что сокращение числа стадий приводит к увеличению общего выхода конечного продукта с 4–5 до 48–50%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на радиоспектрометре Bruker AC-200 в CDCl_3 , масс-спектры (ЭУ) сняты на приборе Cratos (70 эВ) с прямым вводом образца в ионный источник. Температуры плавления измерены на микроскопном столике Voetius и не корректировались.

Безводный дихлорэтан получали перегонкой над P_2O_5 . Использовали пиридин фирмы Aldrich, чистоты 99.9%. Для колоночной хроматографии применяли нейтральный Al_2O_3 II степени активности по Брокману. Синтез 3,4-дихлорбутен-1,2-диона осуществляли по описанной методике [19], однако вместо бензола в качестве растворителя использовали безводный дихлорэтан, а продолжительность кипячения сократили с 6 до 3 ч.

3,4-Ди(2,5-диметил-3-тиенил)циклобутен-1,2-дион (2). К суспензии 30.0 г (0.225 моль) хлористого алюминия в 50 мл безводного дихлорэтана при -20 – -25 °C и перемешивании последовательно добавляют 22.4 г (0.2 моль) 2,5-диметилтиофена, по каплям – раствор 18.12 г (0.12 моль) 3,4-дихлорбутен-1,2-диона в 40 мл безводного дихлорэтана и 7.9 г (0.1 моль) безводного пиридина. Реакционную смесь перемешивают при той же температуре 30 мин, затем доводят температуру до комнатной, выдерживают еще 1 ч, выливают на лед и отделяют органический слой. Водную фазу экстрагируют дихлорметаном (2 × 50 мл), экстракты и органический слой объединяют, промывают 3% раствором бикарбоната натрия и два раза водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток хроматографируют на Al_2O_3 , элюент петролейный эфир (60–80 °C) – этилацетат, 6 : 1. Выделяют желтое кристаллическое соединение **2**. Выход 63 %. Т. пл. 130–131 °C (бензол–гептан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.88 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 2.50 (6H, с, CH_3); 2.42 (6H, с, CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304 (5) $[\text{M}+2]^+$, 303 (8) $[\text{M}+1]^+$, 302 (40) M^+ , 247 (13) $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2+1]^+$, 246 (22) $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2]^+$, 245 (100) $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2-\text{H}]^+$, 231 (19) $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2-\text{CH}_3]^+$, 230 (7), 211 (6), 198 (16), 197 (10), 185 (8), 184 (5), 171 (11), 152 (5), 122 (7), 114 (13), 110 (7), 91 (5), 58 (17), 45 (7) 44 (12), 43 (63). Найдено, %: С 63.53; Н 4.66; S 20.97. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 63.55; Н 4.67; S 21.20.

3,4-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)фуран-2,5-дион (3). А. Растворяют при нагревании 0.3 г (0.001 моль) дикетона **2** в 10 мл ацетонитрила, к полученному раствору при 30–40 °C осторожно добавляют 2 мл 90% H_2O_2 . Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 5–6 ч, выпавшие кристаллы продукта **3** отделяют на фильтре Шотта, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 95%. Т. пл. 201–202 °C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.76 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 2.42 (6H, с, CH_3); 1.91 (6H, с, CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 319 (8) $[\text{M}+1]^+$, 318 (39) M^+ , 303 (28) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 302 (13) $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}]^+$, 275 (18) $[\text{M}-\text{CO}_2+1]^+$, 274 (18) $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$, 273 (79) $[\text{M}-\text{CO}_2-\text{H}]^+$, 272 (6), 258

(10), 248 (7), 247 (10) $[M-CO_2-CO+1]^+$, 246 (67) $[M-CO_2-CO]^+$, 245 (31) $[M-CO_2-CO-H]^+$, 273 (79) $[M-3CH_3]^+$, 272 (6), 258 (10) $[M-4CH_3]^+$, 248 (7), 247 (10), 246 (67), 245 (31), 244 (11), 231 (9), 230 (17), 229 (13), 219 (7), 218 (7), 217 (12), 216 (10), 214 (7), 213 (11), 212 (20), 211 (13), 204 (12), 203 (5), 199 (12), 198 (29), 197 (27), 195 (5), 187 (6), 186 (6), 185 (22), 184 (13), 179 (6), 178 (5), 171 (20), 165 (7), 152 (8), 135 (6), 134 (8), 114 (18), 110 (19), 90 (7), 69 (7), 59 (36), 58 (61), 57 (8), 45 (21), 44 (100), 43 (6), 40 (36). Найдено, %: С 60.24; Н 4.82; S 19.75. $C_{16}H_{14}O_3S_2$. Вычислено, %: С 60.36; Н 4.43; S 20.14.

Б. Смесь 0.3 г (0.001 моль) диона **2**, 2 мл 30–35 % H_2O_2 и 0.004 г (0.023 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты кипятят в 6 мл ацетонитрила до полного растворения, раствор выдерживают 15 ч при 30–40 °С, выпавшие кристаллы ангидрида **3** отфильтровывают. Выход 89%. Т. пл. 198–199 °С (ацетонитрил).

Фотохимические превращения соединений 2 и 3. Облучение образцов в стационарном режиме осуществляли ртутной лампой ДРШ-500 с использованием светофильтров для выделения линий ртутного спектра (313 и 578 нм). Интенсивность излучения ртутной лампы определяли с помощью фотоэлемента Ф4, прокалированного по ферриоксалатному актинометру [20] для $\lambda = 313$ нм и актинометру на основе соли Рейнеке [21] для $\lambda = 578$ нм. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2101РС. Для определения квантового выхода раствор вещества в этаноле облучали светом с $\lambda = 313$ нм при проведении прямой реакции и 578 нм – обратной реакции, постепенно увеличивая длительность облучения от 5 с до 1–2 мин (всего 7–10 экспериментальных точек) и регистрируя для каждой экспозиции спектр поглощения облученного раствора.

Для обнаружения предполагаемой циклической формы **В** соединения **2** использовали также установку импульсного фотолиза: фотолитическая лампа ИФП-2000, спектральная лампа ХВ-150 Osram, монохроматор ДМР-4, ФЭУ-38. Сигнал с фотоумножителя регистрировали с помощью цифрового осциллографа TDS-350 Tektronix, соединенного с компьютером. Время затухания светового импульса фотолитической лампы 12 нс. Для проведения измерений использовали светофильтр УФС-1 и цилиндрическую кварцевую кювету длиной 80 мм и диаметром 15 мм.

Рентгеноструктурное исследование соединений 2 и 3. Интенсивности отражений измерялись на автоматических четырехкружных дифрактометрах CAD-4 (**1**) и Siemens XSCANS (**2**) при комнатной температуре (графитовый монохроматор, $\lambda MoK\alpha$ -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены по значениям F^2 полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) с учетом всех независимых отражений в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода были локализованы в разностных синтесах электронной плотности и затем уточнены МНК изотропно. В расчетах использовались комплексы программ SHELXTL PLUS (Ver. 5.03+) и AREN-90. Координаты атомов, температурные факторы и геометрические параметры молекул направлены в Кембриджский банк структурных данных.

Соединение **2**. Бесцветные прозрачные кристаллы состава $C_{16}H_{14}O_3S_2$ получены из раствора в смеси этилацетат–гексан. Кристаллы моноклинные. Параметры элементарной ячейки: $a = 8.617(2)$, $b = 7.488(2)$, $c = 22.997(5)$ Å, $\beta = 97.57(3)$, $V = 1471(5)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.365$ г/см³, т. пл. 128–130 °С. Пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$. Измерено 3516 независимых отражений. Фактор расходимости для 2820 отражений с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.039$. Для всех наблюдаемых $wR_2 = 0.121$.

Соединение **3**. Оранжевые кристаллы состава $C_{16}H_{14}O_3S_2$ получены из раствора в хлороформе, моноклинные. Параметры элементарной ячейки: $a = 14.592(5)$, $b = 13.103(4)$, $c = 9.095(2)$ Å, $\beta = 119.56(2)$, $V = 1512.8(7)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.398$ г/см³, т. пл. 203–204 °С. Пространственная группа $C2/c$, $Z = 4$. Измерено 1639 независимых отражений. Фактор расходимости для 1513 отражений с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.041$. Для всех наблюдаемых $wR_2 = 0.108$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. М. Краюшкин, С. Н. Иванов, А. Ю. Мартынкин, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, в печати.
2. P. Ball, L. Garwin, *Nature*, **355**, 761 (1992).
3. G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Adv. Mater.*, **9**, 39 (1997).

4. B. L. Feringa, W. F. de Jager, B. de Lange, *Tetrahedron*, **49**, 8267 (1993).
5. M. Irie, K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 985 (1998).
6. М. М. Краюшкин, В. М. Ужинов, А. Ю. Мартынкин, Д. Л. Джавадов, М. А. Калик, В. Л. Иванов, Ф. М. Стоянович, Л. Д. Ужинова, О. Ю. Золотарская, *Int. J. Photoenergy*, **1**, 183 (1999).
7. Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 789 (1991).
8. M. Irie, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **120/121**, 95 (1997).
9. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, Л. Г. Воронцова, *ХТС*, 929 (1998).
10. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, А. Ю. Мартынкин, А. В. Фирсов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 979 (1999).
11. М. М. Краюшкин, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская, А. Ю. Мартынкин, В. Л. Иванов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1011 (1999).
12. 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).
13. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, А. Ю. Мартынкин, В. Л. Иванов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1778 (2000).
14. 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.
15. В. З. Ширинян, Н. В. Костерина, А. В. Колотаев, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин, *ХТС*, 261 (2000).
16. Jpn. Pat. 04.134.061 [92.134.061]; *Chem. Abstr.*, **117**, 152774 (1992).
17. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S1 (1987).
18. A. T. Blomquist, E. A. LaLancette, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1387 (1961).
19. M. Ohno, Y. Yamamoto, Y. Shirasaki, Sh. Eguchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 263 (1993).
20. C. V. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, **A235**, 518 (1956).
21. E. W. Wagner, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 394 (1966).

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

Поступило в редакцию 21.07.2000

*^aИнститут элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813, Россия*

*^bМосковский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия
e-mail: uzhinov@light.chem.msu.ru*