

Последние достижения химии тиенотиофенов †

В.П.Литвинов

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135 – 5328

Систематизированы и проанализированы полученные за последние 25 лет данные по методам синтеза, физико-химическим характеристикам, реакционной способности, биологической активности и другим практически важным свойствам изомерных тиенотиофенов и их аналогов.

Библиография — 417 ссылок.

Оглавление

I. Введение	235
II. Методы синтеза	235
III. Реакционная способность и химические превращения	244
IV. Молекулярная структура и физические свойства	255
V. Области применения	258
VI. Заключение	262

I. Введение

Последние 25 лет характеризуются значительным ростом интереса исследователей к аннелированным гетероциклическим системам, причем как в теоретическом плане, так и с точки зрения их разнообразных практических приложений. В качестве примера можно привести лавинообразное увеличение числа публикаций по различным аспектам химии конденсированных тиофенов. Так, примерно за 90 лет со времени открытия тиенотиофенов (1886 г.)¹ и до появления последних обзорных работ по этой тематике^{2–5} было опубликовано около 300 статей, в то время как за последние 10–15 лет это количество значительно превышено. Изменился и характер публикаций — больше внимания стало уделяться методам синтеза аннелированных производных, а также изучению физико-химических свойств, реакционной способности и потенциальным полезным свойствам изомерных тиенотиофенов и их аналогов. В частности, доля работ по практическому применению таких систем превысила 30% от числа всех публикаций. Для более полного представления информации о химии данного класса конденсированных гетероциклов автор счел целесообразным обсудить не только исследования последних 10 лет, но и более ранние работы, не вошедшие в последний обзор² по этой проблеме или появившиеся в печати после его публикации.

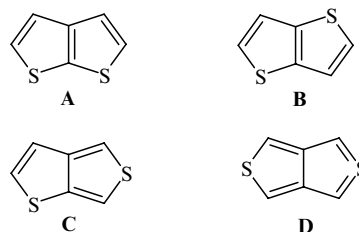
II. Методы синтеза

Материал данного раздела систематизирован по типу исходных соединений, использующихся в синтезе изомерных тиенотиофенов.

В.П.Литвинов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии гетерофункциональных соединений ИОХ РАН. Телефон: (095)135 – 8837, e-mail: vpl@ioc.ac.ru
Область научных интересов: химия гетероциклических и биологически активных соединений.

Дата поступления 26 января 2004 г.

Наибольшее внимание привлекают соединения, включающие три типа сочленения тиофеновых колец: [2,3-*b*] (структура **A**), [3,2-*b*] (**B**) и [3,4-*b*] (**C**). Эти изомеры называют традиционными (или классическими) тиенотиофенами, поскольку структуры типа **D** ([3,4-*c*]-сочленение) гораздо менее доступны.



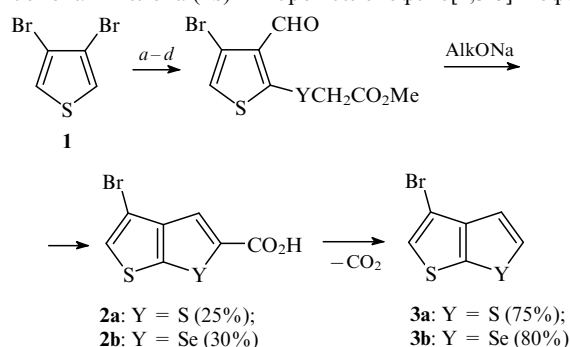
Для изомерных тиенотиофенов известны как общие методы получения, так и оригинальные подходы, применяемые только к синтезу определенного типа веществ. В последнее время наряду с традиционными способами, базирующимися на использовании в качестве субстратов тиофеновых производных, успешно разрабатывались и другие подходы, в частности на основе циклопропентионов, дитиенов и дитиолиевых солей. Специальные главы посвящены высокотемпературному синтезу аннелированных тиенотиофенов и методикам, по которым получены отдельные представители данного класса гетероциклов.

1. Производные тиофена в синтезе тиенотиофенов

Наиболее часто для получения изомерных тиенотиофенов и родственных систем используются бромпроизводные тиофена. Классический пример такого подхода иллюстрируется следующей последовательностью превращений: формилирование 3,4-дибромтиофена (**1**) через литиевое производное, затем повторное металлизирование, обработка элементарной серой и метиловым эфиром бромуксусной кислоты. Замыка-

† Посвящается академику Юрию Николаевичу Бубнову в связи с 70-летием.

ние второго гетероцикла происходит под действием алкоголята натрия. Декарбоксилирование образующейся 4-бромтиено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты (**2a**) приводит к 3-бромтиено[2,3-*b*]тиофену (**3a**).⁶ При использовании селена вместо серы получена 4-бромселенофено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоновая кислота (**2b**) и 4-бромселенофено[2,3-*b*]тиофен (**3b**).

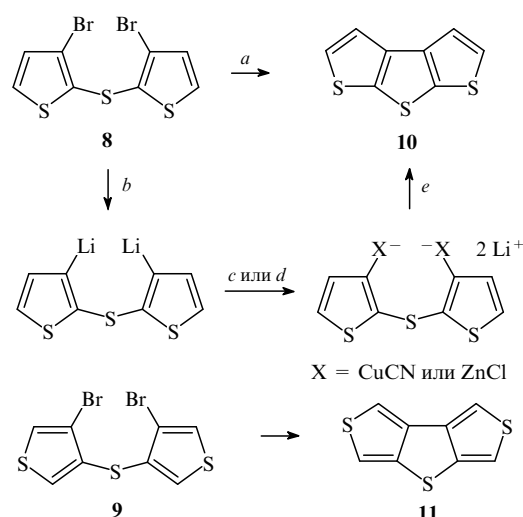


a — 1) BuⁿLi (1 экв.), -70°C; 2) DMF; *b* — BuⁿLi (1 экв.), -70 → -20°C; *c* — S или Se; *d* — 1) BrCH₂CO₂Me, 2) H⁺, 0°C.

Позднее тот же подход был применен⁷ для синтеза 3-бромтиено[3,2-*b*]тиофена (**4**). Следует отметить значительный синтетический потенциал получаемых бромтиенотиофенов как для их преобразования в различные функциональные производные, так и для синтеза полианнелированных тиофенов. Например, при обработке бромида **4** BuⁿLi и затем ди-(3-тиенил)дисульфидом образуется сульфид **5**, окислительная циклизация которого приводит к тетратииеноцену **6**. По аналогичной схеме получен пентатииеноцен **7** (схема 1).

На основе ди(бромтиенил)сульфидов **8**, **9** разработаны три подхода к синтезу дитиено[2,3-*b*:3',2'-*d*]тиофена (**10**) и дитиено[3,4-*b*:3',4'-*d*]тиофена (**11**).^{8,9} Первый способ (условия *a*) состоит в катализируемой комплексом палладия циклизации сульфидов **8**, **9** с гексаметилдиэтанном; два других включают стадии литирования, образования медь(условия *b*, *c*, *e*) или цинкорганических (условия *b*, *d*, *e*) производных и их окисление молекулярным кислородом (схема 2).

В качестве исходных соединений для синтеза изомерных тиенотиофенов использовались бромзамещенные тиофенкарбальдегиды.¹⁰ Второе серосодержащее кольцо можно «достраивать» с помощью этилового эфира тиогликолевой кислоты (**12**). Реакцию 3-бромзамещенных тиофен-2-карбальдегидов **13–15** с эфиром **12** чаще всего проводят в

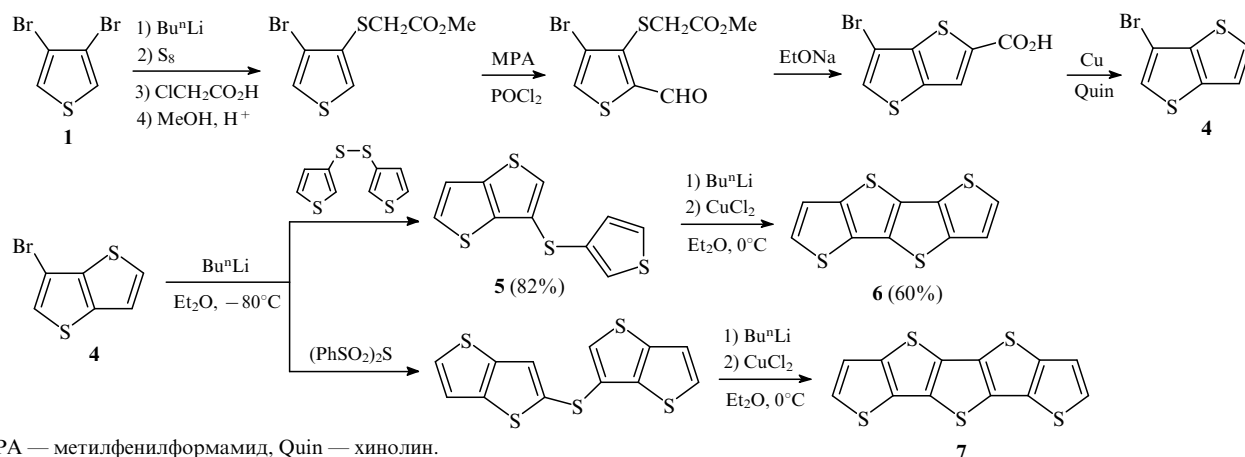


a — Pd(PPh₃)₄ (20 мол. %), (Me₃Sn)₂ (0.9 экв.), диоксан, 110–116°C; *b* — BuⁿLi, THF, -78°C; *c* — CuCN; *d* — ZnCl₂, -50°C; *e* — 1) O₂; 2) CuCl₂, -70°C.

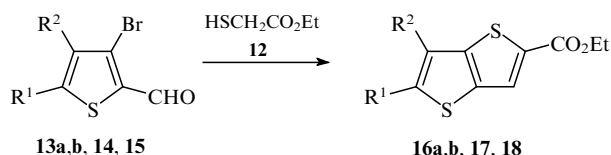
Условия	Выход, %	
	10	11
<i>a</i>	75	78
<i>b</i> , <i>c</i> , <i>e</i>	37	40
<i>b</i> , <i>d</i> , <i>e</i>	~70	~70

ДМФА в присутствии K₂CO₃ в качестве основания.^{10–15} При этом образуются тиено[3,2-*b*]тиофен-5-карбоксилаты **16–18**, выходы которых сильно варьируются в зависимости от структуры исходного альдегида. Изучено взаимодействие 3,4,5-трибромпроизводного **15** с эфиром тиогликолевой кислоты **12** в различных условиях. Следует иметь в виду, что если в кипящем безводном этаноле в присутствии EtONa получен этил-2,3-дибромтиено[3,2-*b*]тиофен-5-карбоксилат (**18**), то в присутствии даже следов воды *in situ* протекает гидролиз эфира **18** до соответствующей карбоновой кислоты. В жидком аммиаке реакция, вероятно, протекает через замещение атома брома (по механизму S_{RN}1).

Схема 1

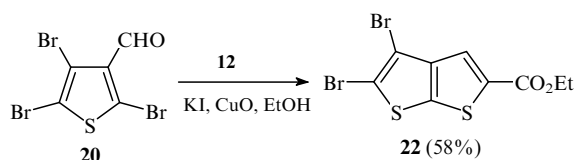
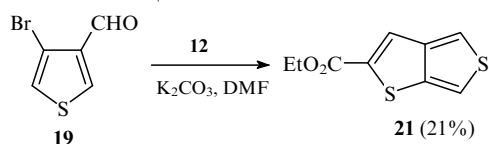


MPA — метилфенилформамид, Quin — хинолин.

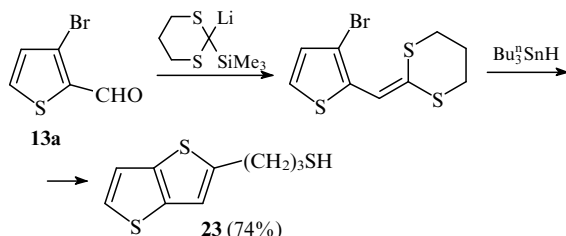


Субстрат (продукт)	R ¹	R ²	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
13a (16a)	H	H	ДМФА, K ₂ CO ₃ , 20°C	95	11–13
13b (16b)	Me	Br	ДМФА, K ₂ CO ₃ , 20°C	73	15
14 (17)	Br	H	ДМФА, K ₂ CO ₃ , 20°C	8	10
15 (18)	Br	Br	ДМФА, K ₂ CO ₃ , 20°C	61	10
15 (18)	Br	Br	EtONa, EtOH (безв.), 78°C	72	10
15 (18)	Br	Br	NH ₃ (жидк.)	66	10

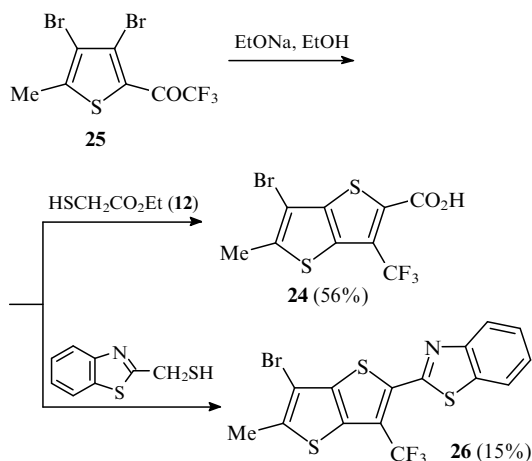
Аналогично из тиофен-3-карбальдегидов **19**, **20** образуются тиено[3,2-*b*]тиофеновые системы **21** и **22** соответственно¹⁰ (ср.¹⁶). Соединения **18**, **21** и **22** — примеры синтезируемых одним способом изомерных тиено[3,2-*b*]тиофенов с различным типом сочленения пятичленных серосодержащих гетероароматических колец.



Из 3-бромтиофен-2-карбальдегида **13a** был получен также тиено[3,2-*b*]тиофен **23**, содержащий меркаптопропильный заместитель.¹⁷

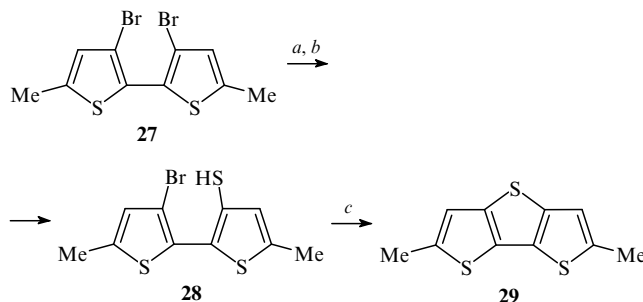


Синтезирована также 6-бром-5-метил-3-трифторметилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновая кислота (**24**) реакцией дибромзамещенного тиенилкетона **25** с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты **12** в спиртовом растворе алкоголята натрия.



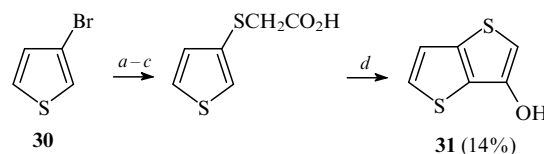
В аналогичных условиях при реакции с 2-меркаптометилбензотиазолом получено соответствующее производное 2-(бензотиазол-2-ил)тиено[3,2-*b*]тиофена **26**.^{14, 15}

В результате обработки 3,3'-дибром-5,5'-диметил-2,2'-битиофена (**27**) BuⁿLi и затем элементарной серой получен 3-бром-3'-меркапто-5,5'-диметил-2,2'-битиофен (**28**), который в присутствии Cu₂O и щелочи циклизуется в 2,6-диметилдитиено[3,2-*b*:2',3'-*d'*]тиофен (**29**).^{14, 18} Соединения **26** и **29** использованы для разработки новых фотохромных материалов.^{14, 15, 18}



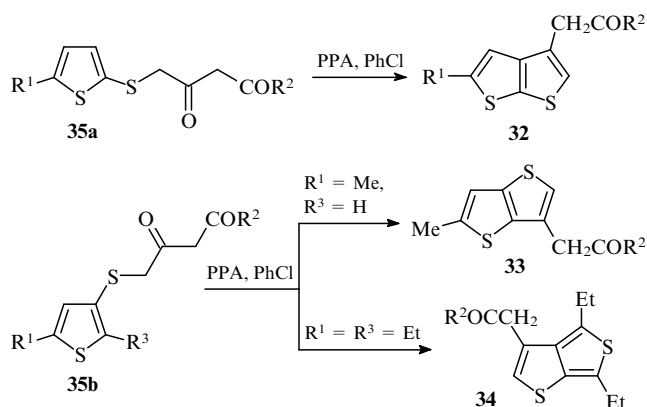
a — BuⁿLi, C₆H₁₄, −70°C; *b* — S₈, −35°C; *c* — Cu₂O, KOH, DMF.

Авторы работы¹⁹ применили аналогичный метод введения тиольной группы в 3-бромтиофен **30** для синтеза 3-гидрокситиено[3,2-*b*]тиофена (**31**).



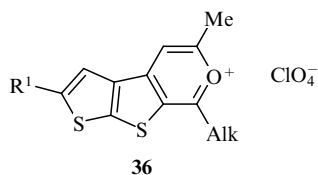
a — BuⁿLi, −70°C; *b* — S₈, −70°C, 20%-ный NH₄Cl; *c* — ClCH₂CO₂H, 40–45°C; *d* — H₂SO₄, 95–100°C.

Разработаны^{20–22} методы получения изомерных тиено[3,2-*b*]тиофенов **32–34** путем циклизации метиловых эфиров γ-тиенилтиоацетоксусных кислот **35a,b**, образованных из замещенных 3-бромтиофенов. Циклизация происходит в хлорбензоле в присутствии полифосфорной кислоты (PPA).



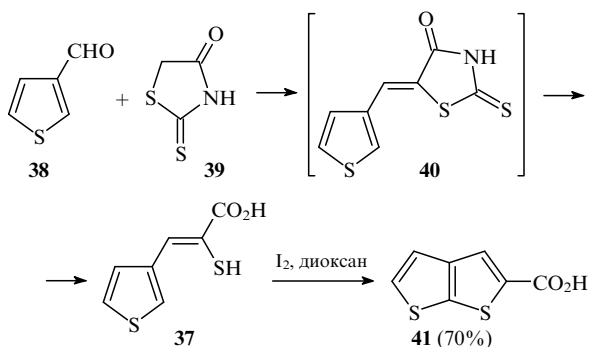
R¹ = Me, Et; R² = Me, OMe; R³ = H, Et.

Показано также, что ацилирование производных тиено[3,2-*b*]тиофенов **32**, **33** в системе ангидрид алифатической кислоты–70%-ная хлорная кислота приводит к соответствующим пирилевым солям типа **36** (для соединений **32**, R² = Me).

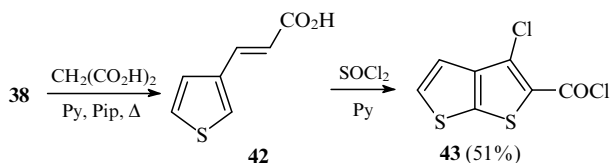


R¹ = Me, Et.

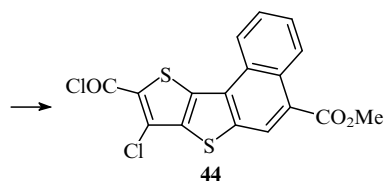
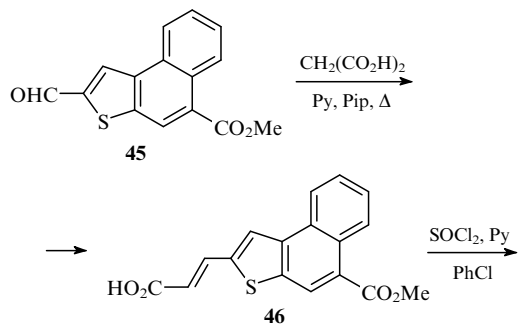
При синтезе изомерных тиенотиофенов и бензотиенотиофенов в качестве исходных соединений успешно использованы тиофенкарбальдегиды и их производные. Так, обработка 2-меркапто-3-(3-тиенил)акриловой кислоты (**37**), полученной с количественным выходом из тиофен-3-карбальдегида (**38**) и 2-тиоксотиазолидин-4-она (**39**) через интермедиат **40**, двумя эквивалентами иода в диоксане приводит к тиено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоте (**41**).²³



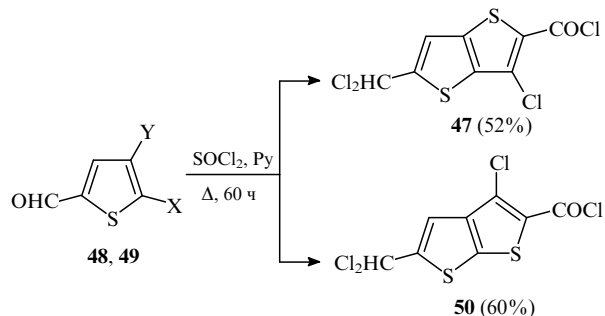
Конденсация тиофен-3-карбальдегида **38** с малоновой кислотой (реакция Дебнера) в смеси пиридина (Py) и пиперидина (Pip) при нагревании дает (*E*)-3-(3-тиенил)акриловую кислоту (**42**), при обработке которой тионилхлоридом в пиридине образуется хлорангидрид 3-хлортиено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты (**43**).^{24, 25} Аналогично из тиофен-2-карбальдегида получен хлорангидрид 3,5-дихлортиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты.^{24–26}



Та же методология использована и в синтезе более сложной гетероциклической системы — хлорангидрида 6-метоксикарбонил-3-хлорнафто[2',1':2,3-*b*]тиено[4,5-*d*]тиофен-2-карбоновой кислоты (**44**). Аннелированный тиофенкарбальдегид **45** реагирует с малоновой кислотой при кипячении в пиридине с двумя каплями пиперидина, а образующаяся неопределенная кислота **46** при смешивании с тионилхлоридом в хлорбензоле с небольшой примесью пиридина циклизуется в хлорангидрид **44**.²⁷

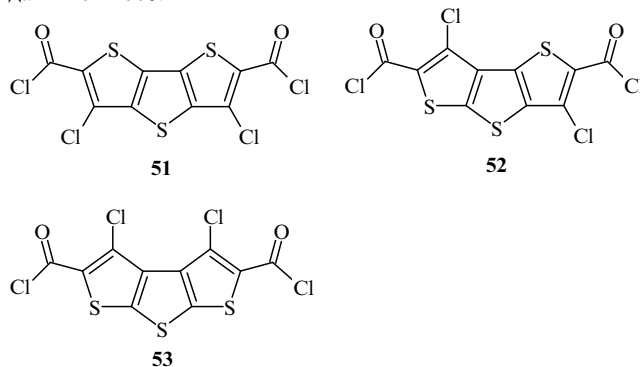


Осуществлен синтез хлорангидрида 3-хлор-5-дихлорметилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты (**47**) действием тионилхлорида в пиридине на 5-формилтиофен-2-илакриловую кислоту **48**.²⁸ Аналогично из ее изомера **49** получен хлорангидрид 3-хлор-5-дихлорметилтиено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты (**50**).

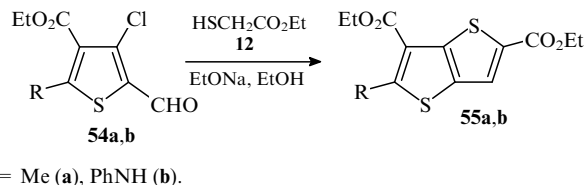


X = CH=CHCO₂H, Y = H (**48**); X = H, Y = CH=CHCO₂H (**49**).

Этим методом из изомерных тиофендиакриловых кислот синтезированы различные дитиенотиофены **51–53** с выходами 20–40%.

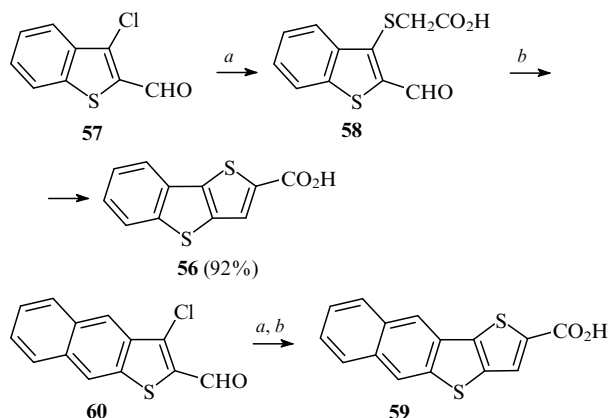


В синтезе тиено[3,2-*b*]тиофенов и их бензо- и нафтоаннелированных аналогов в качестве исходных соединений нашли применение и эфиры 4-хлор-5-формилтиофен-3-карбоновых кислот. Так, при взаимодействии 2-замещенных этил-4-хлор-5-формилтиофен-3-карбоксилатов **54a,b** с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты **12** с достаточно высокими выходами образуются соответствующие тиено[3,2-*b*]тиофеновые производные **55a,b**.^{29, 30}



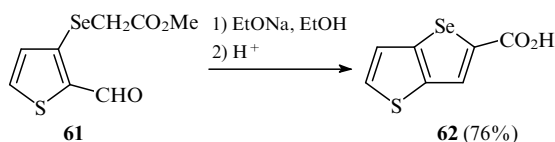
R = Me (**a**), PhNH (**b**).

Аналогичный подход использован при получении бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты (**56**) из замещенного бензо[*b*]тиофен-2-карбальдегида **57**³¹ (через производное тиогликолевой кислоты **58**) и нафто[2,3-*b*]тиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты (**59**) — из нафто[2,3-*b*]тиофен-2-карбальдегида **60**.³²

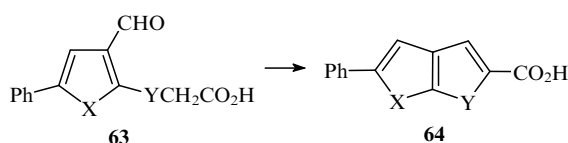


a — $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; b — 30%-ный KOH , 80–90°C, 30 мин.

Замещенные тиофенкарбальдегиды были применены также в синтезе родственных тиенотиофенов систем. Так, циклизацией метилового эфира тиофенсодержащей селанилуксусной кислоты **61** в присутствии EtONa в этаноле получена селенофено[3,2-*b*]тиофен-5-карбоновая кислота (**62**).^{33, 34}

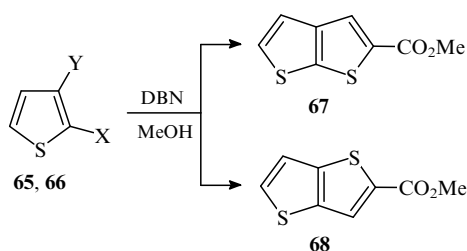


Из различных гетероциклических 2-халькогенуксусных кислот **63** авторы работы³⁵ синтезировали фууро-, пирроло-, селенофено- и тиено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоновые кислоты **64**.



$X = \text{NMe, O, S; Y} = \text{S, Se.}$

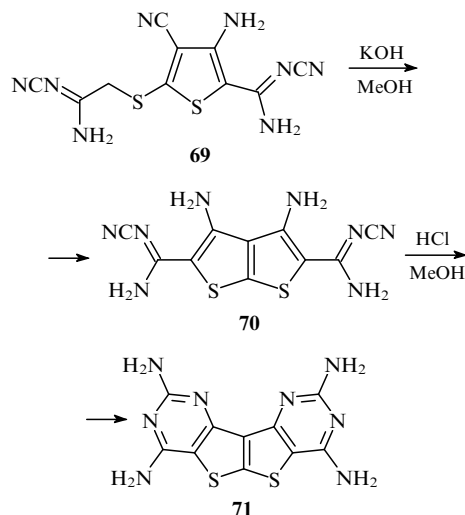
При циклизации изомерных тиофенов **65** и **66**, содержащих в положениях 2 и 3 альдегидную функцию и группировку $\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, под действием 1,5-дизабицикло[4.3.0]нон-5-ена (DBN) образуются метиловые эфиры тиено[2,3-*b*] (67) и -[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновых кислот (68) соответственно.³⁶



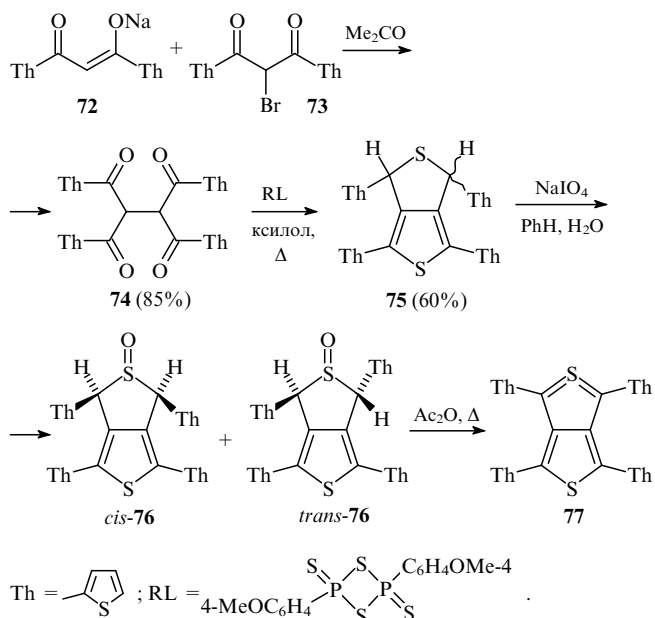
$X = \text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Me, Y} = \text{CHO}$ (**65**);

$X = \text{CHO, Y} = \text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ (**66**).

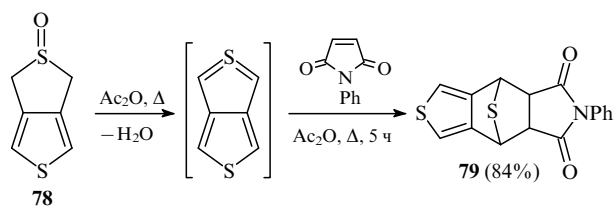
Внутримолекулярная конденсация использована также в синтезе более сложных объектов, в том числе тиенотиофенов с различными функциональными группами. В качестве «карбонильной компоненты» может выступать сложнэфирная и нитрильная функции.^{37, 38} Среди таких примеров синтеза тиенотиофеновой системы следует отметить превращение тиофен-4-карбонитрила **69** под действием KOH в 3,4-диамино-2,5-ди[амино(цианимино)метил]тиено[2,3-*b*]тиофен (**70**), который далее циклизуется в симметричный тетрацикл **71**.^{39, 40}



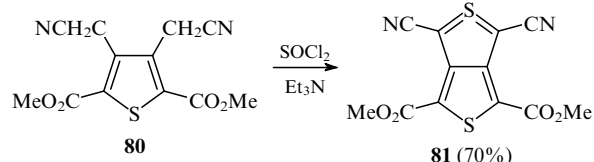
Тиофеновые производные использовались также в синтезе производных четвертого, так называемого неклассического, изомера тиенотиофена — тиено[3,4-*c*]тиофена.^{41, 42} Так, реакция натриевой соли дитеноилметана (**72**) и бромдитеноилметана (**73**) в ацетоне приводит к образованию 1,1,2,2-тетра-2-теноилэтана (**74**), сульфированием которого реагентом Лоуссона (RL) в кипящем ксилоле получена смесь двух стереоизомерных 1,3-дигидротииено[3,4-*c*]тиофенов (**75**). Эту смесь без очистки окисляли, а затем хроматографировали на силикагеле (элюент — CCl_4). В результате в индивидуальном виде были выделены *цис*- и *транс*-сульфоксиды **76**. Дегидратация неразделенной смеси изомеров **76** в кипящем уксусном ангидриде в атмосфере азота приводит к 1,3,4,6-тетра-2-тиенилтиено[3,4-*c*]тиофену (**77**) с выходом 84%, в то время как в случае аналогичного превращения *цис*-изомера **76** выход продукта понижается до 68%.⁴¹



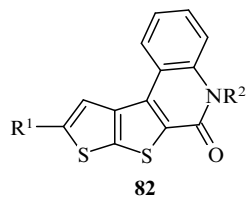
Дегидратация по Пуммереру 1*H*,3*H*-тиено[3,4-*c*]тиофен-2-оксида (**78**)⁴² позволила впервые генерировать незамещенный тиено[3,4-*c*]тиофен, который был охарактеризован при помощи химических ловушек, например в виде аддукта **79** с *N*-фенилмаленимидом.⁴³



Реакция тиенилдинитрила **80** с тионилхлоридом в присутствии триэтиламина приводит к очень стабильному в твердом состоянии тиено[3,4-*c*]тиофену **81**, содержащему только электроноакцепторные заместители.^{44, 45}

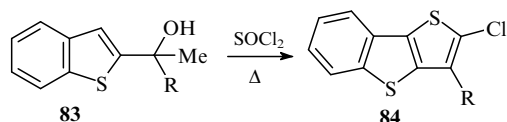


Многостадийными синтезами, включающими альдольную конденсацию тиофен-3-карбальдегида **38** и малоновой кислоты или реакцию Хека с использованием 3-бромтиофена **30** или 4-бромтиофен-2-карбоксилата, были получены тиено[3',2':4,5]тиено[2,3-*c*]хинолоны **82**, показавшие высокую противоопухолевую активность.⁴⁶



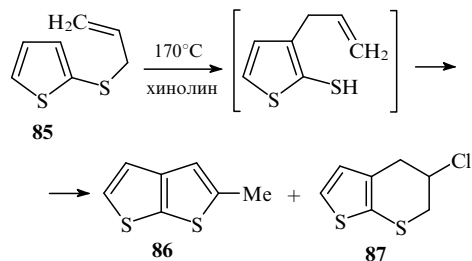
$R^1 = \text{H, MeO}_2\text{C, Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH, Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NPh};$
 $R^2 = \text{H, Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3.$

Описана⁴⁷ циклизация бензотиофенов **83**, содержащих третичную спиртовую группу, под действием тионилхлорида. При этом образуются бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]тиофены **84**.

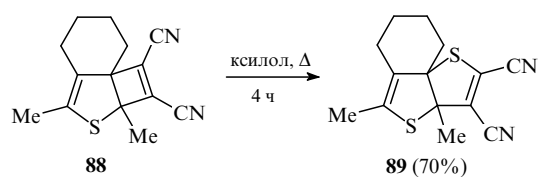


$R = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i.$

Изомерные тиенотиофены могут быть синтезированы и из других производных тиофена. При изучении 3,3-сигматропной перегруппировки аллил-2-тиенилсульфида (**85**) из реакционной смеси были выделены 2-метилтиено[2,3-*b*]тиофен (**86**) и 3-хлор-3,4-дигидро-2*H*-тиено[2,3-*b*]тиопиран (**87**) с суммарным выходом до 60%.^{48–50}



Обнаружено также, что серосодержащий трициклический динитрил **88** при кипячении в ксилоле превращается в 3*a*,5-диметил-3*aH*-6,7,8,9-тетрагидробензо[*c*]тиено[3,2-*b*]тиофен (**89**).⁵¹

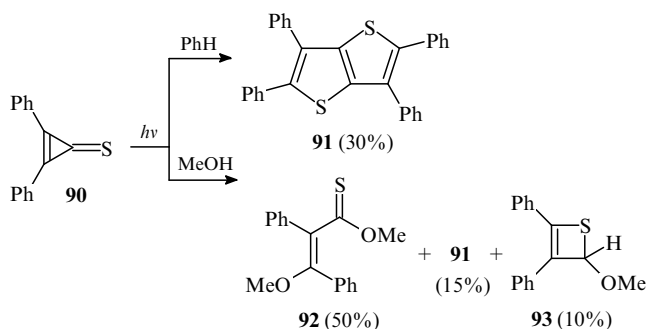


Анализ приведенных выше методов синтеза тиенотиофенов и их аналогов на основе производных тиофена показывает, что наиболее часто и плодотворно в качестве исходных соединений применяются моно- и дибромзамещенные тиофены. Следует отметить, что ключевой стадией этого подхода является внутримолекулярная циклизация полученных из них соединений, при которой взаимодействуют вицинально расположенные карбонильные функции (как правило, формильные или ацильные) и фрагменты с активированной метиленовой группой.

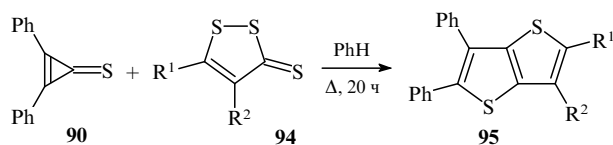
2. Циклопропентионы в синтезе тиенотиофенов

Циклопропентионы превращаются в тиенотиофены как под действием облучения, так и при нагревании. Однако этот метод не нашел широкого распространения как из-за малой доступности исходных соединений, так и вследствие небольших выходов желаемых продуктов.

Фотодимеризация 2,3-дифенилциклопропентиона (**90**) в бензоле⁵² протекает региоселективно: образуется ожидаемый 2,3,5,6-тетрафенилтиено[3,2-*b*]тиофен (**91**). При проведении этого процесса в метаноле основным продуктом является метил-1-метокси-2-фенилтиоциннамат (**92**), а тиенотиофен **91** и 3,4-дифенил-2-метокситиетан (**93**) были выделены как побочные продукты.^{53, 54}



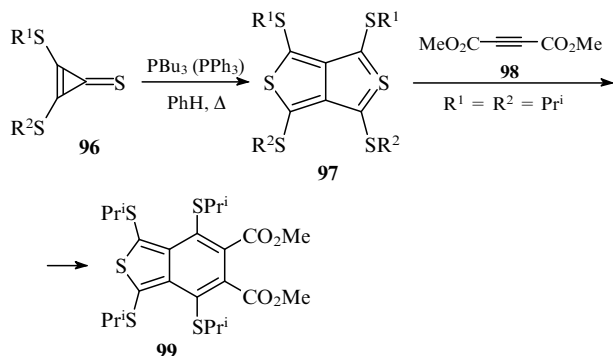
Циклопропентион **90** реагирует с 4,5-дизамещенными 1,2-дителиол-3-тионами **94** при кипячении в абсолютном бензоле в темноте, при этом происходит элиминирование двух атомов серы и образование тиено[3,2-*b*]тиофенов **95**.⁵⁵



$R^1 = R^2 = \text{Me, Ph}; R^1 - R^2 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}=\text{CH})_2.$

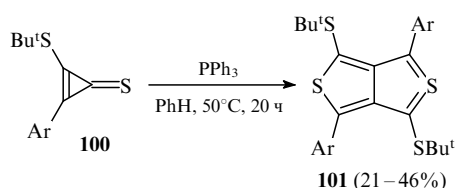
1,2-Дителиол-3-тион **94** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) в результате кипячения с порошкообразной медью в хлорбензоле (6.5 ч) циклизуется в тиенотиофен **91** с выходом 39%.^{56, 57}

2,3-Ди(алкилтио)циклопропентионы **96** под действием трифенил- или трибутилфосфина (кипячение в бензоле в атмосфере азота, 4 ч) димеризуются в 1,3,4,6-тетра(алкилтио)тиено[3,4-*c*]тиофены (**97**) с умеренными выходами.^{58, 59} Этими же авторами показано, что тиенотиофен **97** ($R^1 = R^2 = \text{Pr}^i$) вступает в реакцию циклоприсоединения с диметилацетилендикарбоксилатом (**98**) с образованием 5,6-диметоксикарбонилбензо[*c*]тиофена (**99**).



$R^1 = \text{Pr}^i, \text{Bu}^t; R^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t.$

Позднее^{60,61} при обработке циклопропентионов **100** трифенилфосфином (бензол, 50°C, атмосфера аргона) получены 1,4-бис(*трет*-бутилтио)-3,6-диарилтиено[3,4-*c*]тиофены **101**.

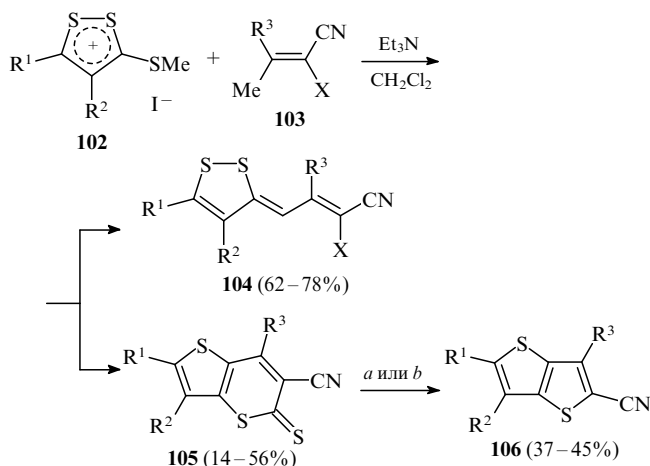


$\text{Ar} = \text{Ph}, \text{тиен-2-ил}.$

Аналогичная методика — взаимодействие циклопропентионов с трибутилфосфином — использована в синтезе замещенных тиено[3,2-*b*]тиофенов.⁶²

3. Дитиины в синтезе тиенотиофенов

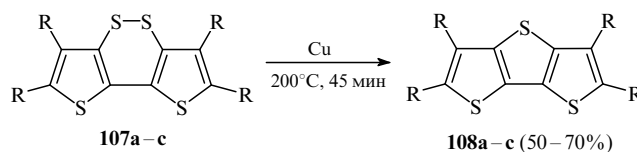
Примеры применения дитиинов для получения тиенотиофенов представлены четырьмя типами реакций. Так, 3-метилтио-1,2-дитиолиевые ионы **102** взаимодействуют с производными малоновой кислоты **103** с образованием γ -дитиолиденовых нитрилов **104** и 6-цианотиено[3,2-*b*]тиопирантионов **105**. Последние при окислении H_2O_2 в уксусной кислоте или при последовательной обработке NaOH и BrCH_2CN превращаются в 2-цианотиено[3,2-*b*]тиофены **106**.⁶³ Этим способом получен достаточно большой ряд тиенотиофенов, содержащих нитрильную группу и перспективных с точки зрения дальнейших модификаций.



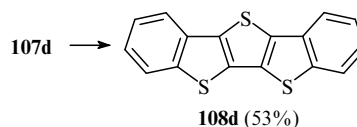
$R^1 = \text{H}, \text{Bu}, \text{SMe}, \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4; R^2, R^3 = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4;$
 $X = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}; a - \text{H}_2\text{O}_2, \text{AcOH}; b - 1) \text{NaOH}, 2) \text{BrCH}_2\text{CN}.$

При нагревании дитиеноаннелированных 1,2-дитиинов **107a–c** с порошкообразной медью (200°C, 45 мин) образуются дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофены **108a–c**.^{64,65} В результате аналогичного превращения бензоаннелированного

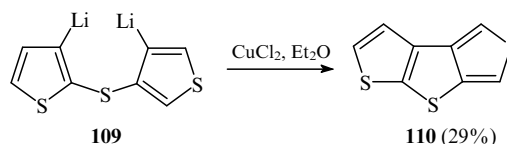
дитиина **107d** ($R-R = (\text{CH}=\text{CH})_2$) получен бис(бензо[4,5]-тиено)[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофен (**108d**).⁶⁶



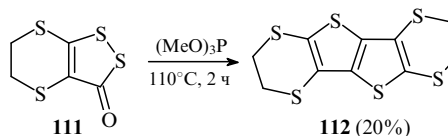
$R = \text{H} (\text{a}), \text{Me} (\text{b}), \text{Ph} (\text{c}).$



Незамещенный дитиенотиофен **108a** ранее был синтезирован обработкой 2,2'-дилитий-3,3'-дитиенилсульфида дихлоридом меди в эфире.⁶⁷ Этот метод успешно использован и для окислительной циклизации соответствующего дилитийдитиенилсульфида **109** в дитиено[2,3-*b*:3',4'-*d*]тиофен (**110**) (выход 29%).⁶⁸ Аналогично были получены описанные выше дитиено[2,3-*b*:3',2'-*d*]тиофен (**10**) (32%) и дитиено[3,4-*b*:3',4'-*d*]тиофен (**11**) (31%) (см. раздел II.1).⁶⁸



Нагревание суспензии 4,5-этилендитио-1,2-дитиол-3-она (**111**) в триметилфосфите в атмосфере азота (110°C, 2 ч) приводит к 2,3:5,6-бис(этилендитио)тиено[3,2-*b*]тиофену (**112**).⁶⁹

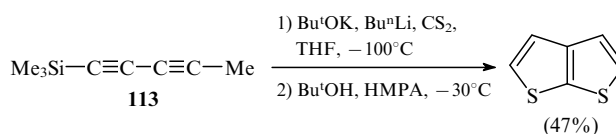


Следует отметить, что практически во всех описанных случаях выходы невысоки, поэтому данный подход представляет скорее теоретический, чем препаративный интерес.

4. Сероуглерод в синтезе тиенотиофенов

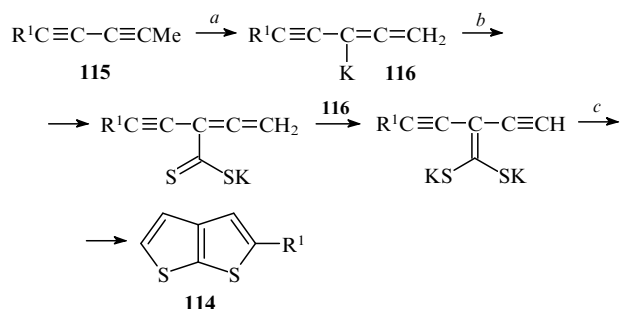
В синтезе тиенотиофенов довольно успешно применяются методы, основанные на взаимодействии сероуглерода с соединениями, содержащими систему сопряженных тройных связей или активную метиленовую группу. Это обычно многостадийные превращения, требующие тщательной подготовки и очистки реагентов и растворителей.

Незамещенный тиено[2,3-*b*]тиофен с удовлетворительным выходом получен из триметилсилилпента-1,3-диина (**113**) в чрезвычайно мягких условиях. Методика предполагает обратный порядок прибавления реагентов: сначала к суспензии Bu^tOK в сухом ТГФ при -100°C добавляют *n*-бутиллитий, а затем последовательно — алкин при -80°C , CS_2 при -100°C и раствор Bu^tOH в сухом ГМФТА при -30°C .⁷⁰



Авторами работ^{71–73} предложен одnoreакторный (one-pot) метод синтеза тиено[2,3-*b*]тиофенов **114** с использованием динов **115** и CS_2 в качестве «строительных блоков» (выходы составляют 44–48%). В качестве интермедиата

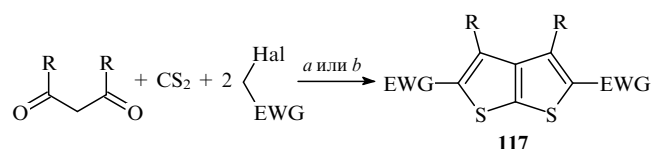
зафиксировано производное аллена **116**. Если при тройной связи заместителем является триметилсилильная группа, то она в процессе реакции (как и в предыдущем случае) элиминирует.



$\text{R}^1 = \text{Me}_3\text{Si}$ (Н для **114**), Alk, N(Alk)₂, SAlk;

$a - \text{Bu}^n\text{Li}$, Bu^nOK , THF, C_6H_{14} ; $b - \text{CS}_2$, -100°C ; $c - \text{Bu}^n\text{OH}$, HMPT (HMPT — гексаметилфосфортриамид).

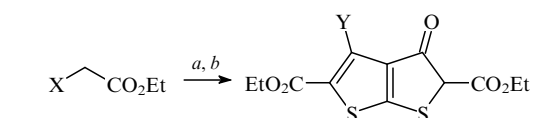
Разработан технологически удобный одностадийный метод синтеза 2,5-функционализированных тиено[2,3-*b*]тиофенов **117** исходя из 1,3-дикетонов. В нем используются сероуглерод и алкилирующие агенты, имеющие электроноакцепторные группы. Реакция протекает либо в абсолютном ДМФА в присутствии безводного KF как промотора конденсации (выходы 36–67%),⁷⁴ либо в условиях межфазного катализа (выходы 78–93%)⁷⁵ (см. также ⁷⁶).



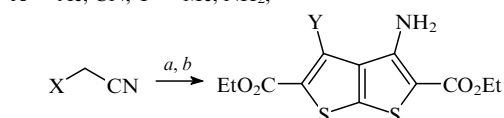
$\text{R} = \text{Me}$, Ph, 4-MeC₆H₄ (*p*-Tol); Hal = Br, Cl; EWG = CN, Ac, CO₂Et, CONHPh, CONH-тиазол-2-ил;

$a - \text{KF}$, DMF; $b - \text{K}_2\text{CO}_3$, Bu_4^+NBr , PhH, H₂O.

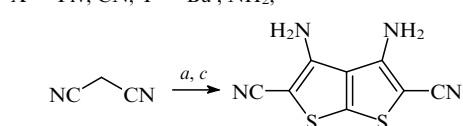
Позднее⁷⁷ этот подход был распространен на синтез оксо- и аминзамещенных тиено[2,3-*b*]тиофенов. В качестве исходных использовали соединения, содержащие активную метиленовую группу (3-кетозфиры, малонитрил, этилцианоацетат или 3-кетонитрил), а в качестве алкилирующих агентов — этиловый эфир или нитрил бромуксусной кислоты. Выходы тиенотиофенов составляют 61–87%.



$\text{X} = \text{Ac}$, CN; $\text{Y} = \text{Me}$, NH₂;



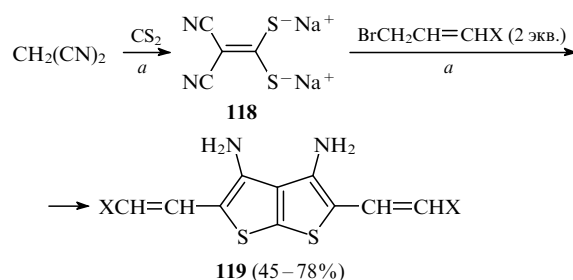
$\text{X} = \text{Piv}$, CN; $\text{Y} = \text{Bu}^t$, NH₂;



$a - \text{CS}_2$, K_2CO_3 , DMF; $b - \text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (2 экв.); $c - \text{BrCH}_2\text{CN}$ (2 экв.); Piv = Bu^c(O).

К этому же типу реакций можно отнести взаимодействие сероуглерода с малонитрилом в присутствии металата натрия в метаноле с последующей обработкой образующегося дицианодитиоацетата **118** производными γ-бром-

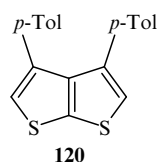
кетоновых кислот.⁷⁸ Конечными продуктами являются диаминозамещенные тиенотиофены **119**.



$\text{X} = \text{CN}$, CO₂Me; $a - \text{MeONa}$, MeOH.

Динитрил **118** использован и в синтезе других производных тиено[2,3-*b*]тиофенов.⁷⁹ Модификациями этого способа получены различные три- и тетразамещенные тиено[2,3-*b*]тиофены.^{80–83}

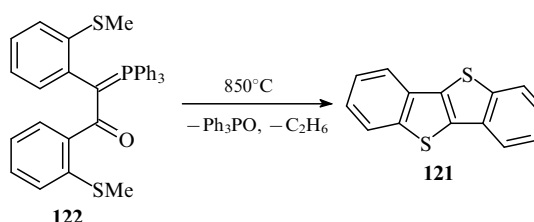
Описан⁸⁴ также синтез *пери*-замещенного 3,4-диарил-тиенотиофена **120** из (4-MeC₆H₄CH₂)₂CO через соответствующий кетендитиоацеталь, дикмановскую циклизацию, гидролиз и декарбоксилирование.



5. Высокотемпературный синтез

Высокотемпературный синтез серосодержащих гетероароматических систем уже в течение 30 лет привлекает внимание исследователей, преимущественно российских. Данный метод предполагает использование как широкого круга исходных субстратов (алифатических, ароматических, гетероароматических соединений), так и различных доноров серы (элементарная сера, сероводород, диалкилсульфиды).

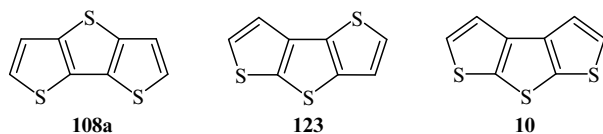
Впервые образование тиенотиофенов в условиях пиролиза описал Фридман в 1916 г.^{85–88} Реакция протекает при действии серы на алифатические и ароматические углеводороды при температурах 270–320°C и повышенном давлении. Позднее этим методом с использованием в качестве исходных соединений бензилбромид и его производных,^{89,90} 1,2-дифенил-1,2,3-трихлорэтана,⁹¹ *o*-галогентолуолов⁹² при температурах 200–280°C был получен бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]бензо[*b*]тиофен (**121**) с выходами до 50%. Последний также образуется с выходом 36% в результате тандемной радикальной циклизации 2-метилтиофенилзамещенного фосфорного ильда **122** в условиях вакуумного флэш-пиролиза при 850°C.^{93,94}



Кроме того, тиенотиофен **121** получен газовой фазой пиролизом бензотрихлорида при 400°C в атмосфере сероводорода (выход 67%).⁹⁵

1,2-Дихлорэтилен реагирует с сероводородом в газовой фазе при 420–520°C в кварцевой трубке. При этом образуется сложная смесь продуктов, в которой зафиксированы тиено[2,3-*b*]тиофен и тиено[3,2-*b*]тиофен (суммарный выход 4.5%).^{96,97} Тиено[2,3-*b*]тиофен получается в результате газо-

фазной реакции 2-хлортиофена с сероводородом и ацетиленом при 600°C.⁹⁸ Если вместо ацетилена используется диметилселенид, в итоговой смеси присутствуют дитиенотиофен **108a** и дитиено[3,2-*b*;2,3-*d*]тиофен (**123**) (выход 3%).⁹⁹ Образование дитиенотиофена **10**, наряду с другими продуктами, происходит при термоллизе (500–600°C) 2,2'-дитиенилсульфида в атмосфере азота и сероводорода,¹⁰⁰ а в атмосфере сероводорода — дитиенотиофенов **10** и **108a**.¹⁰¹



Тиено[2,3-*b*]тиофен получен также высокотемпературной реакцией 2-хлортиофена с ацетиленом и сероводородом^{102, 103} или диметилсульфидом,¹⁰³ а также взаимодействием тиофен-2-тиола с ацетиленом.¹⁰⁴ Аналогичная реакция 2-хлортиофена со смесью диэтилди- и трисульфидов приводит к смеси тиено[2,3-*b*]тиофена и тиено[3,2-*b*]тиофена с выходами 10–32%.¹⁰⁵ Проведение этой реакции в присутствии ацетилена несколько повышает выход (до 36%) смеси тиенотиофенов.¹⁰⁶

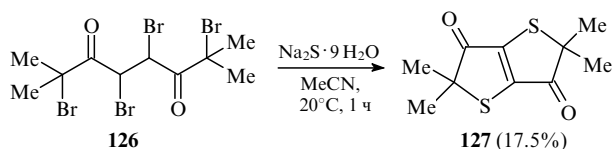
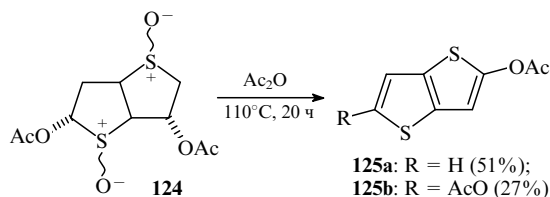
Смесь тиофена и изомерных тиенотиофенов (суммарный выход 85%) получена при взаимодействии диметилсульфида, диэтилдисульфида, диэтилтрисульфида и диэтилтетрасульфида с ацетиленом в газовой фазе.¹⁰⁷ Найдено также, что аллил(2-тиенил)сульфид при 350–410°C в газовой фазе превращается в смесь тиофен-2-тиола, бис(2-тиенил)сульфида и 2-метилтиено[2,3-*b*]тиофена; в присутствии ацетилена наряду с этими продуктами образуется и тиено[2,3-*b*]тиофен.¹⁰⁸ Термоллизом (при 540°C) смеси ди(проп-1-енил)сульфида и 2-хлор(или бром)тиофена получена смесь тиено[2,3-*b*]тиофена и тиено[3,2-*b*]тиофена.¹⁰⁹

Таким образом, достоинством данного способа получения тиенотиофенов является доступность исходных соединений, из недостатков следует отметить необходимость применения специальной аппаратуры, образование почти во всех случаях большого числа побочных продуктов и небольшие выходы желаемых веществ.

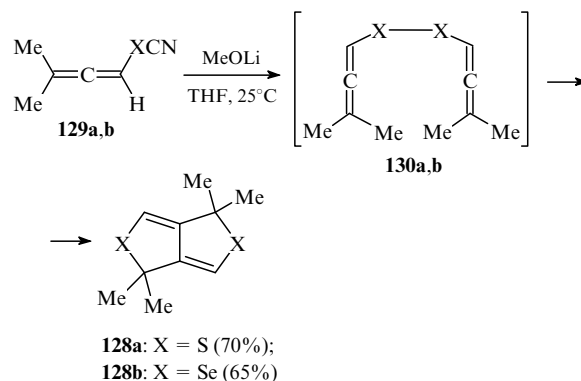
6. Другие методы синтеза тиенотиофенов и их аналогов

Существует небольшое число оригинальных методик, по которым получены отдельные представители этого класса гетероциклических соединений и их селено- и теллуросодержащих аналогов. Наиболее интересные из них приведены ниже.

Среди других подходов к синтезу тиенотиофенов можно упомянуть перегруппировку Пуммерера дисульфоксида **124**, приводящую к смеси 2-ацетилтиено[3,2-*b*]тиофенов **125a,b**,¹¹⁰ и взаимодействие 2,4,5,7-тетрабром-2,7-диметил-3,6-октандиона (**126**) с гидратом сульфида натрия с образованием 2,2,5,5-тетраметил-2,3,5,6-тетрагидротieno[3,2-*b*]тиофен-3,6-диона (**127**).¹¹¹

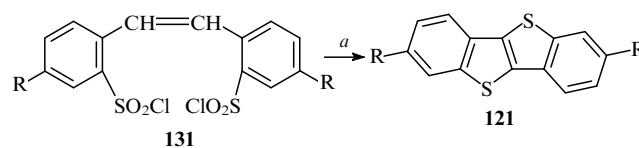


Осуществлен синтез замещенного тетрагидротieno[3,4-*c*]тиофена (**128a**) и его селенового аналога (**128b**) действием метоксида лития на γ,γ -диметилаллилтио(или селено)цианаты **129a,b**.^{112–114} Многостадийный механизм реакции включает образование бис(диметилаллил)халькогенидов **130a,b** как ключевых интермедиатов, последовательно претерпевающих [3,3]-сигматропную перегруппировку и двойное присоединение по Михаэлю халькогенсодержащей группы.



X = S (a), Se (b).

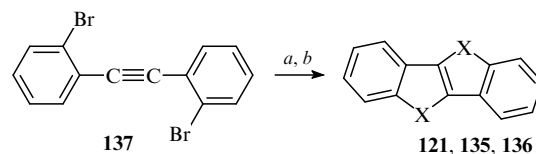
Авторами работ^{115–118} разработан новый способ получения бензоаннелированного тиенотиофена, основанный на восстановлении стильбен-2,2'-дисульфохлорида (**131**) концентрированной иодистоводородной кислотой в уксусной кислоте. Этот подход применим и для синтеза 2,7-дизамещенных производных тиенотиофенов **121** при использовании соответствующих 4,4'-дизамещенных дисульфохлоридов.



R = H (79%), NH₂; a — 55%-ная HI, AcOH, 100°C, 8 ч.

Диэтиловый эфир 2,2'-динитро-(*E*)-стильбен-4,4'-дикарбоновой кислоты **132** оказался удобным исходным соединением в синтезе диэтилбензо[*b*]тиено[3,2-*b*]бензо[*b*]тиофен-2,7-дикарбоксилата (**133**) и его селенового аналога **134** (схема 3).¹¹⁹

Серо-, селено- и теллурсодержащие гетероароматические системы **121**, **135** и **136** получены последовательной обработкой 2,2'-дибромдифенилацетилена (**137**) *tert*-бутиллитием и халькогенами в безводном тетрагидрофуране при температуре –80°C в атмосфере аргона.¹²⁰

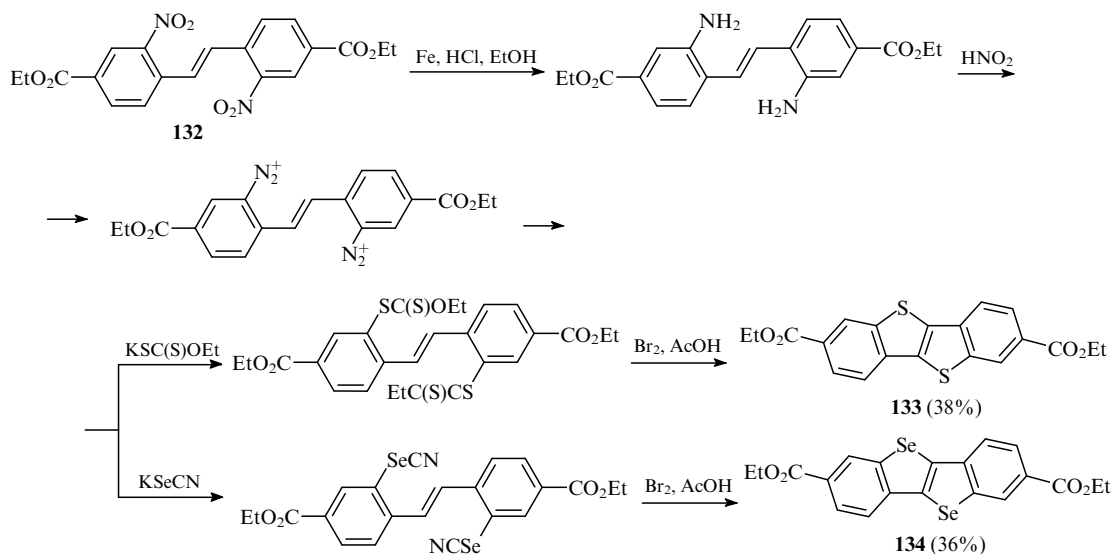


X = S (**121**, 49%), Se (**135**, 52%), Te (**136**, 55%); a — Bu^tLi, THF, –80°C, Ar; b — халькоген (S, Se или Te).

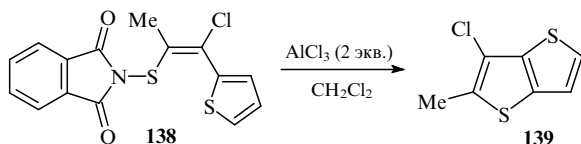
Селеновый вариант перегруппировки Кляйзена пропаргилселенохалькогенофенов был использован в синтезе конденсированных бициклических систем: тиено[2,3-*b*]-2*H*-селенопирана, тиено[3,2-*b*]-2*H*-селенопирана, 5-метилселенофено[2,3-*b*]теллурифена и 5-метилселенофено[3,2-*b*]тиофена.¹²¹

Реакция серы с диметилацеталем диметилформамида¹²² и 2,5-диметилгекс-3-ин-2,5-диолом¹²³ приводит к замещенным тиено[3,2-*b*]тиофенам.

Схема 3



Взаимодействие сульфенамида **138** с двумя эквивалентами хлористого алюминия дает с приемлемым выходом 3-хлор-2-метилтиено[3,2-*b*]тиофен (**139**).¹²⁴



Описан также синтез метил-3-гидрокситиено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоксилатов циклизацией замещенных метиловых эфиров 3-гидрокситиофен-2-карбоновой кислоты.¹²⁵

Таким образом, представленный выше материал свидетельствует о многообразии синтетических приемов, использующихся для получения производных тиенотиофенов.

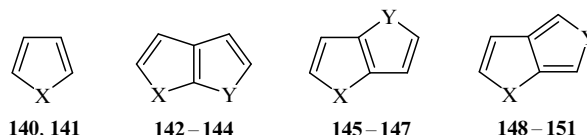
III. Реакционная способность и химические превращения

Гетероатом в пятичленном π -избыточном гетероароматическом соединении определяет химическое поведение молекулы в целом. Гетероатом является не только поставщиком электронов для образования ароматической π -электронной системы, но и ориентантом, определяющим направление атаки электрофильных или нуклеофильных агентов. В конденсированных π -избыточных гетероциклах, содержащих два или более гетероатома, на реакционную способность соединений и на их физические свойства оказывает значительное влияние не только взаимное расположение гетероатомов, но и электронные эффекты, обусловленные их природой.

1. Реакционная способность

Квантово-химические подходы к оценке реакционной способности тиенотиофенов и их аналогов использовались еще в середине 1970-х годов.^{2, 5, 126} Позднее авторами работ^{127, 128} осуществлены квантово-химические расчеты молекул тиофена, селенофена, различных изомерных тиенотиофенов, селенофенотиофенов, селенофеноселенофенов и их всевозможных S -протонированных форм (σ -комплексов) в реакциях электрофильного замещения полуэмпирическим методом LCAO SCF MO, рассматривающим все валентные электроны (CNDO/2). В качестве индексов реакционной способности использованы заряды на атомах углерода Q_c (статический индекс), а также энергия локализации A^+

(динамический индекс, который в приближении CNDO/2 определялся как $A^+ = E_{\text{полн}}M - E_{\text{полн}}MH^+$, где $E_{\text{полн}}M$ и $E_{\text{полн}}MH^+$ — полные энергии ароматической молекулы и ее σ -комплекса с протоном соответственно). Метод индексов реакционной способности, дополненный подходом «псевдоатомов», моделирующих электрофильный агент, позволяет достаточно корректно интерпретировать экспериментальные данные по реакциям электрофильного замещения в конденсированных гетероароматических системах с различными гетероатомами. Кроме того, из полученных значений Q_c и A^+ (относительно положения 3 в тиофене) следует, что существует зависимость направления электрофильной атаки от природы и размера атакующей частицы. Этот эффект в основном определяет различие в реакционной способности субстратов.



140: X = S; **141:** X = Se; **142:** X = Y = S; **143:** X = S, Y = Se; **144:** X = Y = Se; **145:** X = Y = S; **146:** X = S, Y = Se; **147:** X = Y = Se; **148:** X = Y = S; **149:** X = Se, Y = S; **150:** X = S, Y = Se; **151:** X = Y = Se.

Результаты расчетов позволили составить теоретический ряд относительной реакционной способности различных положений соединений **140–151** в реакции электрофильного замещения: C(4) (**150**) > C(4) (**148**) > C(4) (**151**) > C(4) (**149**) > C(6) (**150**) > C(6) (**148**) > C(6) (**151**) > C(6) (**149**) > C(2) (**145**) > C(5) (**146**) > C(2) (**147**) > C(2) (**143**) > C(2) (**149**) > C(2) (**142**) > C(2) (**148**) > C(2) (**144**) > C(2) (**151**) > C(5) (**143**) > C(2) (**150**) > C(2) (**140**) > C(2) (**141**) > C(3) (**149**) > C(3) (**143**) > C(3) (**148**) > C(3) (**144**) > C(3) (**151**) > C(3) (**142**) > C(3) (**150**) > C(4) (**143**) > C(3) (**146**) > C(3) (**145**) > C(3) (**147**) > C(6) (**146**) > C(3) (**147**) > C(3) (**140**).⁵ Эта последовательность подтверждена экспериментальными данными. Например, при изучении реакций ацетилирования, формилирования и хлорирования тиофена (**140**), тиено[2,3-*b*]тиофена (**142**) и тиено[3,2-*b*]тиофена (**145**) был получен следующий ряд реакционной способности различных положений этих соединений: C(2) (**145**) > C(2) (**142**) > C(2) (**140**) > C(3) (**142**) > C(3) (**145**) > C(3) (**140**).¹²⁹ Было также найдено,¹³⁰ что при формилировании тиено[3,4-*b*]тиофена (**148**) положение 4 более легко подвергается атаке электрофильной частицы по сравнению с положением 6.

Изучена скорость детритирования тиено[2,3-*b*]тиофена (**142**), тиено[3,2-*b*]тиофена (**145**), дитиено[2,3-*b*:3',2'-*d*]тиофена (**10**), дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофена (**108a**) и дитиено[2,3-*d*:2',3'-*d*]тиофена (**123**), специально меченных изотопом ^3H в каждом положении, в трифторуксусной кислоте или в ее смеси с уксусной кислотой.^{131, 132} Установлено, что все тиофеновые системы довольно активны в реакциях электрофильного замещения. Реакционная способность соответствующих α - и β -положений несколько увеличивается при переходе от тиофена к тиенотиофенам, и в еще большей степени — при переходе от тиенотиофенов к дитиенотиофенам.

Методом конкурирующих реакций исследована сравнительная реакционная способность в реакциях электрофильного замещения селенофено[3,2-*b*]тиофена (**143**) и -селенофена (**144**) по отношению к тиено[3,2-*b*]тиофену (**142**).¹³³ Найден следующий порядок изменения реакционной способности: **144** > **143** > **142**. Он хорошо согласуется с более высокой скоростью замещения в селенофене по сравнению с тиофеном в реакциях ацетилирования, формилирования и хлорирования.

Изучено³⁴ также конкурирующее металлизирование двухкомпонентных смесей тиено[3,2-*b*]тиофена (**142**) и селенофено[3,2-*b*]тиофена (**143**), селенофенотиофена **143** и тиофена (**140**), селенофенотиофена **143** и селенофена (**141**), тиофена (**140**) и селенофена (**141**). Реакции проводили с недостатком Bu^nLi в абсолютном эфире при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ с последующим гидролизом тяжелой водой. Масс-спектрометрический анализ образующихся продуктов позволил составить ряд относительной реакционной способности изученных соединений: **143** > **142** > **141** > **140**.³⁴

Для сопоставления реакционной способности тиено[2,3-*b*]тиофена (**142**) и селенофено[2,3-*b*]тиофена (**143**) использован также метод конкурирующего ацетилирования их смесей с тиофеном (**140**) или селенофеном (**141**) хлористым ацетилом в присутствии хлорного олова (CHCl_3 , 25°C).³⁵ Обнаружено, что селенофеновые циклы более реакционноспособны, чем тиофеновые.

Приведенные примеры показывают хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов по оценке реакционной способности изучаемых соединений в наиболее характерных для ароматических систем реакциях электрофильного замещения.

2. Химические превращения

Исследования химических превращений изомерных тиенотиофенов в последние 20 лет были направлены в основном на поиск возможности использования этих субстратов в синтезе новых полианнелированных гетероароматических систем, а также соединений, обладающих практически полезными свойствами. Эти вещества могут выступать как электроноакцепторы и электронодоноры, на их основе синтезировано большое число комплексов с переносом заряда. Производные тиенотиофенов были предложены для применения в качестве медицинских препаратов, пестицидов, электропроводящих полимеров, жидких и клатратных кристаллов, органических проводников или сверхпроводников, фоточувствительных рецепторов, материалов для оптоэлектроники (нелинейные оптические хромофоры), красителей и др. Наиболее характерные реакции данного класса соединений (металлирование, реакции конденсации и фотохимические циклизации) прекрасно иллюстрируют его огромный синтетический потенциал.

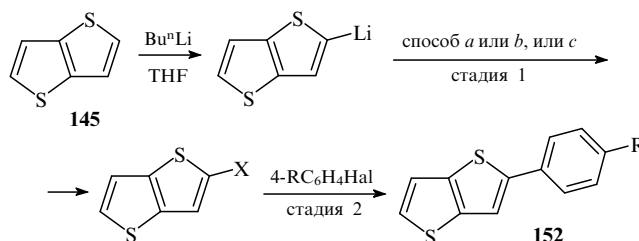
а. Металлирование

Для синтеза разнообразных функциональнозамещенных тиенотиофенов наиболее часто и успешно применяют реакцию литирования, обычно в качестве реагента используют

n-бутиллитий. Образующиеся при этом литиевые интермедиаты могут реагировать с большим набором электрофилов.

Например, тиено[3,2-*b*]тиофен (**142**)^{134–141} и его алкильные производные^{136, 137, 142, 143} легко металлизуются *n*-бутиллитием по α -положению, что может быть использовано для получения α -замещенных тиенотиофенов. Этим способом в молекулы тиенотиофенов были введены такие заместители, как Br (см.¹³⁹), I (см.¹³⁴), MgBr ,¹⁴³ ZnCl , SnBu_3 , B(OH)_2 (см.¹³⁵), SeMe , TeMe ,¹³⁶ SR ($\text{R} = \text{Me}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$),¹³⁷ SMe ,¹⁴¹ SEt ,¹⁴² SO_2Me , SO_2NH_2 ,¹³⁷ CHO ¹⁴⁰ и CO_2Me .¹³⁷

Литиевые производные тиено[3,2-*b*]тиофена (**145**) использованы в синтезе 2-арилтиено[3,2-*b*]тиофенов **152** через различные металло(или бор)органические интермедиаты.¹³⁵



$\text{R} = \text{H}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{SO}_2\text{Me}; \text{Hal} = \text{Br}, \text{I}.$

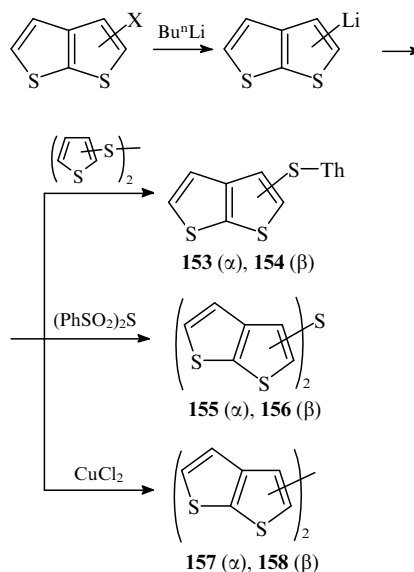
Спо- соб	X	Условия реакции		Выхо- ды, %
		1 стадия	2 стадия	
a	ZnCl	ZnCl_2 , THF	Pd(dba)_2 , PPh_3 , DMF	10–85
b	B(OH)_2	$\text{B(OBu}^n)_3$, THF	$\text{Pd(PPh}_3)_4$, Ba(OH)_2 , DME	40–55
c	SnBu_3	Bu_3^nSnCl , THF	$\text{Pd(PPh}_3)_4$, диоксан	< 60

dba — дибензилиденкетон, DME — 1,2-диметоксиэтан.

Металлирование тиено[3,2-*b*]тиофена **145** двумя эквивалентами Bu^nLi с последующей обработкой образующегося 2,5-дилитийпроизводного различными реагентами (CO_2 , ДМФА, $(\text{MeS})_2$, $(\text{PhS})_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2$, $(\text{Bu}^t\text{Me}_2\text{Si})_2$) приводит к соответствующим дизамещенным тиенотиофенам.^{15, 138, 144}

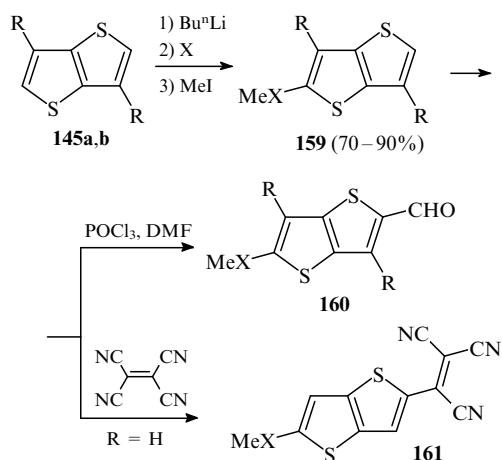
С использованием обменных реакций галоген–литий был осуществлен выход к сульфидам тиенотиофенов **142**, **145**, с помощью которых синтезированы тетратиеноцен **6** и пентатиеноцен **7** (см. раздел II.1).^{7, 145}

Литиевые интермедиаты применили для получения соответствующих 2(α)- или 3(β)-замещенных производных тиенилсульфидов **153**, **154**, тиено[2,3-*b*]тиенилсульфидов **155**, **156** и тиено[2,3-*b*]тиенилтиено[2,3-*b*]тиофенов **157**, **158**.¹⁴⁶



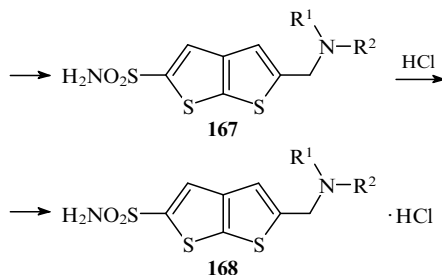
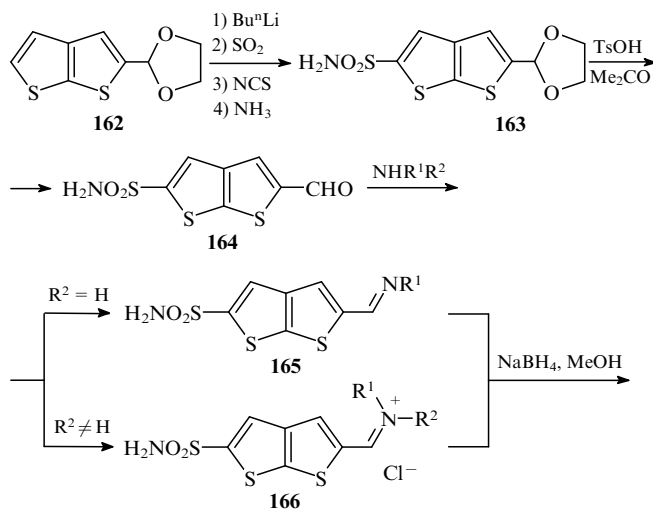
$\text{X} = \text{Br}, \text{I}.$

Литиированием тиено[3,2-*b*]тиофенов **145a,b** с последующей обработкой образующихся 2-литийпроизводных халькогенами и метилиодидом синтезированы халькогениды **159**.¹³⁶ Формилированием последних по Вильсмайеру–Хааку получены альдегиды **160**, а реакцией с тетрациановинилом в ДМФА — 5-трициановинилпроизводные **161**.



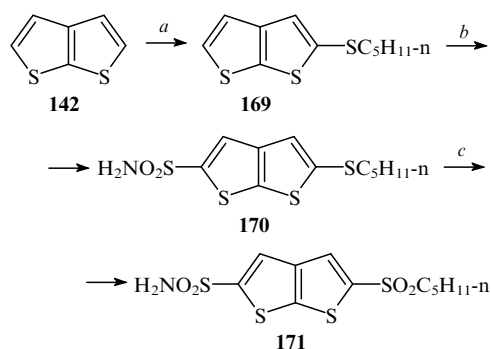
R = H (a), Me (b); X = S, Se, Te.

Через образование литийорганических производных проведен синтез 5-аминозамещенных тиено[2,3-*b*]- и -[3,2-*b*]тиофен-2-сульфонамидов, обладающих биологической активностью. Эти вещества являются ингибиторами ангидазы карбоновых кислот (CAIs)^{36,147} и неопептидными антагонистами рецептора фибриногена.¹⁴⁸ Так, введение сульфамойльной группы в диоксолановое производное тиено[2,3-*b*]тиофена **162** было эффективно достигнуто с помощью металлирования бутиллитием в положение 5 и последующей обработки реакционной смеси SO₂, *N*-хлорсукцинимидом (NCS) и аммиаком. Снятие ацетальной защиты в образовавшемся 5-[1,3]диоксолан-2-илтиено[2,3-*b*]тиофен-2-сульфонамиде **163** осуществлено³⁶ в условиях переацеталирования. Полученный с высоким выходом альдегид **164** далее реагирует с различными первичными или вторичными аминами, образуя имины **165** или иммониевые соли **166** соответственно, восстановление которых боргидридом натрия приводит к третичным аминам **167**. Превращение аминов в хлоргидраты **168** позволяет перейти к водорастворимым солям, которые подвергались тестированию на различные виды биологической активности. Тот же синтетический подход применили для получения соответствующих тиено[3,2-*b*]тиофеновых аналогов.



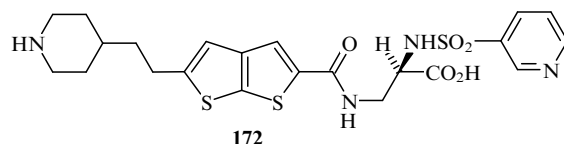
R¹, R² = H, Alk.

Реакция тиено[2,3-*b*]тиофена (**142**) с BuⁿLi, последующая обработка полученного литиевого интермедиата элементарной серой и бромпентаном дает сульфид **169**. Региоселективное сульфаминирование последнего достигнуто в результате последовательных реакций с BuⁿLi, SO₂ и гидросиламино-*O*-сульфоновой кислотой. Селективным окислением сульфида **170** пероксимоносульфатом калия получен сульфон **171**.¹⁴⁷



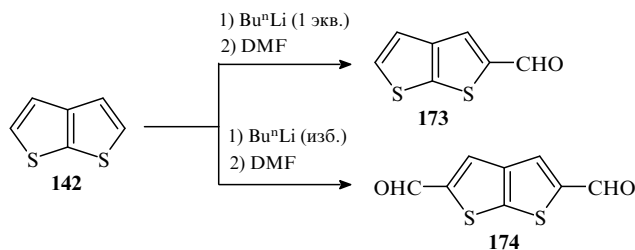
a — 1) BuⁿLi, 2) S₈, *n*-C₅H₁₁Br; b — 1) BuⁿLi, 2) SO₂, 3) гидросиламино-*O*-сульфоновая кислота; c — K₂SO₅.

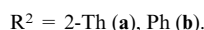
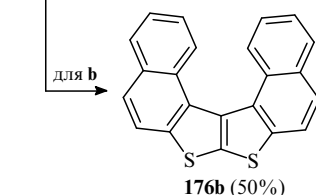
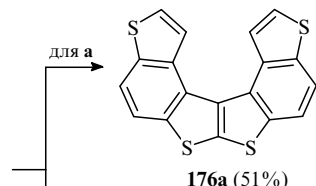
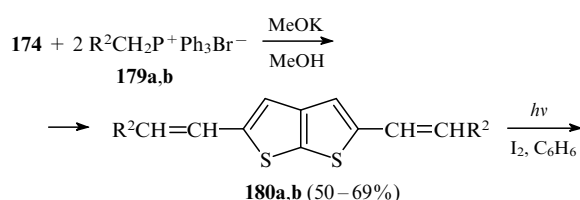
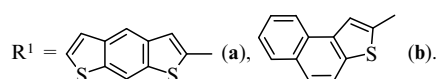
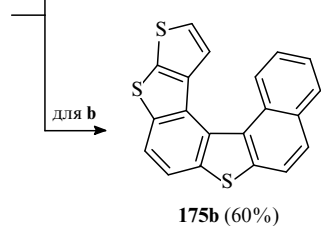
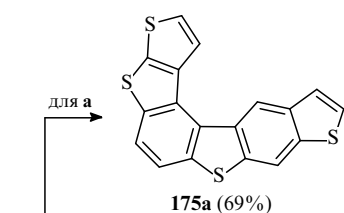
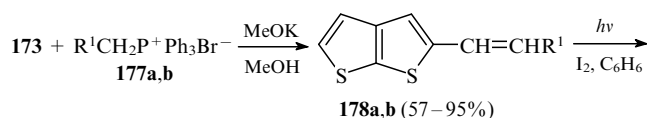
Аналогичный подход был использован в синтезе сульфонамида **172** — потенциального неопептидного антагониста рецептора фибриногена.¹⁴⁸



Реакцию металлирования применили также на первой стадии синтеза ди-, три- и тетрамеров 3,6-дизамещенных тиено[3,2-*b*]тиофена (**145**) и селенофено[3,2-*b*]селенофена (**147**)¹⁴³ — соединений, представляющих практический интерес. Многие тиофеновые олигомеры показали биологическую активность, усиливающуюся при облучении видимым светом.¹⁴⁹

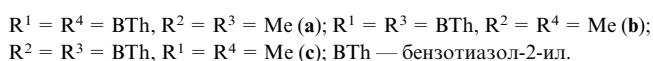
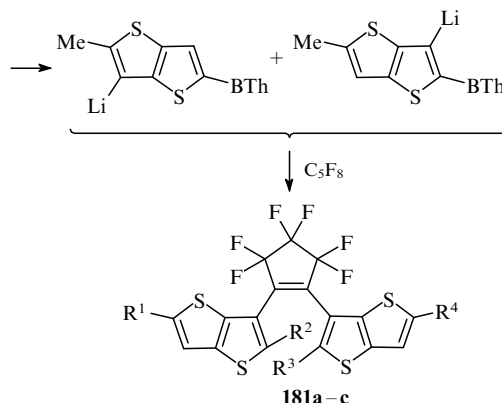
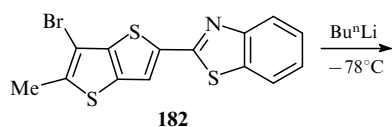
Металлированием тиено[2,3-*b*]тиофена (**142**) с последующим взаимодействием образовавшихся моно- и дили-тиопроизводных с диметилформамидом получены альдегиды **173**, **174**, послужившие исходными соединениями в синтезе гетерогелиценов **175a,b** и **176a,b**.¹⁵⁰



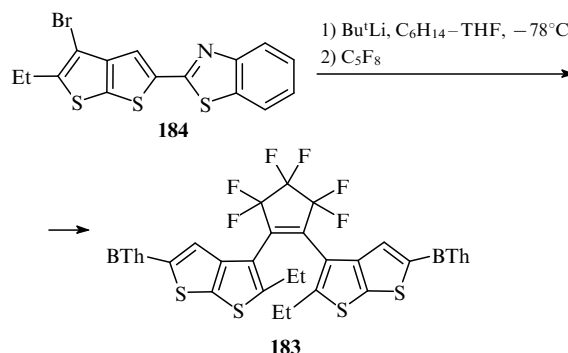


Реакция Виттига альдегида **173** с фосфониевыми солями **177a,b** дает алкены **178a,b**, а двойная реакция Виттига диальдегида **174** с фосфониевыми солями **179a,b** — алкены **180a,b**. Облучение суспензий алкенов **178a,b** и **180a,b** в бензоле в присутствии иода привело к гетерогелицам **175a,b** и **176a,b**.

С целью синтеза новых фотохромных дигетарилэтенов — 5-замещенных 1,2-бис(тиено[3,2-*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентенов **181a–c** проведено металлизирование 2-(бензотиазол-2-ил)-6-бром-5-метилтиено[3,2-*b*]тиофена (**182**). Образующаяся в результате этой реакции смесь литийпроизводных была обработана октафторциклопентеном (C_5F_8).^{14, 15}

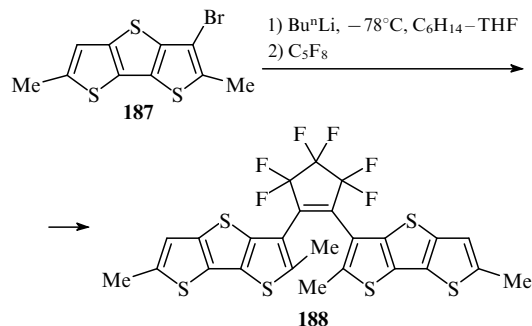


С применением аналогичного подхода осуществлен синтез тиено[2,3-*b*]тиофенового аналога соединения **181** — 1,2-бис{2-этил-5-(бензотиазол-2-ил)тиено[2,3-*b*]тиофен-3-ил}-гексафторциклопентена (**183**) — исходя из 3-бром-(5-бензотиазол-2-ил)-2-этилтиено[2,3-*b*]тиофена (**184**).¹⁵¹



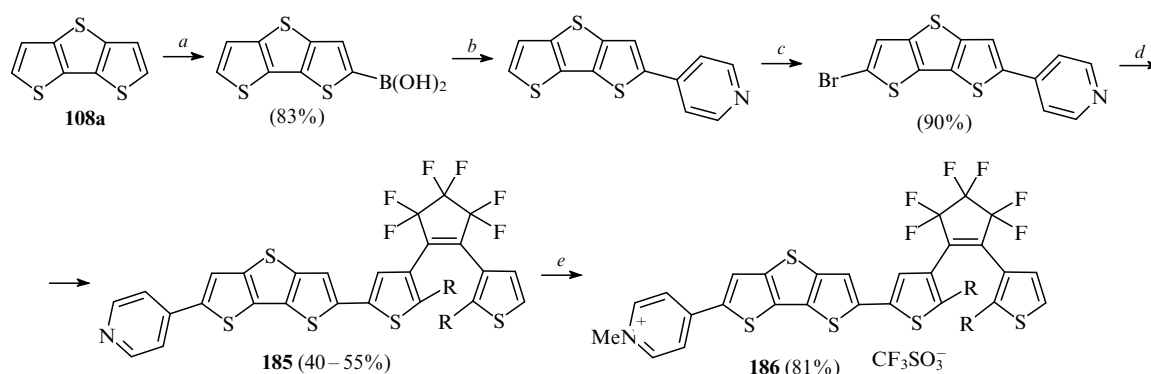
Для получения фотохромных материалов для оптической памяти в качестве строительного блока был использован дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофен (**108a**). Последовательностью превращений, включающих первоначальное металлизирование дитиенотиофена **108a** Bu^aLi при $-78^\circ C$, с приемлемыми выходами получены фотохромные соединения **185** и **186** (схема 4).¹⁵²

Исходя из 3-бром-2,6-диметилтиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофена (**187**) по методу, описанному в работах^{14, 15}, осуществлен синтез фотохромного 1,2-бис(2,6-диметилтиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофен-3-ил)гексафторциклопентена (**188**).¹⁸

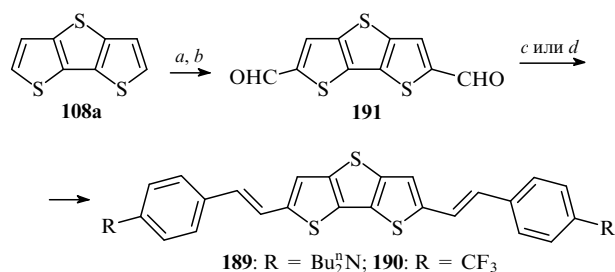


Аналогичная методология использована в синтезе новых квадрупольных фотофоров **189**, **190**, проявляющих повышенную двухфотонно возбуждаемую флуоресценцию. В качестве исходного вещества был взят сопряженный дитиенотиофен **108a**. Реакцией диальдегида **191** (см. работу¹⁵³) в условиях межфазного катализа¹⁵⁴ с фосфониевой солью **192** (2.1 экв.) или фосфонатом **193** (2.2 экв.) с выходами 80–90% получены соединения **189**, **190** соответственно,¹⁵⁵ выделенные после кристаллизации в виде чистых *E*-изомеров.

Схема 4

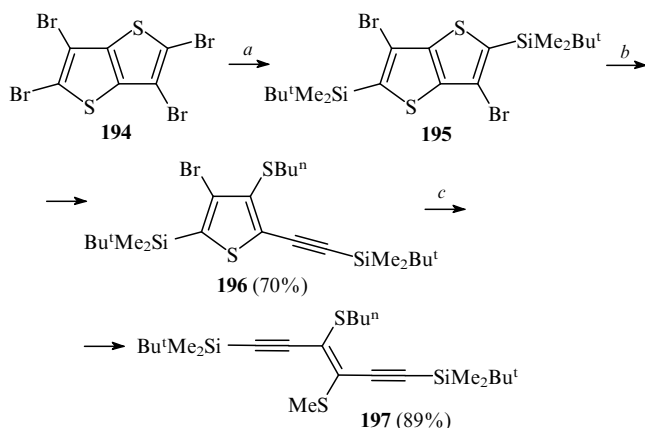


a — 1) Bu^nLi , THF, -78°C ; 2) $\text{B}(\text{OBu}^t)_3$; *b* — 4-бромпиридин, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 , H_2O –THF; *c* — NBS, CHCl_3 –AcOH; *d* — 1,2-бис[2-гексил-5-(дигидроксисилил)тиофен-3-ил]гексафторциклопентен, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 , H_2O –THF; *e* — $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$, CH_2Cl_2 ; R = *n*-гексил; NBS — *N*-бромсукцинимид.



a — Bu^nLi , THF, -78°C ; *b* — DMF, -78°C ;
c — $4\text{-Bu}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{I}^-$ (**192**), Bu^tOK , CH_2Cl_2 , 20°C , 5 ч;
d — $4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (**193**), NaH, THF, 20°C , 24 ч.

Осуществлен синтез полифункциональных тиофенов и эндинов, образующихся в результате раскрытия гетероцикла 3-литированных тиено[2,3-*b*]- и [3,2-*b*]тиофенов, 3,4-дिलитированных тиено[2,3-*b*]тиофенов и 3,6-дилитированных тиено[3,2-*b*]тиофенов.^{15, 156, 157} Так, тетрабромтиено[3,2-*b*]тиофен (**194**)¹⁵⁸ последовательно обрабатывали двумя эквивалентами *n*-бутиллития (ТГФ, 20°C) и двумя эквивалентами $\text{Bu}^t\text{Me}_2\text{SiCl}$. Полученный дибромид **195** вводили в реакцию с одним эквивалентом *n*-бутиллития. С помощью флэш-хроматографии на силикагеле был выделен соответствующий бромтиофен **196**. После его обработки Bu^nLi (1 экв.) и избытком иодистого метила получен эндин **197**. Обе стадии раскрытия цикла можно осуществить без выделения промежуточных соединений (так называемый тандемный процесс).¹⁵⁷

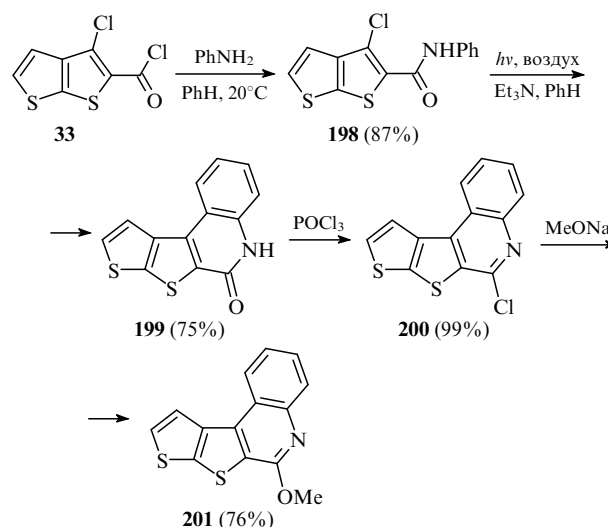


a — 1) Bu^nLi (2 экв.), THF, 20°C , 2) $\text{Bu}^t\text{Me}_2\text{SiCl}$ (2 экв.);
b — Bu^nLi (1 экв.), -78°C ; *c* — Bu^nLi (1 экв.), 0°C , MeI.

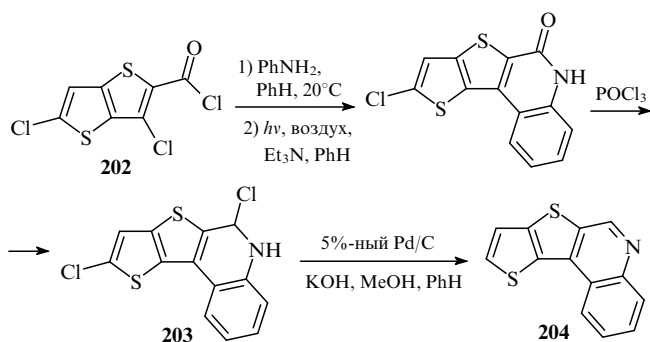
Приведенные выше реакции демонстрируют широкое использование металлирования тиенотиофенов, позволяющего получить новые производные этого класса гетероциклов, в том числе имеющие ценные практические свойства.

6. Фотоциклизация

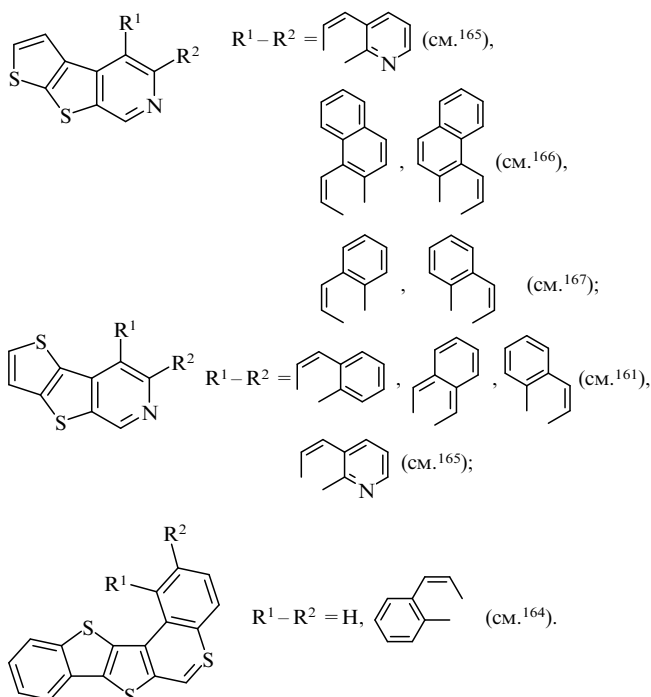
В последнее десятилетие значительное внимание исследователей привлекала фотоциклизация¹⁵⁹ тиенотиофенов и их производных (в первую очередь, амидов) как удобный метод синтеза серосодержащих полианнелированных гетероциклических систем.^{25, 27, 160–166} Два примера синтеза таких соединений приведены ниже. Так, реакцией анилина с хлорангидридом 3-хлортиено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты **43** получен *N*-фенилтиено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоксамид **198**.^{24, 25} Фотоциклизация последнего в бензоле, содержащем небольшое количество триэтиламина, приводит к образованию тиено[3',2':4,5]тиено[2,3-*c*]хинолин-2-она (**199**), хлорирование которого POCl_3 дает 6-хлортиено[3',2':4,5]тиено[2,3-*c*]хинолин (**200**). Реакцией с метилатом натрия соединение **200** превращено в соответствующее метоксипроизводное **201**. На всех стадиях этой последовательности превращений достигнуты хорошие выходы продуктов.



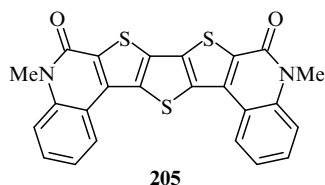
Из хлорангидрида 3,5-дихлортиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты (**202**) синтезирован 6,9-дихлортиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*c*]хинолин (**203**), каталитическим дехлорированием которого получен незамещенный тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*c*]хинолин (**204**).²⁵



С использованием этой же методологии на основе хлорангидридов тиено[2,3-*b*]- и -[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновых кислот синтезированы различные полианнелированные системы, содержащие тиенотиофеновый и бензо[*b*]тиофеновый фрагменты. Структуры этих соединений и литературные ссылки на их получение представлены ниже.



Дитиен[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиенил[2'',3''-*c*:2'',3''-*c'*]-5,10-*N,N'*-диметилхинолин-6,9-дион (**205**) был получен реакцией двукратного фотохимического дегидрогалогенирования соответствующего тиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофен-2,6-дикарбоксанилида.¹⁶⁷

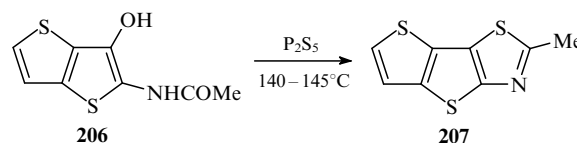


Поскольку конъюгированные тиофеновые полимеры представляют интерес в связи с их электрическими и оптическими свойствами, исследована фотохимическая полимеризация дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофена **108a** и дитиено[3,4-*b*:3',4'-*d*]тиофена **11**. Облучение растворов, содержащих дитиенотиофен и электроноакцептор (например, *n*-динитробензол, CCl₄) приводит к политиенотиофенам с молекулярной массой ~10⁴. Катион-радикал исходного тиенотиофена

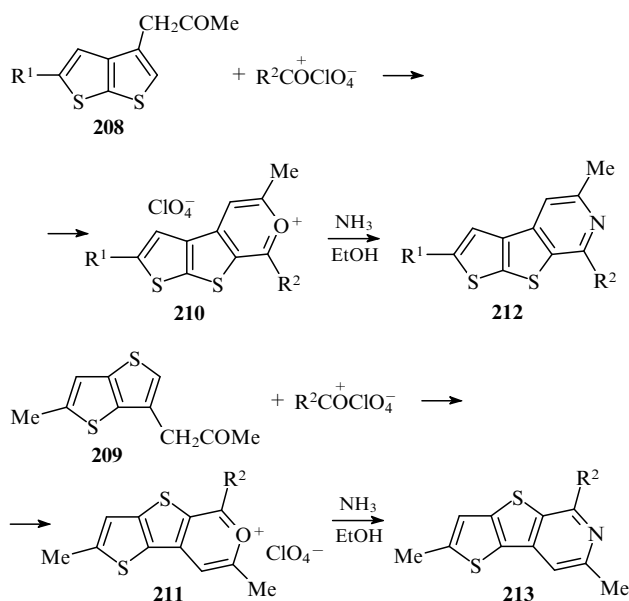
эффективно генерируется фотоиндуцированным переносом электрона из возбужденного состояния мономера к электроноакцептору. Последующая реакция сочетания приводит к образованию полимеров.^{168, 169}

в. Конденсированные тиенотиофены и их реакции

Для достройки дополнительных гетероциклов к тиенотиофеновой системе кроме упомянутой выше реакции фотоциклизации использовали ряд других подходов. Так, при нагревании 2-ацетиламино-3-гидрокситиено[3,2-*b*]тиофена (**206**) в присутствии P₂S₅ образуется 2-метилтиено[3,2-*b*]тиено[3,2-*d*]тиазол (**207**).¹⁹ Изомерный ему 2-метилтиено[2,3-*b*]тиено[3,2-*d*]тиазол получен окислением 2-тиоацетиламинотиено[2,3-*b*]тиофена K₃Fe(CN)₆ в водной щелочи.¹⁷⁰



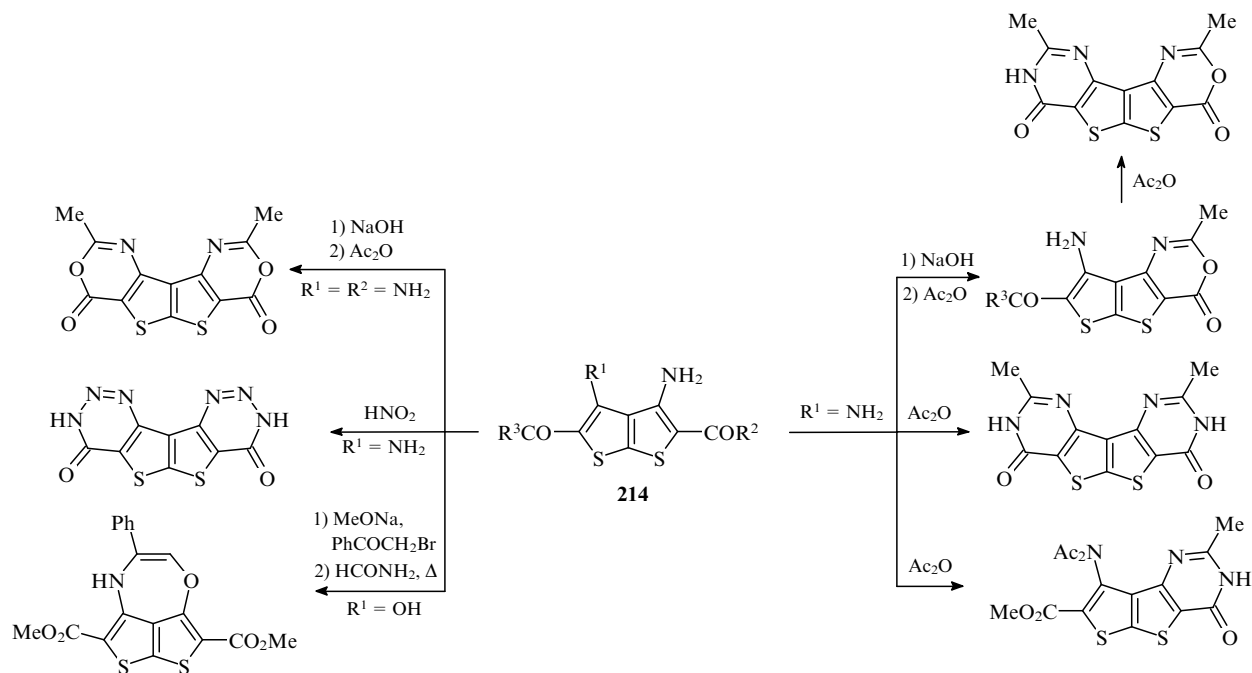
Показано,¹⁷¹ что ацилирование 5-алкил-3-ацетонилтиено[2,3-*b*]тиофенов **208** и 3-ацетонил-5-метилтиено[3,2-*b*]тиофенов **209** в смеси ангидрид алифатической кислоты – хлорная кислота (фактически — перхлоратом ацилия) протекает в свободное α-положение с последующей циклизацией и образованием перхлоратов трициклических пирилевых солей **210** и **211** (выходы > 80%). Последние при пропускании аммиака через их суспензию в спирте с выходами > 90% превращаются в тиено[2',3':5,4]- (**212**) и -[2',3':4,5]тиено[2,3-*c*]пиридины **213**.



R¹ = Me, Et; R² = Me, Et, Buⁿ.

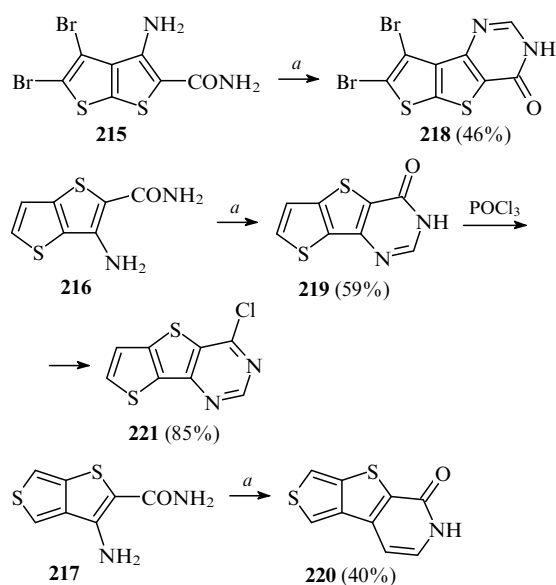
Функциональнозамещенные тиено[2,3-*b*]тиофены **214** с использованием традиционных методик превращены в три- и тетрациклические системы: тиенопиримидины, тиено-1,3-оксазины, бис(тиено-1,2,3-триазины), дитиено-1,4-оксазины³⁸ (представлены на схеме 5), а также в конденсированные тиено[2,3-*b*]тиофены с пиридиновым, пиримидиновым, тиазиновым, тиазольным, оксидиазольным, изоксазольным, пиразольным, пиридазиновым, пиперазиновым, пирролопиперазиновым и другими гетероциклическими фрагментами.^{172–175}

Схема 5



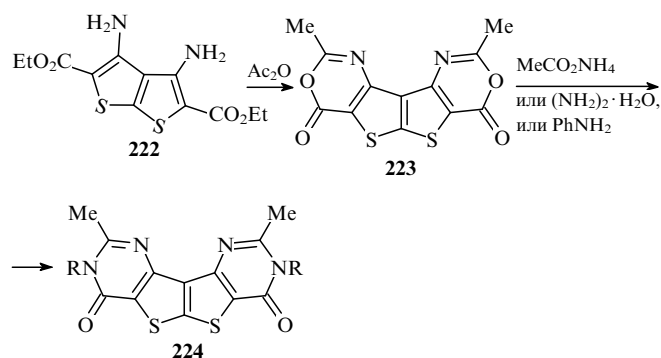
$R^1 = \text{NH}_2, \text{OH}; R^2 = \text{NH}_2, \text{OMe}, \text{Ph}; R^3 = \text{NH}_2, \text{OMe}, \text{Ph}.$

Тиенотиофены **215**, **216** и **217**, содержащие в соседних положениях amino- и карбоксамидную группы, в результате реакции с триэтилортоформатом в кипящем уксусном ангидриде дают тиено[2',3':4,5]- (**218**), тиено[3',2':4,5]- (**219**) и тиено[3',4':4,5]тиено[3,2-*d*]пиримидин-7(6*H*)-оны (**220**) соответственно.¹⁰ При взаимодействии с POCl_3 тиенопиримидин **219** образует 7-хлорпроизводное **221**.



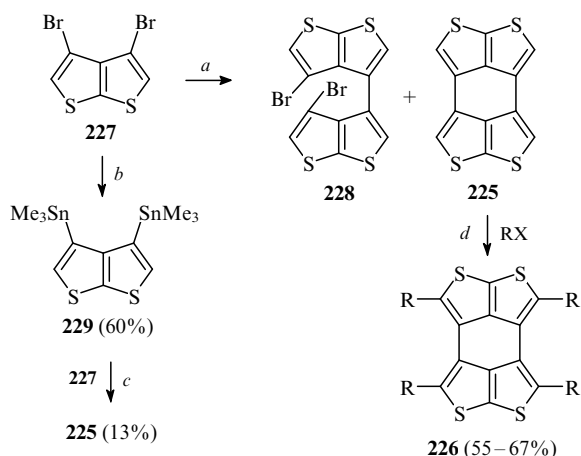
a — $\text{CH}(\text{OEt})_3$, Ac_2O , Δ , 1.5 ч.

Обработкой диэтил-3,4-диаминотиено[2,3-*b*]тиофен-2,5-дикарбоксилата (**222**) уксусным ангидридом получено симметричное тетрациклическое производное **223**, реакции которого с ацетатом аммония, гидразингидратом или анилином приводят к его азотистым аналогам **224**.¹⁷²



$R = \text{H}, \text{NH}_2, \text{Ph}.$

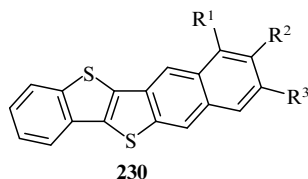
2,3,6,7-Тетратиабензо[1,3-*cd*:4,6-*c'd'*]дипентален (**225**) и его производные **226** — новые конденсированные полиядерные гетероарены, изоэлектронные с периленом. Дипентален **225** впервые получен димеризацией тиено[2,3-*b*]тиофена (**142**).¹⁷² Позднее было найдено, что каталитическое восстановление 3,4-дибромтиено[2,3-*b*]тиофена (**227**) избытком активированного цинка в присутствии бис(трифенилфосфин)никель(II)хлорида и тетраэтиламмонийиодида дает только 4,4'-дибром-3,3-бис(тиено[2,3-*b*]тиофен) (**228**) (максимальный выход 28%).¹⁷⁶ Однако при увеличении количества никелевого катализатора в этой реакции образуется также дипентален **225**. Оптимизацией условий процесса удалось увеличить его выход лишь до 14%. Альтернативным способом тиенотиофен **227** превращен в триметилстаннилпроизводное **229**. Реакция тиенотиофена **227** и оловоорганического интермедиата **229** в присутствии трифенилфосфинового комплекса палладия привела к дипенталену **225** (выход 13%). Производные **226** были получены литированием дипенталена **225** и последующим взаимодействием с соответствующим алкилиодидом или диалкилдисульфидом.⁷⁹



$\text{RX} = \text{MeI}, \text{EtI}, (\text{MeS})_2, (\text{EtS})_2$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SMe}, \text{SEt}$;
 $a - (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2, \text{Me}_4\text{NI}, \text{Et}_4\text{Ni}, \text{Zn}$ (изб.), PhH , Δ ; $b - \text{Bu}^n\text{Li}$ (2 экв.), Me_3SnCl (2 экв.), $\text{Et}_2\text{O} - \text{TMEDA}$, -80°C ; $c - (\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$, PhMe , 70°C ;
 $d - \text{LDA}$, THF , -10°C ; $\text{TMEDA} - N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин, $\text{LDA} - \text{литийдиизопропиламид}$.

Гетероарен **225** имеет одинаковый с периленом потенциал окисления и образует аналогичный комплекс с иодом, обладающий относительно высокой электропроводностью ($0.11 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Но оказалось, что у всех производных **226** проводимость иодных комплексов низкая. Кроме того, соединения **225** и **226** образуют комплексы с переносом заряда с сильными электроноакцепторами, такими как 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (TCNQ), 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (TCNQF₄), 2,3-дихлор-5,6-дициано-*n*-бензохинон (DDQ) и 1,1,2,3,4,4-гексациано-1,3-бутадиен (HCBD).^{79, 176} Однако большинство таких π -комплексов являются низкопроводящими порошковыми полимерами, в то время как комплексы тетракис(метилтио)-производных **226** ($\text{R} = \text{SMe}$) дают кристаллические катион-радикальные соли с проводимостью порядка $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Конденсация по Фриделю–Крафтсу хлорангидрида бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты с *m*- и *n*-ксилолами дает кетоны, претерпевающие пиролиз по Элбсу (420°C , 15 мин) с образованием пентациклического производного **230**.¹⁷⁷ Аналогичные продукты получены из бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]тиофена и (ди)метильных гомологов бензоилхлорида.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$;
 $\text{R}^3 = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$.

Циклизация бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]тиофен-2-масляной кислоты при обработке P_2O_5 приводит к бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]бензо[*b*]тиофену (**121**) с выходом 80%.¹⁷⁸

г. Другие превращения

Данная глава посвящена наиболее интересным реакциям тиенотиофенов, в результате которых образуются различные серосодержащие гетероциклические системы.

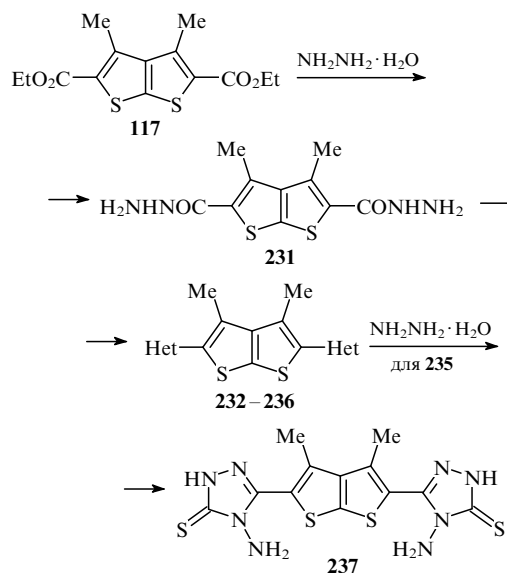
Взаимодействие диэтил-3,4-диметилтиено[2,3-*b*]тиофен-2,5-дикарбоксилата (**117**, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{EWG} = \text{CO}_2\text{Et}$) с гидразингидратом дает дигидразид **231**, который использовали в различных превращениях. Так, при реакции с ацетилацето-

ном, этилацетоацетатом или малононитрилом⁷⁵ происходит замыкание экзоциклического пиразольного ядра и образуются соответствующие производные **232–234**. В результате реакции с сероуглеродом в присутствии KOH с последующим разложением разб. HCl или конц. H_2SO_4 дигидразид **231** превращается в ди(оксадиазольное) (**235**) или ди(тиадиазольное) производное (**236**). Конденсация ди(оксадиазольного) тиенотиофена **235** с гидразингидратом дает ди(триазолил)тиенотиофен **237** (схема 6).

Дигидразид **231** использовали также для синтеза тиенотиофенов, содержащих триазольные заместители. Так, взаимодействие с фенилизотиокарбамилкарбогидразидом **238**, который в результате обработки KOH и последующего подкисления образует соединение **239**. Диазотирование дигидразид **231** 10%-ным раствором нитрита натрия в уксусной кислоте дает диазид **240**, реакции которого с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, — этилцианоацетатом, малононитрилом или диэтилмалонатом — в присутствии этилата натрия приводят к соответствующим дитриазольным производным **241–243** (схема 7).

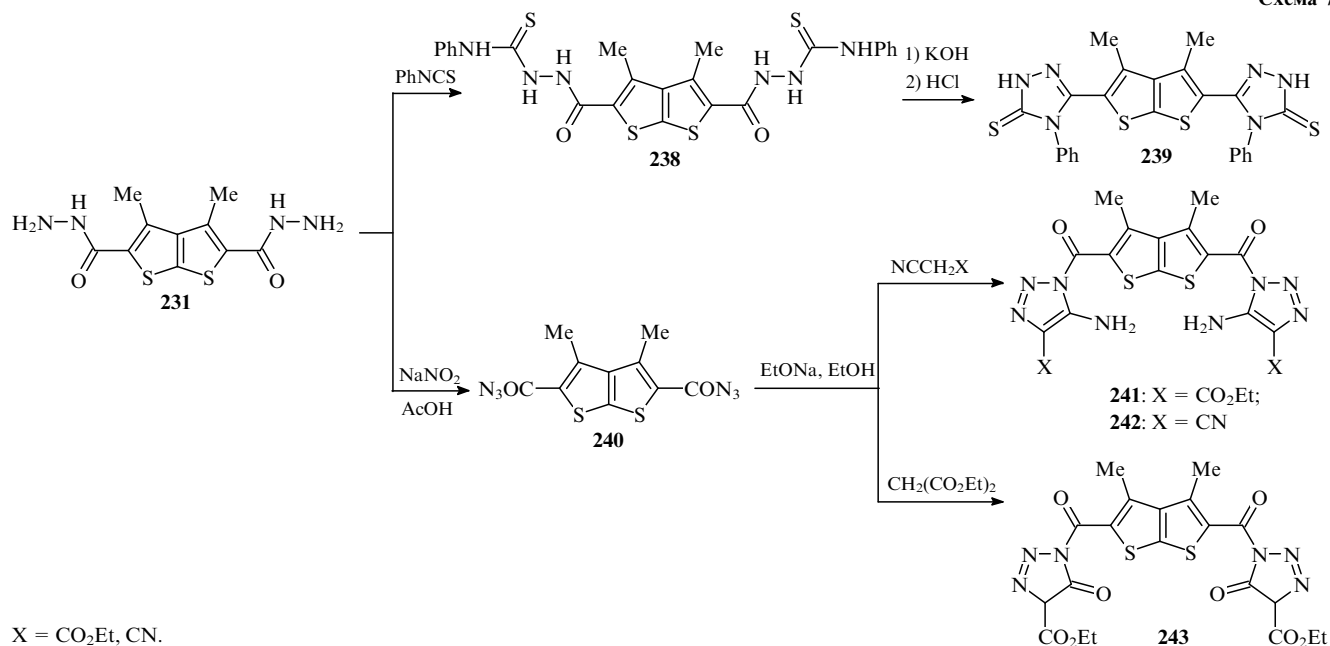
2,4-Ди-*m*-прет-бутоксипиримидин-5-бороновая кислота (**244**) в условиях катализа комплексами нульвалентного пал-

Схема 6

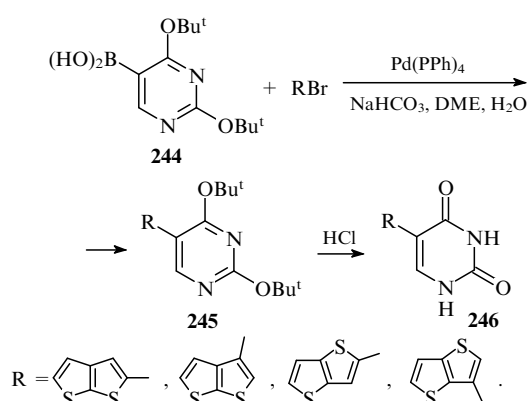


Соединение	Het	Условия реакции	Выход, %
232		CH_2Ac_2 , сплавление	88
233		$\text{AcCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, EtOH , AcOH	79
234		$\text{CH}_2(\text{CN})_2$, EtOH , Pip	73
235		1) CS_2 , KOH , 2) HCl	82
236		1) CS_2 , KOH , 2) H_2SO_4	85

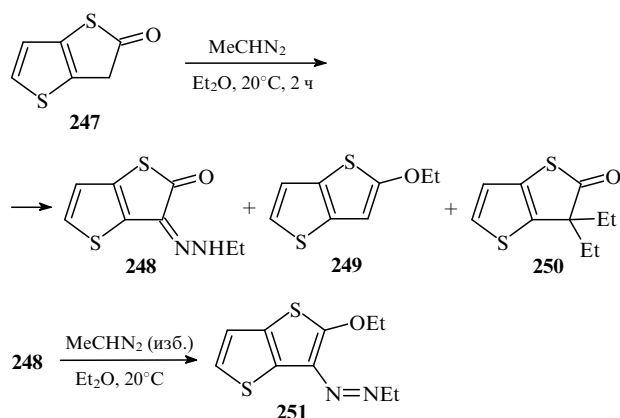
Схема 7



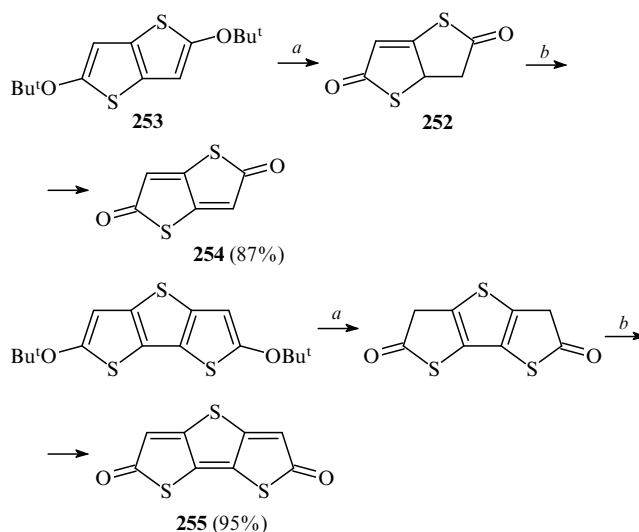
ладия взаимодействует с бромпроизводными тиено[2,3-*b*]- (142) и тиено[3,2-*b*]тиофена (145).^{179, 180} Таким способом фрагменты изомерных тиенотиофенов были введены в положение 5 молекулы 2,4-ди-*трет*-бутоксипиримидина. Образующиеся соединения 245 превращены с количественными выходами в урацилы 246.



После взаимодействия тиено[3,2-*b*]тиофен-2(3*H*)-она (247) с диазоэтаном в эфире из реакционной смеси выделены 3-этилгидразон тиено[3,2-*b*]тиофен-2,3-диона (248), 2-этокситиено[3,2-*b*]тиофен (249) и 3,3-диэтилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-он (250).¹⁸¹ Реакцией гидразона 248 с диазоэтаном получен 2-этокс-3-этилазотиено[3,2-*b*]тиофен (251).

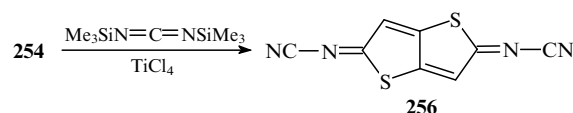


Дегидрирование диона 252, полученного обработкой 2,5-ди(*трет*-бутокс)тиено[3,2-*b*]тиофена (253) *n*-толуолсульфокислотой, DDQ в диоксане дает 2,5-диоксотиено[3,2-*b*]тиофен (254).¹⁸² Аналогично получен 2,6-диоксотиено[3,2-*b*]тиофен [2',3'-*d*]тиофен (255).

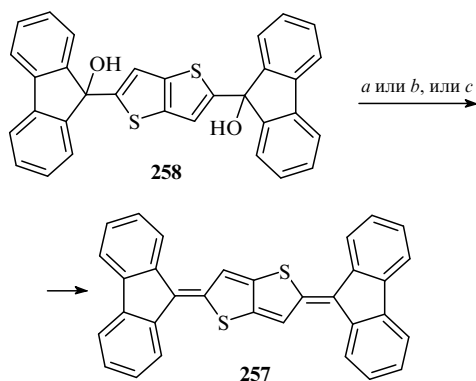


a — TsOH, PhH, Δ , 2 ч; b — DDQ, диоксан, Δ , 5 ч.

На основе диона 254 синтезирован дицианоидимид 256 и его различные производные, которые образуют высокопроводящие комплексы с переносом заряда.¹⁸³

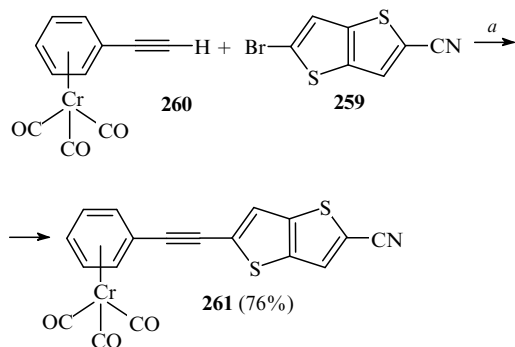


Флуоренилиденное производное 257 было получено из диола 258 тремя способами: нагреванием без растворителя (выход 35%), при облучении в течение 5–10 ч в твердом состоянии (~10%) или в растворе CH₂Cl₂ (86%). Облучение проводили с помощью ртутной лампы высокого давления с фильтром из пирекса.¹⁸⁴



a — $> 200^\circ\text{C}$; b — $h\nu$; c — $h\nu$, CH_2Cl_2 .

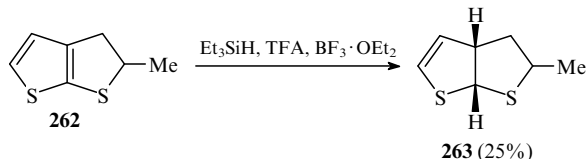
Недавно опубликован¹⁸⁵ первый пример реакции Pd-катализируемого сочетания бромтиено[3,4-с]тиофена **259** с хром-трикарбонильным комплексом фенилацетиленом **260**, в результате которого был получен комплекс **261**.



a — $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , Et_3N , THF , Δ .

Изучено¹⁸⁶ каталитическое жидкофазное окисление 3-метилтиено[2,3-*b*]- и -[3,2-*b*]тиофенов в присутствии ацетата кобальта и NaBr в уксусной кислоте ($90 - 110^\circ\text{C}$), приводящее к образованию тиено[2,3-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты (**41**) и 3-формильного производного соответственно.¹⁸⁶ Кинетические данные свидетельствуют о том, что стадией, определяющей скорость реакции, является перенос электрона от пероксильного радикала к Co^{2+} .

Ионное гидрирование 2-метил-2,3-дигидротieno[2,3-*b*]тиофена (**262**) приводит к *цис*-2,8-дигидротieno[3,4-*c*]тиофену (**263**).¹⁸⁷



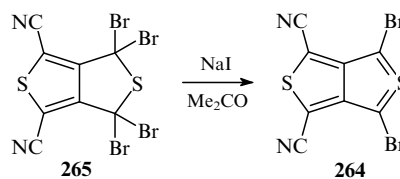
TFA — трифторуксусная кислота.

Десульфированием метил-3-хлор-5,6-дибромтиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоксилата сплавом $\text{Ni}-\text{Al}$ в 10%-ном растворе $\text{NaOD}-\text{D}_2\text{O}$ получен метиловый эфир гептановой кислоты с содержанием дейтерия 96%.¹⁸⁸

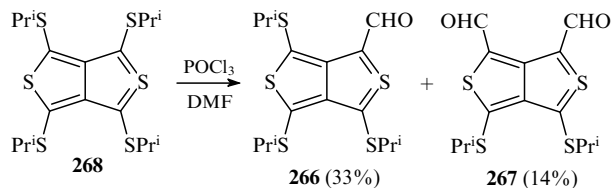
Как уже было сказано выше, из изомерных тиено[3,4-*c*]тиофенов труднее всего синтезировать тиено[3,4-*c*]тиофен. Известен лишь ограниченный набор его производных: тетрафенил-,¹⁸⁹⁻¹⁹¹ тетра(алкилтио)-,⁵⁸ тетра(2-тиенил)-,⁴² тетрабром-, 1,3-дибром-4,6-дициано-, 1,3-дибром-4,5-бис(метоксикарбонил)-,¹⁹² 1,4-бис(*т*ет-бутилтио)-3,6-дифенил- и 3,6-ди(2-тиенил)тиено[3,4-*c*]тиофены.⁶¹

Первым примером получения стабильного производного тиено[3,4-*c*]тиофена является синтез 1,3-дибром-4,6-дициано-

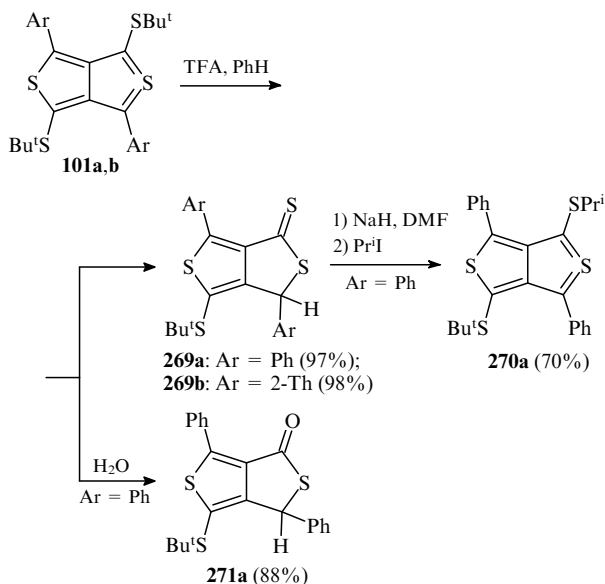
тиено[3,4-*c*]тиофена (**264**) реакцией тетрабромиды **265** с NaI в ацетоне.¹⁹³



Моно- (**266**) и диформильные производные **267**, полученные формилированием 1,3,4,6-тетракс(изопропилтио)-тиено[3,4-*c*]тиофена (**268**) с использованием реагента Вильсмайера, также оказались относительно устойчивы.¹⁹⁴

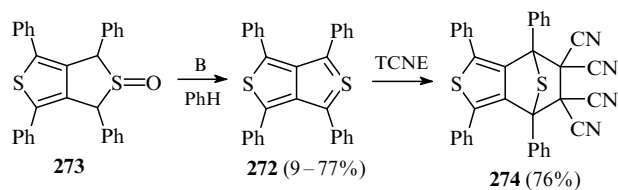


В результате реакции тиено[3,4-*c*]тиофенов **101a,b** с трифторуксусной кислотой протонируется тиено[3,4-*c*]тиофеновая система, что приводит к расщеплению связи Bu^t-S и образованию соответствующего тиено[3,4-*c*]тиофен-1(3*H*)-тиона (**269a,b**).^{60, 61} При обработке тиено[3,4-*c*]тиофена **269a** гидридом натрия и затем изопропилидидом тиено[3,4-*c*]тиофеновая система регенерируется и получается 1-(*т*ет-бутилтио)-3,6-дифенил-4-(изопропилтио)тиено[3,4-*c*]тиофен (**270a**). При проведении реакции тиено[3,4-*c*]тиофена **101a** с трифторуксусной кислотой в присутствии 10 эквивалентов воды отщепляется одна серосодержащая группировка и образуется 4-(*т*ет-бутилтио)-3,6-дифенилтиено[3,4-*c*]тиофен-1(3*H*)-он (**271**).



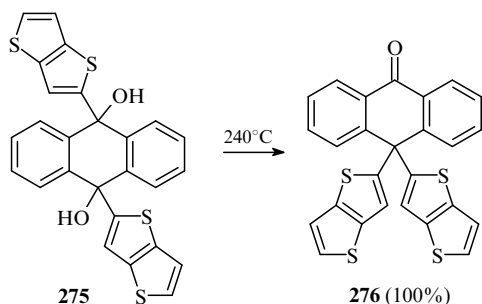
Кроме того, описаны реакции циклоприсоединения тиено[3,4-*c*]тиофенов **101a,b** к *N*-фенилмалеимиду и диметилацетилендикарбоксилату.⁶¹

1,3,4,6-Тетрафенилтиено[3,4-*c*]тиофен (**272**) образуется из смеси *цис*- и *транс*-сульфоксидов **273** дегидратацией при действии оснований ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, MeMgBr , EtMgBr , MeLi , LDA). Продукт **272** выделяли непосредственно или в виде аддукта **274** с тетраэтиленом (TCNE).¹⁹⁴

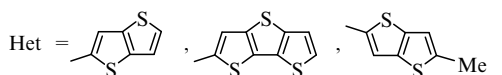
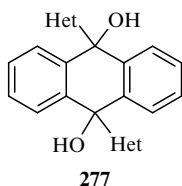


B — основание.

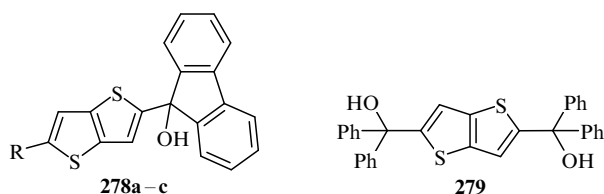
В литературе представлены реакции производных тиено-тиофена, которые проводят без использования растворителей. Так, изучена твердофазная термически индуцируемая перегруппировка 9,10-дигидрокси-9,10-бис(тиено[3,2-*b*]-тиофен-2-ил)-9,10-дигидроантрацена (**275**), протекающая при 240°C и приводящая к 10,10-бис(тиено[3,2-*b*]-тиофен-2-ил)-антрону (**276**).¹⁹⁵



Аналогичному превращению в соответствующие антроны были подвергнуты (тиенотиенил)антрацены **277**.

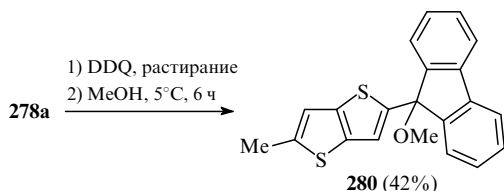


Осуществлен метанолиз (гидроксифлуоренил)тиено[3,2-*b*]-тиофенов **278a-c** и их дифенильного аналога **279**.¹⁹⁶ Замещение гидроксильной функции на метоксигруппу для каждого субстрата требует специфических условий проведения эксперимента.

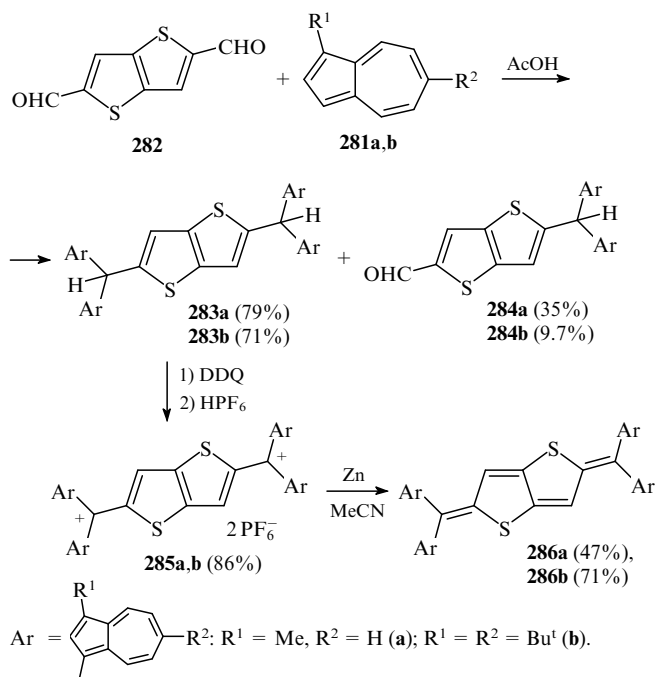


R = Me (a), Cl (b), 9-гидроксифлуорен-9-ил (c).

Например, 2-(9-метоксифлуорен-9-ил)тиено[3,2-*b*]-тиофен (**280**) получен в результате тщательного растирания эквимолярной смеси 2-метил-5-(9-гидроксифлуорен-9-ил)тиено[3,2-*b*]-тиофена (**278a**) с DDQ и выдерживания образовавшегося темно-зеленого порошка в метаноле в течение 6 ч при температуре ниже 5°C.

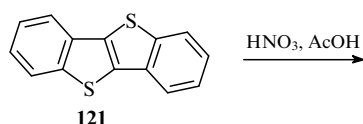


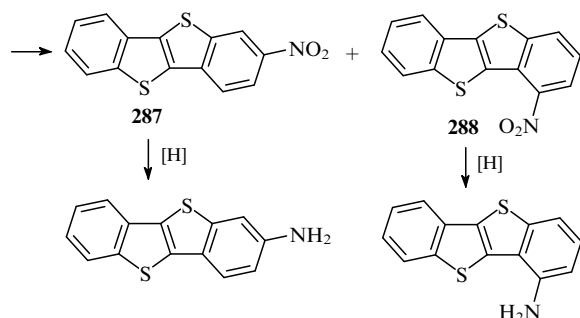
Взаимодействием 1-метил- или 1,6-ди-*трет*-бутилазуленов (**281a,b**) с 2,5-диформилтиено[3,2-*b*]-тиофеном **282** в уксусной кислоте получены диазуленилметилтиено[3,2-*b*]-тиофены **283a,b** наряду с продуктами реакции по одной альдегидной группе **284a,b**.¹⁹⁷ Реакция тиенотиофенов **283a,b** с двумя эквивалентами DDQ дает дикатионы, которые в результате обработки реакционной смеси 60%-ным водным раствором HPF_6 были выделены в виде стабильных гексафторфосфатов **285a,b**. Обработкой солей **285a,b** порошком цинка в ацетонитриле получены 2,5-бис[ди(азуленил)метилен]-2,5-дигидро-тиено[3,2-*b*]-тиофены (**286a,b**).



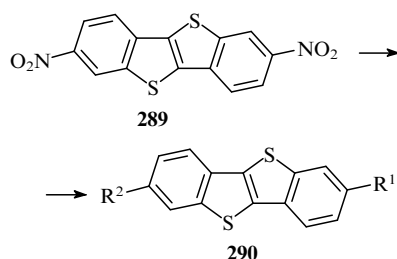
В ряду аннелированных одним или двумя бензольными кольцами тиенотиофенов изучены реакции электрофильного замещения. Так, бензо[*b*]тиено[2,3-*b*]- и -[3,2-*b*]тиофены и их 3-метилпроизводные вступают в реакции бромирования, формилирования по Вильсмайеру–Хааку и ацилирования по Фриделю–Крафтсу по положению 2. Эти результаты хорошо согласуются с рассчитанными значениями электронной плотности.^{32, 198–200} Если в положении 2 таких соединений находится метильная группа, то бромирование осуществляется в положение 3, а направление ацилирования 2-метилбензо[*b*]тиено[2,3-*b*]тиофена зависит от условий: основным продуктом реакции является 3- или 6-ацетильное производное. Бромирование 3-формилзамещенных бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]-тиофенов приводит к 2-бромпроизводным, а в случае 2-формилзамещенных процесс сопровождается потерей формильной группы: получаются 2,3-дибромбензо[*b*]тиено[2,3-*b*]- или 2,6-дибромбензо[*b*]тиено[3,2-*b*]тиофены. В результате нитрования 2-формилпроизводных также происходит замещение формильной группы, в качестве основного продукта образуются 2-нитропроизводные.²⁰⁰

Изучено нитрование бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]бензо[*b*]тиофена **121**, содержащего два конденсированных бензольных кольца. При действии на него концентрированной азотной кислоты ($d = 1.51 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) в уксусной кислоте образуются 2- (**287**) и 4-нитропроизводные (**288**), которые были восстановлены в соответствующие амины.²⁰¹





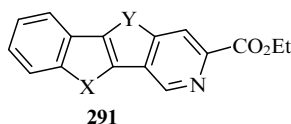
Ранее другие авторы сообщали,²⁰² что нитрование бензотиенобензотиофена **121** смесью азотной и уксусной кислот приводит с небольшим выходом к замещенному в оба ядра 2,7-динитродибензо[*b*]тиено[3,2-*b*]тиофену **289**. Из последнего с использованием стандартных синтетических приемов получен ряд производных **290**, содержащих различные электронодонорные и электроноакцепторные заместители.¹¹⁶



$R^1 = R^2 = \text{NH}_2$; $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = \text{NO}_2$; $R^1 = R^2 = \text{Cl}$; $R^1 = R^2 = \text{Br}$;
 $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{Cl}$; $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = \text{Cl}$; $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{OH}$;
 $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{NO}_2$, $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = \text{OMe}$; $R^1 = R^2 = \text{NHAc}$;
 $R^1 = R^2 = \text{NHCOCF}_3$; $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{NHCOCF}_3$; $R^1 = \text{NHAc}$,
 $R^2 = \text{Cl}$; $R^1 = \text{NHAc}$, $R^2 = \text{OMe}$.

Нитрование 2-бензоил- и 4-ацетиламинобензо[*b*]тиено[3,2-*b*]тиофенов азотной кислотой в уксусной кислоте протекает преимущественно в *орто*-положение к заместителю, что позволяет после дезацилирования и восстановления образующегося нитропроизводного получать с высокими выходами 1,2- и 3,4-диаминобензо[*b*]тиено[3,2-*b*]бензо[*b*]тиофены.²⁰³

Термическим разложением азидоакрилатов, полученных конденсацией этилазидоацетата с гетероароматическими альдегидами, приготовлен ряд ранее неизвестных конденсированных гетероароматических аналогов изоэллиптицина **291**.²⁰⁴



X, Y = S, Se.

Представленные выше превращения убедительно свидетельствуют в пользу огромного синтетического потенциала производных тиенотиофенов.

IV. Молекулярная структура и физические свойства

Теоретические аспекты строения, реакционной способности и физико-химических свойств изомерных тиенотиофенов постоянно привлекают внимание широкого круга исследователей; ранее эти вопросы нашли отражение в обзорах^{2, 205} и других публикациях (см., например, работы^{206–212}).

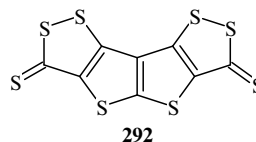
1. Структура

За последние 25 лет для установления структуры исследуемых тиенотиофенов наряду с другими методами особенно широко использовался рентгеноструктурный анализ (РСА). Так, методом РСА была определена кристаллическая структура следующих соединений: 3,4-дибромтиено[2,3-*b*]тиофена,⁷⁹ 2,2,5,5-тетраметил-2,3,5,6-тетрагидротieno[3,2-*b*]тиофен-2,6-диона (**127**) (основной хромофорной системы тиоиндигоподобного красителя с *транс*-(*S*)-*транс*-(*S*)-*транс*-конфигурацией),^{111, 213} (5-бензоилоксиметил)тиено[2,3-*b*]тиофен-5-сульфамид-6,6-диоксида;¹⁴⁷ свободных радикалов нитронилнитроксида и иминонитроксида, связанных с изомерными тиено[2,3-*b*] и -[3,2-*b*]тиофенами;²¹⁴ 2,3,5,6-бис(этилендитио)тиено[3,2-*b*]тиофена,⁶⁹ 1,2-бис{2-метил-5-(2-бензотиазоллил)-6-трифторметилтиено[3,2-*b*]тиофен-3-ил}-гексафторциклопентана,¹⁷ 2,5-бис(дицианометил)-2,5-дигидротieno[3,2-*b*]тиофена¹⁵⁹ и димера 3,6-диметилселенофено[3,2-*b*]тиофена.¹⁴³

Недавно показано, что 2,5-бис(9-гидроксифлуорен-9-ил)тиено[2,3-*b*] и -[3,2-*b*]тиофены образуют кристаллические комплексы включения типа «гость – хозяин» с EtOH, PrⁿOH, PrⁱOH, ДМСО, Me₂SO и бензолом; структура таких клатратов исследована методом РСА.^{215–223}

Методом РСА определена также структура 1,3,4,6-тетрафенилтиено[3,4-*c*]тиофена (**272**),²²⁴ 1,4-бис(*т*р*еп*-бутилтио)-3,6-дифенилтиено[3,4-*c*]тиофена, 4-(*т*р*еп*-бутилтио)-3,6-дифенилтиено[3,4-*c*]тиофен-1(3*H*)-тиона и 4-(*т*р*еп*-бутилтио)-3,6-дифенилтиено[3,4-*c*]тиофен-1(3*H*)-она.⁶¹

Изучено строение серосодержащего гетероциклического соединения **292**, полученного реакцией диэтилдигидрокси-тиено[2,3-*b*]тиофен-2,5-дикарбоксилата с реагентом Лоусона в присутствии серы; исследование кристалла показало наличие трехмерного S – S-взаимодействия.²²⁵



Рассмотрена π -электронная система тиофена, изомерных тиенотиофенов и других конденсированных серосодержащих соединений (58 соединений, в том числе аннелированных бензольным и нафталиновым кольцами) с точки зрения корреляции степени вклада атома серы в способность предполагать резонансных структур включать углеводородную часть молекулы.²²⁶

Теоретически изучены также бициклические сопряженные системы, состоящие только из пятичленных гетероциклов. При этом авторы использовали новый индекс ароматичности — топологическую резонансную энергию (TRE),²²⁷ которая корректно предсказывает ароматическое поведение всех групп изомерных гетероароматических систем, включая тиенотиофены. Эти изомеры названы позиционными изомерами, так как формально они отличаются только положением σ -бивалентных гетероатомов и могут быть выделены в особую группу в соответствии с их типом аннелирования. Расчетные значения TRE хорошо согласуются с экспериментально найденными величинами.^{227, 228}

С целью исследования влияния природы гетероатома на ароматическую систему были измерены и проанализированы фотоэлектронные спектры (ФЭС) тиено[2,3-*b*]тиофена (**142**), тиено[3,2-*b*]тиофена (**145**),²²⁹ тиено[2,3-*b*]селенофена (**143**), селенофено[3,2-*b*]селенофена (**147**), тиено[2,3-*b*]пиррола, селенофено[2,3-*b*]пиррола, пирроло[2,3-*b*]пиррола и селенофено[3,2-*b*]пиррола.²³⁰ Замена атома серы на селен вызывает небольшое изменение всех характеристик — действует теория простого возмущения. Замена серы или селена на NH-

группу влияет на π -электронную систему. При этом увеличение резонансного интеграла связей, включающих гетероатом, компенсируется сильным дестабилизирующим индуктивным эффектом, обусловленным полярностью N—H-связи. Найдено, что эффективная электроотрицательность группы NH мало отличается от таковой атома серы.²³⁰

Измерены фотоэлектронные спектры в твердом состоянии и в газовой фазе тиено[3,2-*b*]тиофена (**145**), тиено[3,2-*b*]тиено[2',3'-*d*]тиофена (**108a**), тиено[2'',3'':4',5']тиено[2',3'-*d*]тиено[3,2-*b*]тиофена (**6**) и дитиено[2,3-*d*:2',3'-*d'*]тиено[3,2-*b*:4,5-*b'*]тиофена (**7**).¹⁴⁵ Для тетратиеноцена **6** наблюдается значительное расхождение в энергиях ионизации для газообразного (7.22 эВ) и твердого (4.86 эВ) состояний, которое приводит к увеличению энергии поляризации на 2.36 эВ, что больше рассчитанной величины (1.83 эВ). Это явление интерпретировано в терминах внутримолекулярного орбитального взаимодействия для твердого состояния политиено-тиофена **6**. Такое взаимодействие не наблюдается в случае низших гомологов (тиено-тиофенов **145** и **108a**).

В последнее время среди изомерных тиено-тиофенов с теоретических и спектроскопических точек зрения наибольшее внимание привлекают тиено[3,4-*c*]тиофены как 10π -электронные гетероциклы с неклассической структурой.^{61, 224, 231–239} Исследование ФЭС и электронных спектров поглощения 1,3,4,6-тетрафенилтиено[3,4-*c*]тиофена (**240**)²³⁶ подтверждает предсказанное на основе квантово-химических расчетов²²⁴ (методом MINDO/3 без учета d-орбитального взаимодействия) синглетное ароматическое основное состояние молекулы.

В рамках π -электронного приближения метода МО ЛКАО ССП на основе модели Лонге–Хиггинса развита методика учета d-орбиталей атома серы. Рассчитаны и находятся в согласии с экспериментом химические сдвиги атомов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , низшие синглет-синглетные и синглет-триплетные переходы и дипольные моменты ряда серосодержащих гетероциклических систем, включая тиено[2,3-*b*]тиофен (**142**), тиено[3,2-*b*]тиофен (**145**) и тиено[3,4-*c*]тиофен.²⁴⁰

Авторами работы²³⁵ изучена мультиплетность основного состояния, *p*-стабильность («ароматичность»), порядок и энергия электронно-возбужденного и ионного состояний тиено[3,4-*c*]тиофена. В частности, показано, что это соединение обладает «ароматичностью», подобной тиофену, но значительно менее стабильно вследствие особой структуры его высшей занятой молекулярной орбитали.

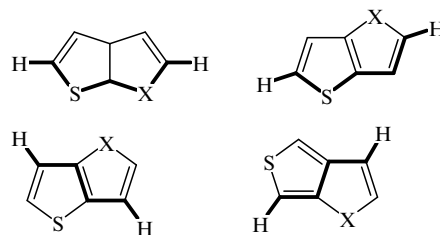
2. Спектры ЯМР

Спектроскопия ЯМР наряду и в сочетании с другими физико-химическими методами довольно широко применяется для исследования химического строения тиено-тиофенов и их гетероаналогов. В работе²⁴¹ приведены CNDO/2-расчеты молекул селенофена и [2,3-*b*]-, [3,2-*b*]- и [3,4-*b*]-аннелированных тиеноселенофенов **143**, **144**, **146** и **149–151**. Обнаружен ряд корреляций между рассчитанной электронной плотностью и экспериментально определенными значениями химических сдвигов ^{77}Se в спектрах ЯМР изученных соединений. Показано, что на химические сдвиги существенно влияет как общая, так и π -электронная плотность на атоме селена.

Исследованы спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{77}Se селенофено[2,3-*c*]тиофена (**149**),²⁴² селенофено[2,3-*b*]селенофена (**144**),²⁴³ селенофено[3,2-*b*]селенофена (**146**),²⁴⁴ селенофено[3,4-*b*]селенофена (**151**),²⁴⁵ а также ряда 2-замещенных селенофено[2,3-*b*]селенофенов²⁴⁶ и -[3,2-*b*]селенофенов.²⁴⁷

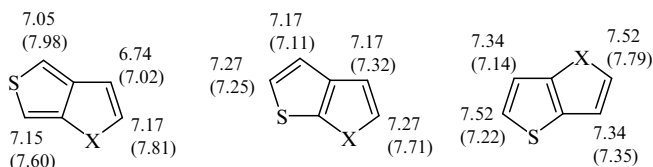
На основании спектров ЯМР ^1H изомерных тиено-тиофенов, селенофено-тиофенов и их производных^{130, 248, 249} сделан вывод о наличии дальнего спин-спинового взаимодействия через пять или шесть связей, расположенных в системе «прямой зигзаг». Это явление аналогично наблюдаемому в

ряде других бициклических систем, включающих атомы серы, азота и кислорода (см., например, работу²⁵⁰).



X = S, Se.

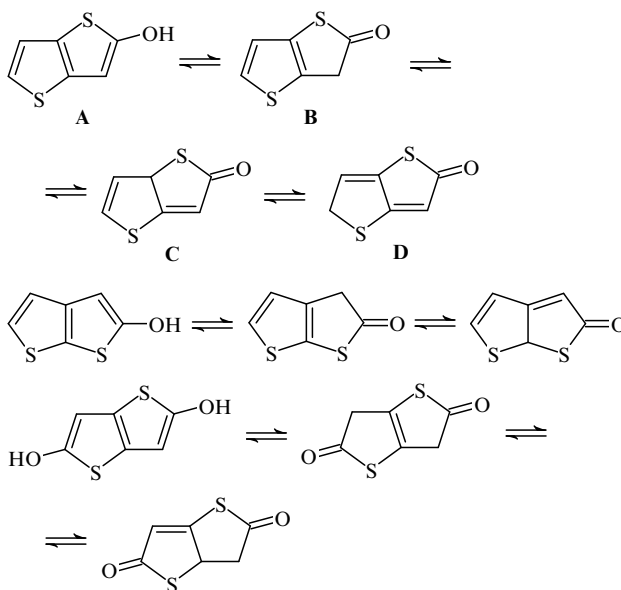
Сделан также вывод о том, что сигналы α - и β -протонов изомерных тиено- и селенофено-тиофенов являются характерными для различного типа сочленения гетероциклических колец.²⁰⁵ Химические сдвиги аннелированных тиофенов с X = S представлены ниже (в скобках приведены величины для X = Se).



X = S, Se.

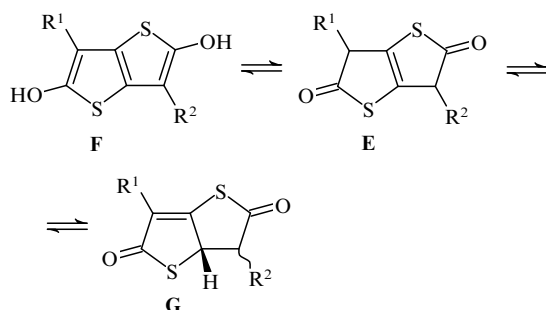
Для спектров изомерных селенофено-тиофенов характерно также наличие спин-спинового взаимодействия между атомом ^{77}Se (спин 1/2) и протонами селенофенового фрагмента,²⁴⁹ аналогичного наблюдаемому в селенидах тиофенового ряда.²⁵¹

С помощью спектроскопии ЯМР изучена таутомерия 2-гидрокситиено[2,3-*b*]- и -[3,2-*b*]тиофенов, 2,5-дигидрокситиено[3,2-*b*]тиофена и их алкил- и арилзамещенных.^{252, 253} Найдено, что эти соединения в основном существуют не в виде гидроксиформы, а имеют структуру тиолактонов. В случае тиено[2,3-*b*]тиофеновой системы равновесие полностью сминуто в сторону тиено[2,3-*b*]тиофен-2(3*H*)-онов, в то время как в случае [3,2-*b*]сочленения обнаружены формы **B** и **D**. Обсуждено влияние природы и положения заместителей на таутомерное равновесие.



Алкил- и арилзамещенные 2,5-дигидрокситиено[3,2-*b*]тиофены, как оказалось, существуют исключительно в виде дитиолактонов — ни в одном случае не были найдены

гидроксиформы этих соединений.²⁵³ По данным спектров ЯМР наиболее предпочтительной формой является структура 2,3-дигидротиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-диона (Е). Только для незамещенного соединения был зафиксирован таутомер F, который, однако, легко превращается в форму Е. В случае 6-замещенных соединений наблюдаются два стереоизомера формы G, имеющие противоположные конфигурации при атоме C(6).

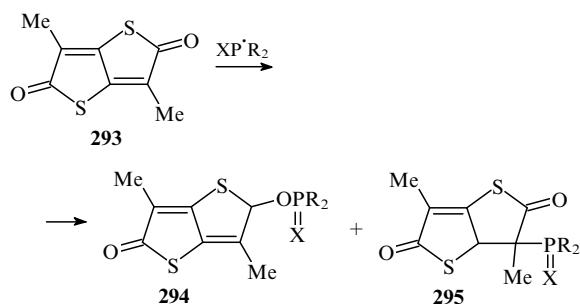


R¹ = H, Me, Bu^t, Ph; R² = H, Me, Ph.

Обсуждены вопросы влияния природы и положения заместителей на стабильность таутомерных форм.

3. Спектры ЭПР

Методом спектроскопии ЭПР изучены реакции дифенилфосфорильных (OPh₂) и диэтоксифосфорильных [OP(OEt)₂] радикалов с 3,6-диметилтиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дионом (293).²⁵⁴ В обоих случаях реакция приводит к одновременному образованию кислородного (294) и кольцевого (295) аддуктов. Константы сверхтонкого расщепления первых близки по величине константам аналогичных кислородных аддуктов металлоорганических радикалов группы металлов IVB.²⁵⁵ Атака цикла может идти в нескольких направлениях — по атому углерода в положениях 3, 6 или 4, 5. В первом случае структура образующегося аддукта близка по строению к замещенной аллильной системе, и в спектрах ЭПР можно ожидать появление метильного расщепления с константой ~10 Гц. При реакции диона 293 с радикалами SP[•]Et₂ и P[•]Ph₂ обнаружены в основном производные 294, хотя в последнем случае были получены сигналы ЭПР одновременно образующегося кольцевого аддукта 295.



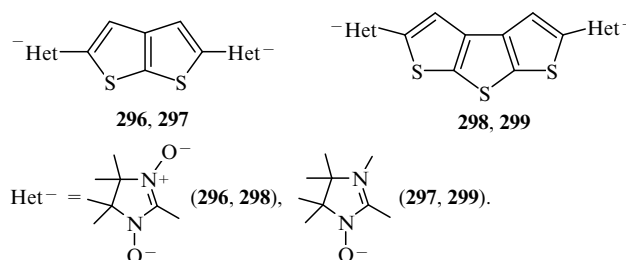
X = O: R = Ph, OEt; X = S, R = Et; X — отсутствует, R = Ph.

Измерены константы сверхтонкого расщепления для парамагнитных аддуктов радикалов M[•]R₃ (M = Si, Ge, Sn) с некоторыми дитиенил- и бис(тиено[2,3-*b*]- и -[3,2-*b*]тиенил)-кетонами, которые сопоставлены с константами соответствующих диарилгидроксиметильных радикалов. Полученные результаты, подтвержденные INDO-расчетами, свидетельствуют о включении 2p_z-орбитали в связь O—M в случае дитиенильных производных.²⁵⁶

При помощи спектроскопии ЭПР изучено комплексообразование дибензо-18-краун-6-эфира с 3,6-диметилтиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дионом 293,²⁵⁷ гомолитическое ароматическое силилирование 2-цианотиено[2,3-*b*]- и -[3,2-*b*]тио-

фенов,²⁵⁸ реакции присоединения силильных радикалов к 3,6-диметилтиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-диону и 5-бензильден-3,6-диметилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-ону,²⁵⁹ а также конформационное поведение анион-радикалов дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофен-2,6-дикарбальдегида.²⁶⁰

Изучены дирадикальные частицы 296–299, в которых два нитронитроксидных (ONC=NO) или иминонитроксидных (NCNO) радикальных центра связаны с тиено[2,3-*b*]тиофеновым и тиено[2,3-*b*]тиено[3',2'-*d*]тиофеновым хромофорами; методом спектроскопии ЭПР исследовано их внутримолекулярное обменное взаимодействие в замороженных растворах и магнитная чувствительность при низких температурах.^{261, 262}



Измерены спектры ЭПР моноснитронитроксидных и иминонитроксидных свободных радикалов, связанных с изомерными тиено[3,2-*b*]- (145) и -[2,3-*b*]тиофенами (142) в толуоле при комнатной температуре.²¹²

4. Ультрафиолетовые спектры

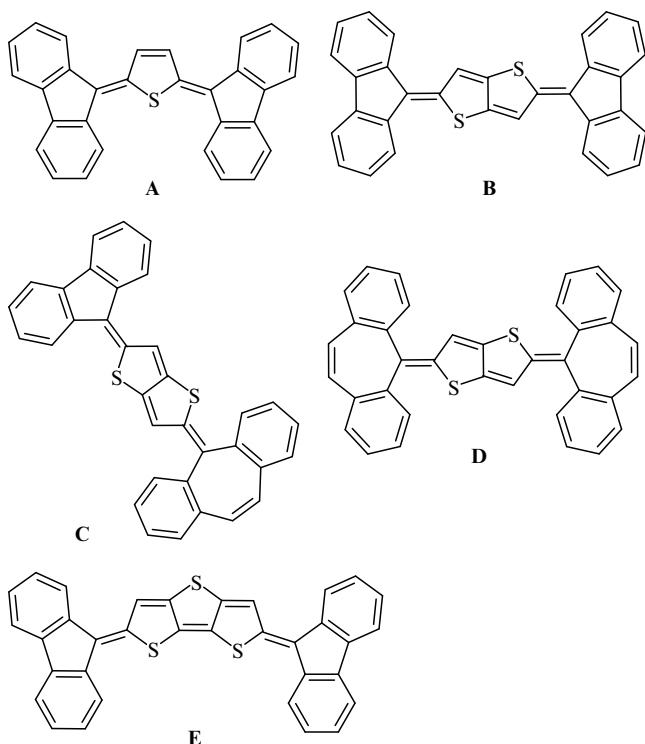
Проведен ряд спектроскопических исследований молекулы тиено[3,2-*b*]тиофена (145) для установления природы и свойств основного и первых низлежащих возбужденных состояний.^{263–268}

Первый УФ-спектр тиено[3,2-*b*]тиофена 145 в газовой фазе был зарегистрирован еще в 1956 г.,²⁶³ однако вследствие сложной природы спектра некоторые детали его не были объяснены. Лишь спустя 20 лет было проведено полное спектроскопическое изучение этого соединения, включая электронные и колебательные спектры как в парообразном, так и в кристаллическом состояниях.²⁶⁹ Две интенсивные системы полос поглощения в области 36 000–40 000 см^{–1} отнесены к двум электронным переходам возбужденного состояния, в то время как очень слабая полоса, наблюдаемая в спектре кристалла при 34 394 см^{–1}, отнесена к синглет-триплетному переходу, вызываемому спин-орбитальным взаимодействием. Расчеты с использованием метода STO/3G-атомных орбиталей²⁷⁰ подтверждают предложенные отнесения переходов.

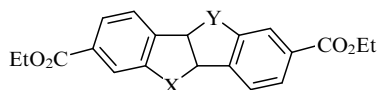
Показана применимость метода жидкокристаллического линейного дихроизма (ЖКЛД) для отнесения электронных переходов на двух моделях хромофоров с высокой (фенилтиол) и низкой (тиено[3,2-*b*]тиофена (145) симметрией.²⁷¹ Спектр ЖКЛД тиено[3,2-*b*]тиофенового хромофора выявил новую, ранее не наблюдаемую полосу и подтвердил опубликованные²⁷⁰ теоретические результаты.

С использованием УФ- и ИК-спектроскопии были изучены комплексы с переносом заряда (КПЗ) тиено[3,2-*b*]тиофена (145), селенофено[3,2-*b*]тиофена (146) и селенофено[3,2-*b*]селенофена (151) на основе тетрацианоэтилена (TCNE). Спектры поглощения, зарегистрированные в CCl₄ и CH₂Cl₂, содержат множество СТ-полос.²⁷² При сравнении с фотоэлектронными спектрами других доноров установлено, что эти полосы появляются вследствие перехода от двух различных занятых орбиталей донора к вакантным орбиталам акцептора. Были рассчитаны потенциалы ионизации доноров, которые согласуются со значениями, полученными из фотоэлектронных спектров.

Хиноидные соединения **A**, **B** и **E** имеют похожие УФ-спектры, хотя максимум полос поглощения по мере увеличения числа тиюфеновых колец сдвигается примерно на 50 нм в длинноволновую область.¹⁸² Наблюдаемые максимумы полос поглощения находятся в соответствии со значениями, рассчитанными РРР-методом, включающим учет ограниченных конфигурационных взаимодействий. Для ряда **B–C–D** при переходе от первого к последнему соединению наблюдается сдвиг длинноволновой полосы в область высоких частот, несмотря на увеличение в этом ряду π -сопряжения. Это может быть следствием стерических взаимодействий между фенильным фрагментом и хиноидной тиенотиофеновой системой, приводящим к выведению из плоскости семичленного кольца. Расхождение между наблюдаемыми и рассчитанными электронными переходами для длинноволновой полосы в соединениях **C** и **D** также подтверждает неплоское строение всей π -системы этих молекул.



Изучены УФ-спектры 3,6-диметилтиено[3,2-*b*]тиофена, 3,6-диметилселенофено[3,2-*b*]селенофена, их димеров, тримеров и тетрамеров,¹⁴³ а также 2,2,5,5-тетраметилтиено[3,2-*b*]тиофен-3,6-диона,^{111, 211} производных бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]бензо[*b*]тиофена **121**¹¹⁵ и соединений **300–305**.¹¹⁹



300–305

X = Y = NMe (**300**); X = Y = S (**301**); X = Y = Se (**302**); X = NMe, Y = S (**303**); X = NMe, Y = Se (**304**); X = S, Y = Se (**305**).

Наиболее сильный максимум поглощения в электронных спектрах соединений **300–305** находится в области между 331 нм (для **301**) и 354 нм (для **300**); самое длинноволновое поглощение является сильным, и максимум появляется между 367 нм (для **301**) и 426 нм (для **300**). Все соединения, за исключением **302**, обладают флуоресценцией: соединение **300** проявляет сильную флуоресценцию, а соединения **301** и

305 — относительно слабую, вероятно, вследствие эффекта тяжелого атома.

В УФ-спектрах гомологического ряда тиеноценов наблюдается сдвиг длинноволновой полосы в красную область с хорошей линейной корреляцией в зависимости от числа тиюфеновых колец. Сравнение УФ-спектров гетерогелиценов **175a,b**, **176a,b**^{273–275} со спектрами бензогелиценов^{274, 275} показало, что наиболее длинноволновая полоса (α -полоса) сдвинута в область высоких частот (около 30 нм), в то время как положения второй и третьей полосы (ρ - и β -полосы соответственно) отличаются очень незначительно.

С помощью спектров поглощения и данных по молекулярной рефракции определены углы поворота фенильного кольца относительно плоскости бицикла в 2-фенилтиено(или селенофено)[2,3-*b*]тиофенах, -фуранах и аналогичных *N*-метилпирролах.²⁷⁶

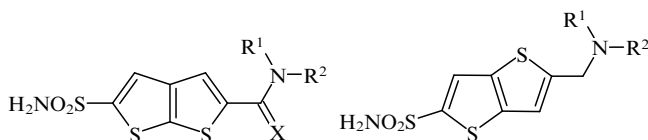
V. Области применения

Ранее исследование возможности практического использования тиенотиофенов в основном ограничивалось получением полиметиновых красителей и комплексов с переходными металлами,² а также отдельными примерами синтеза производных *N*-(аминоалкил)тиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоксиамида, предложенных в качестве антидепрессантов и противовоспалительных агентов,²⁷⁷ и бензо[*b*]тиенобензо[*b*]тиофенов как пестицидов.^{200, 278} В последнее время в связи с получением большого числа производных этого класса соединений область их применения значительно расширилась. Введение фармакофорных заместителей в молекулы тиенотиофенов и синтез на их основе аннелированных систем привели к появлению новых видов биологической активности; обнаружение необычных оптических, электрических и комплексобразующих свойств позволило получать на их основе новые материалы для современной техники.

1. Биологическая активность

Благодаря наличию биологического действия у многих тиофенсодержащих соединений, в том числе аннелированных,^{279–282} началось интенсивное развитие исследований связи структура–активность для этого ряда гетероциклов. Работы ведутся как в направлении использования тиенотиофенов в синтезе в качестве строительных блоков, так и по пути поиска новых видов биологической активности конденсированных систем с различными ядрами.^{38, 81}

Так, осуществлен синтез 5-замещенных тиено[2,3-*b*] и -[3,2-*b*]тиофен-2-сульфонамидов **306–312**, которые были предложены в качестве средств против глаукомы.^{36, 147, 283–289} Авторы варьировали заместители в положении 5 с целью повышения растворимости в воде и достижения значений pK_a , обеспечивающих минимум связывания пигмента радужной оболочки глаза. Оптимальные результаты были получены при испытании соединения **306** ($R^1 = (CH_2)_2O(CH_2)_2OMe$, $R^2 = (CH_2)_2OMe$).³⁶

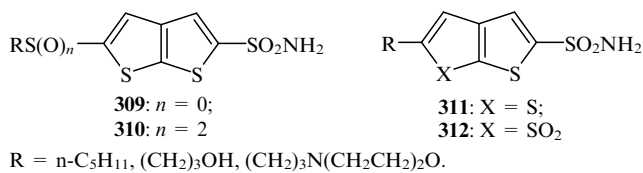


306: X = H₂; **307**: X = O

308

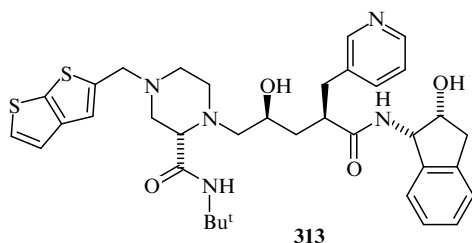
$R^1 = Me, (CH_2)_2OH, (CH_2)_2CH(OH)CH_2OH, (CH_2)_2NMe_2, (CH_2)_2S(O)Me, (CH_2)_2O(CH_2)_2OMe, (CH_2)_2N(CH_2CH_2)_2O, (CH_2)_2N(CH_2CH_2)_2S;$

$R^2 = H, Me, (CH_2)_2OH, (CH_2)_2OMe.$

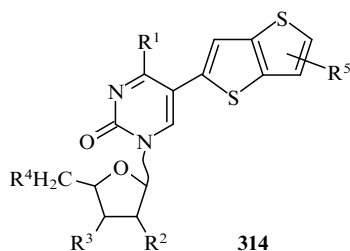


Проведены фармакологические исследования потенциального непептидного антагониста рецептора фибриногена — соединения **172**, полученного на основе тиено[2,3-*b*]-тиофена.^{148, 290}

Синтезирован и испытан ряд ингибиторов HIV-протеазы на основе тиено[2,3-*b*]-тиофена.^{291, 292} Найдено, что в низких концентрациях они эффективны для сдерживания распространения вируса СПИДа, причем некоторые из них обеспечивают приемлемый уровень плазмы у животных при пероральном дозировании. Среди испытанных соединений этого ряда наиболее перспективно оказалось соединение **313** ($\text{IC}_{50} = 0.12 \text{ нМ}$ и $\text{IC}_{95} = 6\text{--}12 \text{ нМ}$).²⁹¹



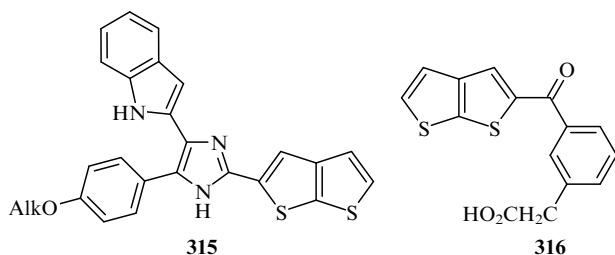
Запатентованы²⁹³ пиримидиновые нуклеозиды **314** с тиено[3,2-*b*]-тиофеновым заместителем, перспективные для борьбы с вирусами HIV и гепатита В.



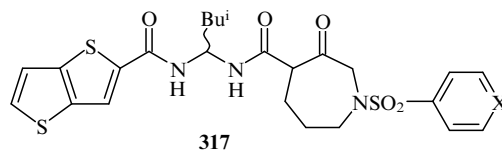
$R^1 = \text{OH}, \text{NH}_2$; $R^2 = \text{H}, \text{F}, \text{OH}, \text{OMe}$; $R^3 = \text{H}, \text{F}, \text{OH}$;
 $R^4 = \text{OH}, (\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$; $R^5 = \text{H}, \text{C}_1\text{--C}_{10}\text{-Alk}, \text{Hal}$; $n = 0, 1.$

2-(Тиенотиенилглицил)цефаллоспорины^{294, 295} и производные 2-(тиенотиенилфенил)карбапенемы²⁹⁶ обладают антибактериальными свойствами.

Запатентованы способы получения 4(5)-(3-индолил)-имидазолов **315** как средств для лечения расстройства функций ЦНС, цереброваскулярного и старческого слабоумия, расстройств памяти или для улучшения обучения;²⁹⁷ тиено[2,3-*b*]-тиенилсодержащих карбоновых кислот **316** и их производных как анальгетиков, ингибиторов воспаления и образования тромбов^{298, 299} и тиено[3,2-*b*]-тиофен-2-карбоксамидов как ингибиторов циклооксигеназы и липоксигеназы.³⁰⁰

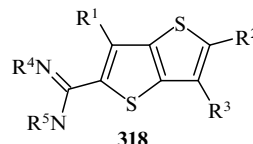


Амиды тиено[3,2-*b*]-тиофен-2-карбоновой кислоты **317**, полученные в виде смеси диастереомеров и разделенные с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии, запатентованы как ингибиторы цистеинпротеазы.^{301–305}



$X = \text{N}, \text{N}^+ - \text{O}^-.$

Амидины ряда тиено[3,2-*b*]-тиофена **318** запатентованы как ингибиторы урокиназы.³⁰⁶



$R^1 = \text{H}, \text{NH}_2, \text{Hal}$; $R^2, R^3 = \text{H}, \text{Hal}, \text{HO}, \text{NH}_2, \text{NO}_2$;
 $R^4, R^5 = \text{H}, \text{C}_1\text{--C}_6\text{-Alk}.$

Известны примеры синтеза и изучения липидопонижающих свойств тиено[2,3-*b*]- и -[3,2-*b*]-тиофен-2-карбоновых кислот и их бензо[*b*]аннелированных аналогов.³⁰⁷ Запатентованы некоторые гидразиды и сульфонамиды тиенотиофенового ряда как пестициды.^{308, 309}

Обнаружено, что в запахе нагретой пищи присутствуют запахи веществ, образующихся в результате реакции 4-гидрокси-5-метил-3(2*H*)-фуранонов, содержащих тиенотиофеновый фрагмент, с цистеином или H_2S .³¹⁰ Описаны также примеры использования производных тиено[3,2-*b*]-тиофена в комбинаторном синтезе для получения библиотек веществ с целью исследования их биологического действия.³¹¹

2. Другие направления практического применения

Серосодержащие гетероароматические соединения, особенно конденсированные, обладающие развитой системой сопряжения, могут применяться в качестве строительных блоков для получения органических проводников,^{312–315} магнитных³¹⁶ и фоточувствительных рецепторов,³¹⁷ материалов для оптоэлектроники^{318, 319} и т.д. Эти вещества чаще всего представляют собой комплексы с переносом заряда (КПЗ).^{320–322} Рациональное сочетание электропроводящих полимеров³²³ и магнитных материалов^{324, 325} требует наличия предшественников с функциональными группами, способными увеличивать π -сопряжение в системе в процессе конденсации.

а. Комплексообразующие свойства изомерных тиенотиофенов

Изомерные тиенотиофены и их производные представляют значительный интерес как доноры или акцепторы электрона для создания новых типов комплексов с переносом заряда, а также как лиганды, координирующие ионы металлов. Как отмечено выше (см. раздел IV.4), КПЗ некоторых пятичленных конденсированных гетероароматических систем с тетрацианоэтиленом изучены методами УФ- и ИК-спектроскопии и их относительная стабильность обсуждена с использованием констант ассоциации и значений энтальпий образования.²⁷²

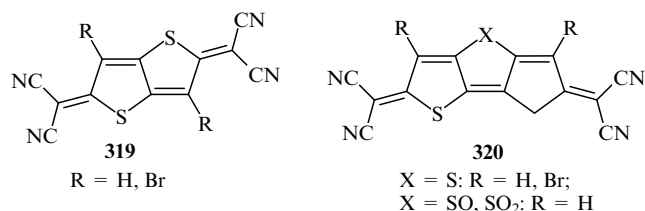
Тиено[2,3-*b*]-тиофен и -[3,2-*b*]-тиофен, содержащие в качестве заместителя две 9-гидроксифлуорен-9-ильные группы, образуют с 1,2,4,5-тетрацианобензолом (TCNB) комплексы с переносом заряда, которые в твердом состоянии обладают флуоресценцией.^{222, 326} Бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]-тиофен образует КПЗ с различными органическими акцепторами.³²⁷

Внимание многих исследователей в последнее время привлекли дитиенотиофены вследствие наличия у них трех различных типов π -сопряжения, которые играют определяющую роль в донорной способности этих соединений.^{7–9, 157, 215, 218, 328–333} Как предшественники органических проводников использованы и два высших гомолога конденсированных политиофенов — тиеноцены **6** и **7**, изоэлектронные хризену и пичену соответственно, но содержащие гораздо меньше периферийных атомов водорода.^{7, 145, 315}

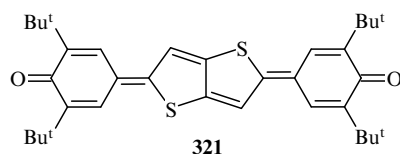
Как уже было сказано выше (см. раздел III.2.в, а также работу³³⁴), 2,3,6,7-тетратиабензо[1,3-*cd*:4,6-*c'd'*]дипентален (**225**) и его производные **226** образуют комплексы с переносом заряда с сильными акцепторами электрона (TCNQ, TCNQF₄, DDQ и HCBT), большинство из которых обладают низкой проводимостью.

Новый конденсированный тиенотиофен — 2,3,5,6-бис-(этилендитио)тиено[3,2-*b*]тиофен (**112**) применили для получения проводящих органических солей.⁶⁹

Известны примеры использования 2,5-бис(дицианометил)-2,5-дигидротieno[3,2-*b*]тиофенов (**319**) и -2,6-дигидротieno[3,2-*b*:2',3'-*d'*]тиофенов **320** как электроакцепторов, причем полученные КПЗ имели очень высокую электропроводность вплоть до металлической.¹⁵⁷



Перспективным для образования комплексов электроакцептором является также 2,5-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-2-илиден)-2,5-дигидро-1,4-дитианпентален (**321**).³³⁵



Синтезированы и исследованы биядерные комплексы ионов металлов групп VIB (Cr, Mo, W)^{336, 337} и VIII (Pt)³³⁸ с использованием 3,6-диметилтиено[3,2-*b*] и дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d'*]тиофена в качестве лигандов.

б. Тиенотиофены как жидкие и клатратные кристаллы

В последние 15 лет были изучены жидкокристаллические свойства азометинов, азинов, виниленов и гексатриенов, содержащих тиофеновый или тиено[3,2-*b*]тиофеновый фрагмент. Проведено сравнение их термических и оптических свойств со свойствами аналогичных соединений бензольного ряда.^{144, 339} Наличие определенных характеристик позволило предложить эти соединения в качестве материалов для различных целей современной техники.

Показано, что некоторые производные тиено[2,3-*b*] и -[3,2-*b*]тиофенов могут быть использованы в жидкокристаллических смесях для электрооптических переключателей и демонстрационных устройств.^{340–342}

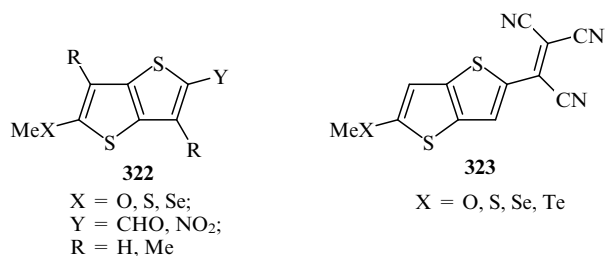
Производные бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]бензо[*b*]тиофен-2,7-дикарбоксилата проявляют свойства смектических жидких кристаллов, стабильность которых зависит от длины и природы терминальных цепей; образцы этих жидких кристаллов обладают четким фотопроводящим поведением.³⁴³

Изучен также жидкокристаллический линейный ди-хроизм молекулы тиено[3,2-*b*]тиофена.²⁷¹

Недавно^{7, 145, 182, 215–223, 344–347} ряд новых соединений, обладающих комплексообразующими свойствами типа «хозяин», например 2,5-бис(9-гидроксифлуорен-9-ил)тиено[3,2-*b*]тиофен (**278с**), был использован для введения в кристаллы комплексов. Такие вещества получили название «клатратные кристаллы».³⁴⁸

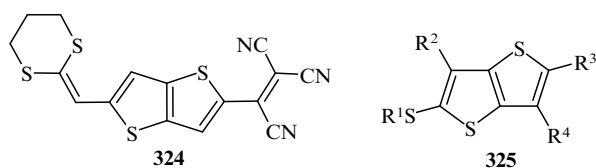
в. Материалы для нелинейной оптики

Недавно у тиено- и дитиенотиофенов обнаружены такие физические и химические свойства, которые позволяют использовать эти конденсированные гетероароматические соединения для создания новых материалов с нелинейными оптическими свойствами. Так, были синтезированы две сопряженные хромофорные системы с переносом заряда — тиено[3,2-*b*]тиофены **322**, содержащие одновременно донорные и акцепторные заместители, и тринитрилы **323**, которые являются гетероароматическими хромофорами за счет образования комплексов с переносом заряда.¹³⁶ Первая гиперполяризуемость (β) этих веществ была определена методом индуцированного гармонического электрического поля (EFISH); замена атома кислорода на серу заметно повышает значение β , которое не меняется при переходе к другим халькогенам (Se или Te).



2-(1,3-Дитиан-2-илиденметил)-5-(трициановинил)тиено[3,2-*b*]тиофен (**324**) использован для получения полимеров с нелинейными оптическими свойствами.³⁴⁹

Аналогичными оптическими свойствами обладают замещенные тиозфиры тиено[3,2-*b*]тиофенов **325**, способ получения которых запатентован.³⁵⁰

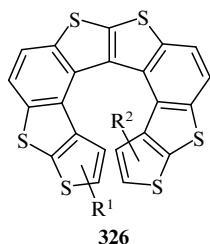


$\text{R}^1 = \text{C}_1 - \text{C}_{22} - \text{Alk}, \text{CH} = \text{C}(\text{CN})_2; \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{Me};$
 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{NO}_2, \text{R}^4 = \text{CN}, \text{NO}_2.$

Тиенотиофенсодержащие хромофоры, имеющие в качестве акцептора TCNQ-группировку, обладают той же термической стабильностью, что и аналогичные хромофоры с сильным трициановинильным заместителем, но значительно большей оптической нелинейностью второго порядка.³⁵¹

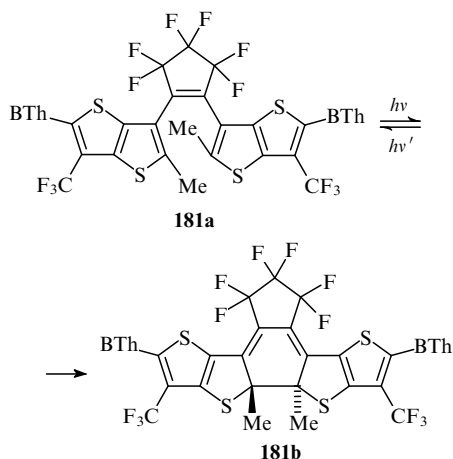
Многие производные тиено[3,2-*b*]тиофена являются важными синтонами при разработке новых функциональных материалов с хромофорными, проводящими или нелинейными оптическими свойствами.^{134, 137, 182, 183, 350, 352, 353}

Созданы материалы, содержащие гексатиаоктагелиценовые производные **326**, показавшие высокую третью гармоническую генерацию и не подвергающиеся термическому и оптическому действию лазера.³⁵⁴

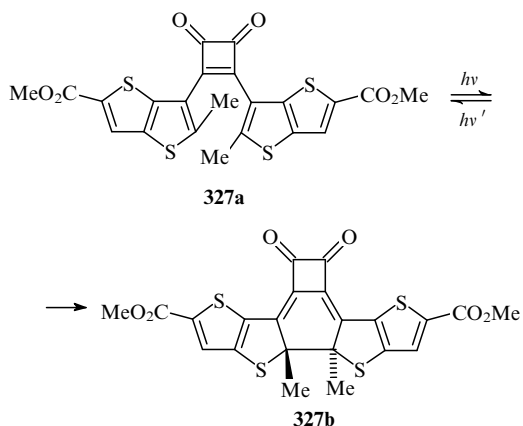


$R^1, R^2 = H, C_1-C_6\text{-Alk}, C_1-C_6\text{-OAlk}, OH, NO_2, CN, CHO, Hal.$

На основе бензотиазольных производных тиено[3,2-*b*]-тиофена синтезированы (см. раздел III.2) фотохромные соединения **181**, обладающие высокой термической стабильностью открытой (бесцветной, **181a**) и циклической (окрашенной, **181b**) форм, что позволяет многократно осуществлять прямой и обратный фотоиндуцированные переходы $181a \rightleftharpoons 181b$ с сохранением структуры.^{14, 15}

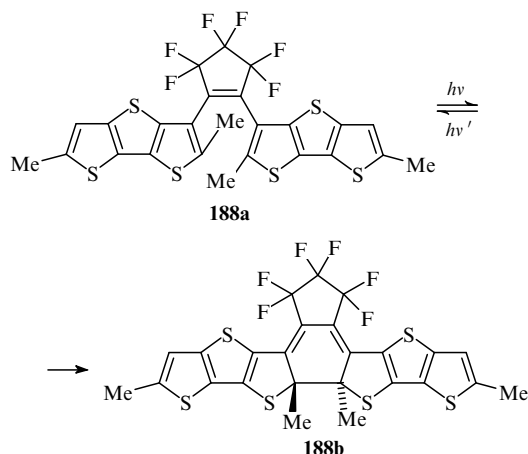


В развитие исследований по использованию тиенотиофенов для создания новых фотохромных материалов были получены аналогичные циклобутендионовые производные тиено[3,2-*b*]тиофена **327**.^{355, 356} Соединение **327** при облучении УФ-светом ($\lambda = 313$ нм) образует термически стабильную (в темноте) циклическую форму **327b**, которая при облучении видимым светом ($\lambda = 578$ нм) вновь превращается в открытую форму **327a**.

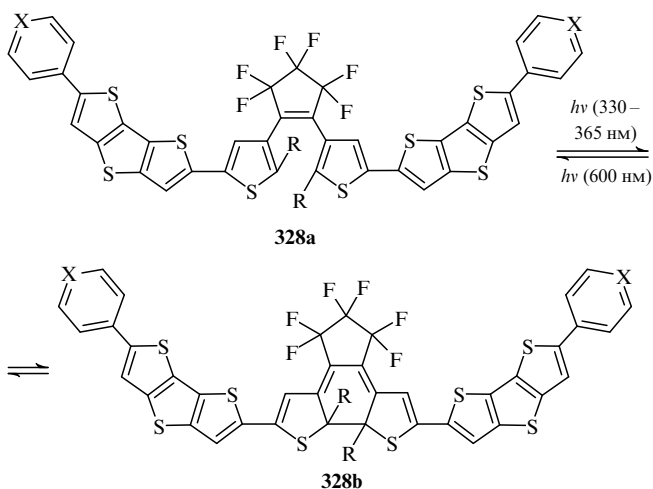


Исследованы фотохромные характеристики 1,2-бис(2,6-диметилдитиено[3,2-*b*:2',3'-*d'*]тиофен-3-ил)гексафторциклопент-1-ена (**188**) в растворе ацетонитрила.¹⁸ Фотоциклизацию $188a \rightarrow 188b$ проводили при облучении УФ-светом с $\lambda = 313$ нм, обратную реакцию — при облучении светом с $\lambda = 578$ нм. Максимум длинноволновой полосы для открытой формы **188a** составил 290 нм, а для циклической **188b** —

612 нм, что сопоставимо с соответствующими характеристиками бензотиазольных производных.^{14, 15}



Авторами работы¹⁵² синтезированы два соединения **328a, b**, которые имеют интенсивное сопряжение между двумя конденсированными дитиенотиофеновыми фрагментами. Значительная термическая стабильность, сопротивление усталости, чувствительность к диодной длине волны лазера, близость к количественно обратимой интерконверсии и особенно способность к неструктурному считыванию показаний создают реальную возможность практического применения этих веществ в качестве фотопереключающих элементов.



$R = n\text{-C}_6\text{H}_{13}; X = N \text{ или } \text{MeN}^+(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-.$

Получены новые квадрупольные фотофоры **189, 190**, объединяющие фрагменты с очень большим двухфотонным поглощением и обладающие высоким квантовым выходом флуоресценции.¹⁵⁵ Были синтезированы также другие содержащие дитиенотиофеновые фрагменты хромофоры с нелинейными оптическими свойствами, которые нашли применение в качестве оптических реле нового типа.¹⁵³

Бензо[*b*]аннелированные тиено[3,2-*b*]тиофены запатентованы как органические фотопроводники³⁵⁷ и флуоресцентные отбеливатели.³⁵⁸

д. Сопряженные полимеры

В последнее время резко возросло количество публикаций, посвященных фотохимической и электрохимической полимеризации тиенотиофенов и их полианнелированных аналогов. Эти соединения образуют сопряженные полимеры, обладающие уникальными свойствами. Поскольку данный раздел химии тиенотиофенов выходит за рамки обзора, ограни-

чимся приведением библиографии работ по этой тематике.^{7, 143, 167, 169, 347, 359–381}

Исследования сополимеризации нового класса высокоэффективных оптических хромофоров с тиено- и дитиено-тиофенами в качестве связующих звеньев привели к созданию проводящих полимеров.^{169, 353, 382–391} Среди них особое внимание уделено поли(тиено[3,4-*b*]тиофенам) — стабильным проводящим полимерам, получаемым электрохимической полимеризацией тиено[3,4-*b*]тиофена и его производных. Показана потенциальная возможность применения таких полимеров, в частности в качестве новых материалов для электрохромных устройств.^{392–405}

Осуществлен синтез нового класса кремнийсодержащих сополимеров, полученных реакцией Хека между дистирисилановыми мономерами и производными тиофенового и тиено[3,2-*b*]тиофенового ряда; изучены их люминесцентные свойства и показана перспективность использования этих полимеров как электролюминесцентных материалов.^{406, 407}

Изучена кинетика электрополимеризации 3,6-диметилтиено[3,2-*b*]тиофена методом циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и хронопотенциометрии на стеклогуглероде в присутствии 0.1 М раствора LiClO₄.⁴⁰⁸

3. Красители

Небольшое количество публикаций посвящено применению тиено-тиофеновых производных для создания новых красящих материалов. Так, диазотированием производных аминотиено-тиофенов получены дисперсные азокрасители для окрашивания синтетических или полиэфирных волокон.^{409–411} Тиено[3,2-*b*]тиенилиденбис(бензохиноны) запатентованы как красители для оптически записывающих устройств.⁴¹²

На основе дитиено-тиофенов созданы новые электро- и фотоактивные мультифункциональные красители.^{413–415} Проведено сравнение пигментных свойств 2,2',5,5'-тетраметил-2,3,5,6-тетрагидро-тиено[3,2-*b*]тиофена (**127**) и аналогичных соединений, содержащих тиоиндигоидный фрагмент; показано, что тиено-тиофен **127** относится к группе индигоидных красителей.^{113, 213}

Из других практически полезных свойств запатентовано использование соединений ряда тиено[2,3-*b*]тиофена (**142**), тиено[3,2-*b*]тиофена (**145**), дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофена (**108a**) и тиено[2',3':4',5']тиено[2',3'-*d*]тиено[3,2-*b*]тиофена (**6**) в количествах 0.01–0.8% для приготовления неводных электролитных растворов.⁴¹⁶

VI. Заключение

Конец XX века в химии гетероциклических соединений ознаменовался повышенным интересом к конденсированным системам, о чем свидетельствует, в частности, лавинообразный рост публикаций по этой тематике. Проведенный анализ литературных данных последних 25 лет свидетельствует и о растущем интересе специалистов различного профиля к теоретическим, синтетическим, физико-химическим и особенно практическим аспектам химии тиено-тиофенов и их аналогов.

Диапазон практической полезности производных изомерных тиено-тиофенов, их O-, N-, S-, Se-, Te-содержащих и конденсированных аналогов необычайно широк: от реальных перспектив разработки новых медицинских препаратов (благодаря разнообразному спектру фармакологической активности) до создания неизвестных ранее жидких и клатратных кристаллов, комплексов с переносом заряда (это и органические проводники, и магнитные, и фоточувствительные рецепторы), электропроводящих полимеров, новых материалов с нелинейными оптическими свойствами, необходимыми для информационной техники, красителей и др.⁴¹⁷

Дальнейшее развитие химии конденсированных халькогенсодержащих гетероциклов, очевидно, будет связано с

введением в различные положения молекул разнообразных фармакофорных групп с целью получения новых эффективных лекарств, а также с использованием этих гетероциклов в качестве строительных блоков при создании новых высокосопряженных гетероциклических систем — перспективных технических материалов XXI столетия.

Данный обзор, надеюсь, будет полезен не только исследователям, занимающимся химией гетероциклических соединений, но и привлечет внимание специалистов других областей науки: фармакологов, технологов, оптоэлектроников и др.

Автор благодарен профессору М.М.Краюшкину, который в своих последних работах успешно объединяет разработку методов синтеза неизвестных ранее производных тиено-тиофенов и создание на их основе новых фотохромных материалов (см., например, работу⁴¹⁷), за идею о необходимости подготовки данного обзора и помощь в подборе литературных данных.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-32063).

Литература

1. A.Biedermann, P.Jacobson. *Ber.*, **19**, 2444 (1886)
2. V.P.Litvinov, Ya.L.Goldfarb. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **19**, 123 (1976)
3. В.П.Литвинов. Дис. д-ра хим. наук. Москва, ИОХ АН СССР, 1975
4. И.П.Коняева. Дис. канд. хим. наук. Москва, ИОХ АН СССР, 1975
5. V.P.Litvinov. In *Topics in Organic Sulphur Chemistry*. (Ed. M.Tishler). University Press, Ljubljana, 1978. P. 157
6. Я.Л.Гольдфарб, И.П.Коняева, В.П.Литвинов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1570 (1974)
7. Y.Mazaki, K.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3315 (1989)
8. M.Iyoda, M.Miura, S.Sasaki, S.M.H.Kabir, Y.Kuwatani, M.Yoshida. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4581 (1997)
9. S.M.H.Kabir, M.Miura, S.Sasaki, G.Harada, Y.Kuwatani, M.Yoshida, M.Iyoda. *Heterocycles*, **52**, 761 (2000)
10. D.W.Hawkins, B.Iddon, D.S.Longthorne, P.J.Rosyk. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 2735 (1994)
11. S.Athmani, M.F.Farhat, B.Iddon. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 973 (1992)
12. D.R.Rutherford, J.K.Stille, C.M.Elliot, V.R.Reichert. *Macromolecules*, **25**, 2294 (1992)
13. L.S.Fuller, B.Iddon, K.A.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3465 (1997)
14. О.Ю.Золотарская. Дис. канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН, 2000
15. М.М.Краюшкин, Ф.М.Стоянович, О.Ю.Золотарская, И.В.Муравьев, А.Ю.Мартышкин, Л.Г.Воронцова, З.А.Старикова, В.Л.Иванов, Б.М.Ужинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 107 (2001)
16. В.П.Литвинов, Г.Фрэнкл. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1828 (1968)
17. D.C.Narrowven. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5653 (1993)
18. М.М.Краюшкин, Ф.М.Стоянович, О.Ю.Золотарская, В.Н.Яровенко, В.Н.Булгакова, И.В.Заварзин, А.Ю.Мартышкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1942 (2002)
19. П.И.Абраменко, В.Г.Жиряков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1039 (1976)
20. Пат. 767108 СССР; *Chem. Abstr.*, **94**, 121500 (1981)
21. В.И.Дуленко, С.В.Толкунов, Н.Н.Алексеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 37 (1983)
22. С.В.Толкунов, В.И.Дуленко. *Химия гетероцикл. соединений*, 850 (2001)
23. S.W.Schneller, J.D.Petru. *Synth. Commun.*, **4**, 29 (1974)
24. S.Gronowitz, B.Maltesson. *Acta Chem. Scand.*, **26**, 2982 (1972)
25. S.L.Castle, J.-K.Luo, H.Kudo, R.N.Castle, M.L.Lee. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1363 (1988)
26. W.B.Wright Jr. *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 879 (1972)

27. G.Karminski-Zamola, D.Pavličić, M.Bajić, N.Blažević. *Heterocycles*, **32**, 2323 (1991)
28. B.Capron, C.Paulmier, P.Pastour. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2575 (1975)
29. В.И.Шведов, В.К.Васильева, А.Н.Гринев. *Химия гетероцикл. соединений*, 427 (1972)
30. A.W.Faull, R.Hull. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1078 (1981)
31. P.Cagniant, M.-M.Briola, G.Kirsch. *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **285**, 21 (1977)
32. A.Ricci, D.Balucani, M.Betteli. *Gazz. Chim. Ital.*, **101**, 774 (1971)
33. Я.Л.Гольдфарб, В.П.Литвинов, С.А.Озолинь. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1419 (1968)
34. В.П.Литвинов, И.П.Коняева, Я.Л.Гольдфарб. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1575 (1974)
35. И.Я.Квитко, Н.Б.Соколова, С.П.Фрадкина, А.В.Ельцов. *Журн. орг. химии*, **12**, 1574 (1976)
36. J.D.Prugh, G.D.Hartman, P.J.Mallorga, B.M.McKeever, S.R.Michelson, M.A.Murcko, H.Schwam, R.L.Smith, J.M.Sondey, J.P.Springer, M.F.Sugure. *J. Med. Chem.*, **34**, 1805 (1991)
37. M.Augustin, W.-D.Rudorf, U.Schmidt. *Tetrahedron*, **32**, 3055 (1976)
38. D.Briel. *Pharmazie*, **45**, 895 (1990)
39. В.А.Артемов, А.М.Шестопалов, В.П.Литвинов. *Журн. орг. химии*, **31**, 127 (1995)
40. V.A.Artyomov, L.A.Rodinovskaya, A.M.Shestopalov, V.P.Litvinov. *Tetrahedron*, **52**, 1011 (1996)
41. A.Ishii, J.Nakayama, J.Kazami, Y.Ida, T.Nakamura, M.Hoshino. *J. Org. Chem.*, **56**, 78 (1991)
42. J.Nakayama, M.Machida, R.Saito, M.Hoshino. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1983 (1985)
43. J.Nakayama, A.Ishii, Y.Kobayashi, M.Hoshino. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 959 (1988)
44. R.R.Amaresh, M.V.Lakshmikantham, R.Geng, M.P.Cava. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8843 (2000)
45. R.R.Amaresh, M.V.Lakshmikantham, J.W.Baldwin, M.P.Cava, R.M.Metzger, R.D.Rogers. *J. Org. Chem.*, **67**, 2453 (2002)
46. J.Dogan-Koružnjak, N.Slade, B.Zamola, K.Pavelić, G.Karminski-Zamola. *Chem. Pharm. Bull.*, **50**, 656 (2002)
47. J.L.Jackson. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 109 (1991)
48. А.В.Анисимов, В.Ф.Ионова, Е.А.Викторова. *Журн. орг. химии*, **13**, 2624 (1977)
49. А.В.Анисимов, С.М.Панов, Е.А.Викторова. *Докл. АН СССР*, **267**, 97 (1982)
50. А.В.Анисимов, В.Ф.Ионова, В.С.Бабайцев, В.К.Говорек, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1062 (1979)
51. R.H.Hall, H.J.den Hertog, D.N.Reinhoudt, S.Harkema, G.J.van Hummel, J.W.H.M.Uiterwijk. *J. Org. Chem.*, **47**, 977 (1982)
52. A.Schönberg, M.Mamluk. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 4993 (1971)
53. S.Singh, M.M.Bhadhade, K.Venkatesan, V.Ramamurthy. *J. Org. Chem.*, **47**, 3550 (1982)
54. S.Singh, V.Ramamurthy. *J. Org. Chem.*, **50**, 3732 (1985)
55. H.Behringer, E.Meinetsberger. *Liebigs Ann. Chem.*, 315 (1982)
56. H.Behringer, E.Meinetsberger. *Liebigs Ann. Chem.*, 1729 (1981)
57. H.Behringer, E.Meinetsberger. *Liebigs Ann. Chem.*, 1928 (1981)
58. S.Yoneda, K.Ozaki, T.Inoue, A.Sugimoto, K.Yanagi, M.Minobe. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5801 (1985)
59. S.Yoneda, K.Ozaki, A.Tsubouchi, H.Kojima, K.Yanagi. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 559 (1988)
60. N.Matsumura, Y.Yagyu, H.Tanaka, H.Inoue, K.Takada, M.Yasui, F.Iwasaki. *Chem. Lett.*, 421 (1996)
61. N.Matsumura, H.Tanaka, Y.Yagyu, K.Mizuno, H.Inoue, K.Takada, M.Yasui, F.Iwasaki. *J. Org. Chem.*, **63**, 163 (1998)
62. T.Sugimoto, T.Nagatomi, H.Ando, Z.Yoshida. *Angew. Chem.*, **100**, 597 (1988)
63. J.-M.Catel, Y.Mollier. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 342 (1982)
64. W.Schroth, E.Hintzsche, M.Felicetti, R.Spitzner, J.Sieler, R.Kempe. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 739 (1994)
65. W.Schroth, E.Hintzsche, H.Jordan, T.Jende, R.Spitzner, I.Thondorf. *Tetrahedron*, **53**, 7509 (1997)
66. W.Schroth, E.Hintzsche, H.Viola, R.Winkler, H.Klose, R.Boese, R.Kempe, J.Sieler. *Chem. Ber.*, **127**, 401 (1994)
67. Ф.М.Стоянович, Б.П.Федоров. *Журн. орг. химии*, **1**, 1282 (1965)
68. F.de Jong, M.J.Janssen. *J. Org. Chem.*, **36**, 1645 (1971)
69. M.Tanaka, T.Ishida, T.Nogami, H.Yoshikawa, M.Yasui, F.Iwasaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1193 (1995)
70. T.Otsubo, Y.Kono, N.Hozo, H.Miyamoto, Y.Aso, F.Ogura, T.Tanaka, M.Sawada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2033 (1993)
71. R.L.P.de Jong, L.Brandsma. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1056 (1983)
72. R.L.P.de Jong, H.D.Verkruijsse, L.Brandsma. In *Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur*. (Eds B. Zwanenburg, A.Z.H.Klunder). Elsevier, Amsterdam, 1981. P. 105
73. R.L.P.de Jong, L.Brandsma. *Synth. Commun.*, **21**, 145 (1991)
74. S.H.Mashraqui, H.Hariharasubrahmanian, S.Kumar. *Synthesis*, 2030 (1999)
75. A.M.M.El-Saghier. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2011 (1993)
76. A.K.El-Shafei, H.A.Abdel-Ghany, A.A.Sultan, A.M.M.El-Saghier. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **73**, 15 (1992)
77. A.Comel, G.Kirsch. *J. Heterocycl. Chem.*, **38**, 1167 (2001)
78. D.Wobig. *Liebigs Ann. Chem.*, 115 (1990)
79. T.Fuchigami, Z.E.Kandeel, T.Nonaka, H.J.Tien. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **33**, 241 (1986); *Chem. Abstr.*, **107**, 175909 (1987)
80. L.Dalgaard, L.Jensen, S.-O.Lawesson. *Tetrahedron*, **30**, 93 (1974)
81. M.Augustin, S.Bielka. *Z. Chem.*, **20**, 96 (1980)
82. W.D.Rudorf, J.Koditz, A.Tersakian, S.K.Chatterjee. *Liebigs Ann. Chem.*, 387 (1992)
83. R.M.Mohareb, S.M.Sherif, A.Habashi, N.I.Abdel-Sayed, S.S.Osman. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 1578 (1995)
84. S.H.Mashraqui, H.Hariharasubrahmanian. *Synth. Commun.*, **30**, 1695 (2000)
85. W.Friedmann. *Ber.*, **49**, 277 (1916)
86. W.Friedmann. *Ber.*, **49**, 1344 (1916)
87. W.Friedmann. *Ber.*, **49**, 1352 (1916)
88. W.Friedmann. *Ber.*, **49**, 1551 (1916)
89. М.Г.Воронков, В.Е.Удре. *Химия гетероцикл. соединений*, 527 (1966)
90. К.Пжевоцки, М.Г.Воронков, Л.Пжевоцкая, З.Варнке. *Журн. орг. химии*, **25**, 2382 (1989)
91. М.Г.Воронков, В.Е.Удре. *Химия гетероцикл. соединений*, 457 (1970)
92. М.Г.Воронков, Л.Н.Хохлова. *Журн. орг. химии*, **10**, 811 (1974)
93. R.A.Aitken, C.K.Bradbury, G.Burns, J.J.Morrison. *Synlett*, 53 (1995)
94. R.A.Aitken, G.Burns, J.J.Morrison. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3937 (1998)
95. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.Г.Шагун, В.Ю.Витковский. *Журн. орг. химии*, **19**, 1079 (1983)
96. В.И.Перевалова, О.Б.Банникова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **16**, 399 (1980)
97. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, В.И.Перевалова, О.Б.Банникова. *Журн. орг. химии*, **17**, 1103 (1981)
98. Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Н.В.Руссавская, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **29**, 2246 (1993)
99. Н.А.Корчевин, Л.К.Паперная, Л.А.Остроухова, Э.Н.Сухомазова, Г.Г.Ефремова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **56**, 2087 (1986)
100. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, Н.А.Корчевин, Л.В.Клыба, М.В.Сигалов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1134 (1985)
101. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.К.Паперная, Э.Н.Сухомазова, Н.А.Корчевин, Г.Г.Ефремова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1614 (1986)
102. E.N.Deryagina, N.V.Russavskaya, E.N.Suchomazova, N.A.Korchevin. *Sulfur Lett.*, **14**, 137 (1992)
103. Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Н.В.Руссавская, Е.П.Леванова. *Нефтехимия*, **35**, 472 (1995)
104. Н.В.Руссавская, Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1565 (1989)
105. Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Л.П.Турчанинова, Г.Г.Ефремова, Н.А.Калинина, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1041 (1988)
106. Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, Е.П.Леванова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **31**, 925 (1995)

107. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.А.Остроухова, Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, А.Р.Жникин, Л.П.Турчанинова. *Журн. орг. химии*, **25**, 2588 (1989)
108. Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Н.В.Руссавская, Л.П.Турчанинова, М.В.Сигалов, Л.В.Клыба, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1312 (1991)
109. Л.А.Остроухова, Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин, Г.К.Мусорин, С.В.Амосова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **27**, 354 (1991)
110. J.Kuszmann, P.Sohar, G.Horvath. *Tetrahedron*, **27**, 5055 (1971)
111. U.Luhmann, F.G.Wentz, W.Luttke. *Chem. Ber.*, **110**, 1421 (1977)
112. S.Braverman, M.Freund, I.Goldberg. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3617 (1980)
113. S.Braverman, M.Freund. *Tetrahedron*, **46**, 5759 (1990)
114. M.L.Birsa, M.Cherkinsky, S.Braverman. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9615 (2002)
115. С.Ю.Жердева, А.Я.Желтов, Т.А.Козик, Б.И.Степанов. *Журн. орг. химии*, **16**, 425 (1980)
116. С.Ю.Жердева, А.Баруди, А.Я.Желтов, Б.И.Степанов. *Журн. орг. химии*, **16**, 430 (1980)
117. С.Ю.Жердева, А.Я.Желтов, Б.И.Степанов. *Изв. Вузов. Химия, хим. технология*, **24**, 246 (1981)
118. Пат. 755785 СССР; *Chem. Abstr.*, **94**, 47308 (1981)
119. P.Kaszynski, D.A.Dougherty. *J. Org. Chem.*, **58**, 5209 (1993)
120. H.Sashida, S.Yasuike. *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 725 (1998)
121. L.Brandsma, E.H.Morkved, O.Bjorlo, V.A.Potapov, S.V.Amosova. *Sulfur Lett.*, **23**, 215 (2000)
122. W.Kantlehner, M.Hauber, M.Vettel. *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.*, **338**, 403 (1996)
123. K.S.Choi, K.Sawada, H.Dong, M.Hoshino, J.Nakayama. *Heterocycles*, **38**, 143 (1994)
124. G.Capozzi, F.De Sio, S.Menichetti, C.Nativi, P.L.Pacini. *Synthesis*, 521 (1994)
125. C.Corrall, J.Lissavetzky, I.Mazaneres. *An. Quim.*, **86**, 89 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 122093 (1991)
126. Ya.L.Gol'dfarb, V.P.Litvinov, G.M.Zhidomirov, I.A.Abroniin, R.Z.Zakharyan. *Chem. Scr.*, **5**, 49 (1974)
127. И.А.Абронин, В.П.Литвинов, Г.М.Жидомиров, А.З.Джуманазарова, Я.Л.Гольдфарб. *Химия гетероцикл. соединений*, 199 (1980)
128. А.З.Садыбакасова. Дис. канд. хим. наук. Москва, ИОХ АН СССР, 1982
129. A.Bugge. *Chem. Scr.*, **2**, 137 (1972)
130. H.Wynberg, J.Feijen. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **89**, 77 (1970)
131. W.J.Archer, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 295 (1982)
132. W.J.Archer, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 301 (1982)
133. S.Gronowitz, A.Konar, V.P.Litvinov. *Chem. Scr.*, **15**, 206 (1980)
134. K.Takahashi, S.Tarutani. *Heterocycles*, **43**, 1927 (1996)
135. D.Prim, G.Kirsch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2603 (1994)
136. M.Blenkle, P.Boldt, C.Brauchle, W.Grahn, I.Ledoux, H.Nerenz, S.Stadler, J.Wichern, J.Zyss. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1377 (1996)
137. P.Boldt, M.Blenkle, I.Cabrera, D.Lupo, W.Hickel. *Nonlinear Opt.*, **8**, 173 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 285862 (1995)
138. A.Bugge. *Acta Chem. Scand.*, **22**, 63 (1968)
139. A.Bugge. *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2704 (1969)
140. A.Bugge. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 27 (1971)
141. A.Bugge. *Chem. Scr.*, **3**, 190 (1973)
142. Я.Л.Гольдфарб, С.А.Озолинь, В.П.Литвинов. *Журн. общ. химии*, **37**, 2220 (1967)
143. J.Nakayama, H.Dong, K.Sawada, A.Ishii, S.Kumakura. *Tetrahedron*, **52**, 471 (1996)
144. G.Kossmehl, D.Budwill. *Z. Naturforsch. B*, **40**, 1199 (1985)
145. N.Sato, Y.Mazaki, K.Kobayashi, T.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 765 (1992)
146. P.Meunier. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**, 325 (1979)
147. H.-H.Chen, J.A.May, V.M.Lynch. *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 249 (1999)
148. M.S.Egbertson, J.J.Cook, B.Bednar, J.D.Prugh, R.A.Bednar, S.L.Gaul, R.J.Gould, G.D.Hartman, C.F.Homnick, M.A.Holahan, L.A.Libby, G.R.Sitko, M.T.Stranieri, L.M.Vassallo, J.J.Lynch, R.J.Lynch. *J. Med. Chem.*, **42**, 2409 (1999)
149. *Chemistry and Biology of Naturally-Occurring Acetylenes and Related Compounds*. (Eds J.Lam, H.Breteler, T.Arnason, L.Hansen). Elsevier, Amsterdam, 1988
150. J.H.Dopper, D.Oudman, H.Wynberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3692 (1973)
151. М.М.Краюшкин, М.А.Калик, Д.В.Кожин, А.Ю.Мартынкин, Ю.П.Строкач, В.А.Барачевский. *Химия гетероцикл. соединений*, (2005) (в печати)
152. G.M.Tsivgoulis, J.-M.Lehn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1119 (1995)
153. O.-K.Kim, A.Fort, M.Barzoukas, M.Blanchard-Desce, J.-M.Lehn. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2227 (1999)
154. V.Alain, S.Redolgia, M.Blanchard-Desce, S.Lebus, K.Lukaszuk, R.Wortmann, U.Gubler, C.Bosshard, P.Gunter. *Chem. Phys.*, **245**, 51 (1999)
155. L.Ventelon, L.Moreaux, J.Mertz, M.Blanchard-Desce. *Chem. Commun. (Cambridge)*, 2055 (1999)
156. L.S.Fuller, B.Iddon, K.A.Smith. *Chem. Commun. (Cambridge)*, 2355 (1997)
157. L.S.Fuller, B.Iddon, K.A.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1273 (1999)
158. K.Yui, H.Ishida, Y.Aso, T.Otsubo, F.Ogura, A.Kawamoto, J.Tanaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1547 (1989)
159. F.B.Mallory, C.W.Mallory. *Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules. Organic Reactions. Vol. 30*. Wiley, New York, 1984
160. J.-K.Luo, A.S.Zektzer, R.N.Castle. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 737 (1991)
161. J.-K.Luo, H.Kudo, R.F.Federspiel, R.N.Castle. *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 317 (1995)
162. J.-K.Luo, R.F.Federspiel, R.N.Castle. *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 659 (1995)
163. J.Dogan, G.Karminski-Zamola, D.W.Boykin. *Heterocycles*, **41**, 1659 (1995)
164. A.P.Halverson, R.N.Castle, L.W.Castle. *J. Heterocycl. Chem.*, **33**, 119 (1996)
165. J.-K.Luo, R.F.Federspiel, R.N.Castle, L.W.Castle. *J. Heterocycl. Chem.*, **33**, 185 (1996)
166. J.-K.Luo, R.F.Federspiel, R.N.Castle. *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 1441 (1998)
167. M.Malesevic, G.Karminski-Zamola, M.Bajic, D.W.Boykin. *Heterocycles*, **41**, 2691 (1995)
168. M.Fujitsuka, T.Sato, H.Segawa, T.Shimidzu. *Synth. Met.*, **69**, 309 (1995)
169. M.Fujitsuka, T.Sato, A.Watanabe, O.Ito, T.Shimidzu. *Chem. Lett.*, 285 (1996)
170. В.Г.Жиряков, П.И.Абраменко. *Химия гетероцикл. соединений*, 619 (1965)
171. Н.Н.Алексеев, С.В.Толкунов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1424 (1979)
172. A.K.El-Shafei, A.M.M.El-Saghier, A.Sultan, A.M.Soliman. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **72**, 73 (1992); *Chem. Abstr.*, **119**, 2806 (1993)
173. A.Khodary, H.Abel-Ghany. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **162**, 259 (2000); *Chem. Abstr.*, **133**, 296410 (2000)
174. H.Abel-Ghany, A.Khodary. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **166**, 45 (2000); *Chem. Abstr.*, **135**, 61252 (2001)
175. Z.H.Khalil, A.S.Yanni, A.M.Gaber, Sh.A.Abel-Mohsen. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **166**, 57 (2000); *Chem. Abstr.*, **135**, 61253 (2001)
176. Y.Kono, H.Miyamoto, Y.Aso, T.Otsubo, F.Ogura, T.Tanaka, M.Sawada. *Angew. Chem.*, **101**, 1254 (1989)
177. P.Jacquignon, A.Croissy, A.Ricci, D.Balucani. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 734 (1973)
178. K.Takahashi, T.Nihira. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1855 (1992)
179. D.Peters, A.-B.Hornfeldt, S.Gronowitz. *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 2165 (1990)
180. D.Peters, A.-B.Hornfeldt, S.Gronowitz. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 1613 (1991)
181. L.Testaferri, M.Tiecco, P.Zanirato. *J. Org. Chem.*, **40**, 3392 (1975)
182. Y.Mazaki, N.Takiguchi, K.Kobayashi. *Chem. Lett.*, 1117 (1991)
183. E.Guther, S.Hunig, K.Peters, H.G.von Schnering, J.-U.von Schutz, S.Soderholm, H.-P.Werner, H.C.Wolf. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 204 (1990)
184. Y.Mazaki, S.Murata, K.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4367 (1991)

185. J.-P.Tranchier, R.Chavignon, D.Prim, A.Auffrant, Z.F.Plyta, F.Rose-Munch, E.Rose. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3607 (2000)
186. В.П.Литвинов, Т.В.Щедринская, П.А.Константинов, Я.Л.Гольдфарб. *Химия гетероцикл. соединений*, 492 (1975)
187. А.В.Анисимов, В.А.Куликов, Е.А.Викторова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **20**, 376 (1979)
188. H.Tsuzuki, M.Mukomoto, T.Tsukinoki, S.Mataka, M.Tashiro, T.Yonemitsu, Y.Negano. *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, **34**, 1087 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 132545 (1995)
189. M.P.Cava, N.M.Pollack. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3639 (1967)
190. M.P.Cava, N.M.Pollack, G.A.Dieterle. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2558 (1973)
191. M.P.Cava, M.Behforouz, G.E.M.Husbands, M.Srinivasan. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2561 (1973)
192. N.Beye, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **59**, 2223 (1994)
193. A.Tsubouchi, N.Matsumura, H.Inoue, N.Hamasaki, S.Yoneda, K.Yanagi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 223 (1989)
194. C.J.Horner, L.E.Saris, M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava. *Tetrahedron Lett.*, **17**, 2581 (1976)
195. R.Sekiya, K.Kiyo-oka, T.Imakubo, K.Kobayashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10282 (2000)
196. M.Tanaka, N.Tanifuji, S.Hatada, K.Kobayashi. *J. Org. Chem.*, **66**, 803 (2001)
197. S.Ito, S.Kikuchi, T.Okujima, N.Morita, T.Asao. *J. Org. Chem.*, **66**, 2470 (2001)
198. N.B.Chapman, C.G.Hughes, R.M.Scrowston. *J. Chem. Soc. C*, 2431 (1970)
199. N.B.Chapman, C.G.Hughes, R.M.Scrowston. *J. Chem. Soc. C*, 463 (1971)
200. N.B.Chapman, C.G.Hughes, R.M.Scrowston. *J. Chem. Soc. C*, 1308 (1971)
201. А.Баруди, А.Б.Кудрявцев, А.Я.Желтов, Б.И.Степанов. *Журн. орг. химии*, **16**, 438 (1980)
202. Пат. 3433874 США; *Chem. Abstr.*, **71**, 38940 (1969)
203. Н.А.Слущкая, А.Баруди, А.Я.Желтов, Б.И.Степанов. *Изв. Вузов. Химия, хим. технология*, **32**, 32 (1989)
204. N.Jarkas, G.Kirsch, P.Seck. *Heterocycl. Commun.*, **4**, 227 (1998)
205. В.П.Литвинов. В кн. *Новые направления химии тиофена*. (Под ред. Я.Л.Гольдфарба). Наука, Москва, 1976. С. 190
206. N.Trinajstic, A.Hinchliffe. *Croat. Chem. Acta*, **39**, 119 (1967)
207. N.Trinajstic, Z.Majerski. *Z. Naturforsch., A*, **22**, 1475 (1967)
208. D.T.Clark. *Tetrahedron Lett.*, **8**, 2889 (1967)
209. D.T.Clark. *Tetrahedron Lett.*, **8**, 5257 (1967)
210. D.T.Clark. *J. Mol. Spectrosc.*, **26**, 181 (1968)
211. J.Fabian, A.Mehlhorn, R.Zahradnik. *Theor. Chim. Acta*, **12**, 247 (1968)
212. J.Fabian, H.Hartmann. *Tetrahedron Lett.*, **10**, 239 (1969)
213. U.Luhman, F.G.Wentz, B.Knieriem, W.Luttke. *Chem. Ber.*, **111**, 3233 (1978)
214. T.Akita, Y.Mazaki, K.Kobayashi, N.Koga, H.Iwamura. *J. Org. Chem.*, **60**, 2092 (1995)
215. Y.Mazaki, N.Hayashi, K.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1381 (1992)
216. Y.Mazaki, N.Hayashi, K.Kobayashi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **219**, 75 (1992)
217. N.Hayashi, Y.Mazaki, K.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2351 (1994)
218. N.Hayashi, Y.Mazaki, K.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 5883 (1994)
219. N.Hayashi, K.Kobayashi, Y.Mazaki. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **248**, 81 (1994)
220. N.Hayashi, Y.Mazaki, K.Kobayashi. *Adv. Mater.*, **6**, 654 (1994)
221. N.Hayashi, Y.Mazaki, K.Kobayashi. *J. Org. Chem.*, **60**, 6342 (1995)
222. M.Tanaka, K.Kobayashi. *Chem. Commun. (Cambridge)*, 1965 (1998)
223. K.Kuruma, H.Nakagawa, T.Imakubo, K.Kobayashi. *Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1395 (1999)
224. K.J.Miller, K.F.Moschner, K.T.Potts. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1705 (1983)
225. R.Gompper, R.Knieler, K.Polborn. *Z. Naturforsch., B*, **48**, 1621 (1993)
226. N.K.DasGupta, F.W.Birss. *Tetrahedron*, **36**, 2711 (1980)
227. M.Milun, N.Trinajstic. *Croat. Chem. Acta*, **49**, 107 (1977)
228. I.Gutman, M.Milun, N.Trinajstic. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1692 (1977)
229. P.A.Clark, R.Gleiter, E.Heilbronner. *Tetrahedron*, **29**, 3085 (1973)
230. R.Gleiter, M.Kobayashi, J.Spanget-Larsen, S.Gronowitz, A.Konar, M.Farnier. *J. Org. Chem.*, **42**, 2230 (1977)
231. D.T.Clark. *Tetrahedron*, **24**, 2567 (1968)
232. M.J.S.Dewar, N.Trinajstic. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1453 (1970)
233. M.D.Glick, R.E.Cook. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 1336 (1972)
234. M.P.Cava, M.A.Sprecker, W.R.Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1817 (1974)
235. C.Muller, A.Schweig, M.P.Cava, M.V.Lakshmikantham. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7187 (1976)
236. R.Gleiter, R.Bartetzko, G.Brähler, H.Bock. *J. Org. Chem.*, **43**, 3893 (1978)
237. B.M.Gimarc. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1979 (1983)
238. J.J.Ott, B.M.Gimarc. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4303 (1986)
239. T.Kobayashi, K.Ozaki, S.Yoneda. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1793 (1988)
240. Ю.Б.Высоцкий, Б.П.Земский, Е.А.Земская, Н.Н.Алексеев. *Журн. структур. химии*, **22**, 3 (1981)
241. I.A.Abronnin, A.Z.Djumanazarova, V.P.Litvinov. *Chem. Scr.*, **19**, 75 (1982)
242. С.Гроновиц, А.Конар, И.А.Абронин, В.П.Литвинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1285 (1981)
243. S.Gronowitz, A.Konar, A.-B.Hornfeldt. *Chem. Scr.*, **10**, 159 (1976)
244. S.Gronowitz, T.Frejd, A.-B.Hornfeldt. *Chem. Scr.*, **5**, 236 (1974)
245. A.Konar, S.Gronowitz. *Tetrahedron*, **36**, 3317 (1980)
246. A.Konar, V.P.Litvinov. *Chem. Scr.*, **22**, 22 (1983)
247. J.P.Jacobson, C.H.Hansen. *J. Mol. Struct.*, **118**, 345 (1984)
248. A.Bugge, B.Gestblom, O.Hartmann. *Acta Chem. Scand.*, **24**, 105 (1970)
249. V.P.Litvinov, Ya.L.Goldfarb, V.S.Bogdanov, I.P.Konjaeva, A.N.Sukiasyan. *J. Prakt. Chem.*, **315**, 850 (1973)
250. M.Martin-Smith, S.T.Reid, S.Sternhell. *Tetrahedron Lett.*, **6**, 2393 (1965)
251. В.С.Богданов, В.П.Литвинов, А.Н.Сукиасян, Я.Л.Гольдфарб. *Журн. орг. химии*, **7**, 1257 (1971)
252. G.Martelli, L.Testaferri, M.Tiecco, P.Zanitaro. *J. Org. Chem.*, **40**, 3384 (1975)
253. L.Testaferri, M.Tiecco, P.Zanitaro, G.Martelli. *J. Org. Chem.*, **40**, 2197 (1978)
254. A.Alberti, A.Hudson, C.F.Pedullu, W.G.McGimpsey, J.K.S.Wan. *Can. J. Chem.*, **63**, 917 (1985)
255. A.Alberti, A.Hudson, G.F.Pedullu, P.Zanirato. *J. Organomet. Chem.*, **198**, 145 (1980)
256. A.Alberti, M.Guerra, G.F.Pedullu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1568 (1979)
257. G.F.Pedullu, A.Alberti, M.Guerra. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1327 (1977)
258. A.Alberti, G.F.Pedullu. *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 395 (1979)
259. A.Alberti, C.Chatgililoglu, G.F.Pedullu, P.Zanirato. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4993 (1986)
260. G.F.Pedullu, M.Tiecco, M.Guerra, G.Martelli, P.Zanirato. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 212 (1978)
261. T.Akita, Y.Mazaki, K.Kobayashi, K.Ushida. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5543 (1995)
262. T.Akita, K.Kobayashi. *Tetrahedron*, **52**, 6893 (1996)
263. M.R.Padhye, J.C.Patel. *J. Sci. Ind. Res.*, **B**, **15**, 49 (1956)
264. Я.М.Кимельфельд, М.А.Москалева, Г.Н.Жижин, В.П.Литвинов, С.А.Озолинь, Я.Л.Гольдфарб. *Оптика и спектроскопия*, **28**, 1112 (1970)
265. Г.Н.Жижин, М.А.Москалева, Е.Б.Перминов. *Оптика и спектроскопия*, **30**, 1047 (1971)
266. Y.Gozien, P.Savmagne. *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. B*, **276**, 365 (1973)
267. Я.М.Кимельфельд, М.А.Москалева, Л.Н.Мостовая, Г.Н.Жижин, В.П.Литвинов, И.П.Коняева. *Оптика и спектроскопия*, **39**, 493 (1975)
268. A.Brillante, L.A.Dissado. *Chem. Phys.*, **12**, 297 (1976)
269. F.Bertinelli, A.Brillante, P.Palmieri, C.Taliani. *J. Chem. Phys.*, **66**, 51 (1977)
270. W.J.Hehre, R.F.Stewart, J.A.Pople. *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969)

271. B.Samori, P.Mariani, G.P.Spada. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 447 (1982)
272. A.Z.Djumanazarova, V.P.Litvinov, A.Konar. *Chem. Scr.*, **20**, 214 (1982)
273. M.B.Groen, H.Wynberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2968 (1971)
274. M.S.Newman, D.Lednicer. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4765 (1956)
275. O.E.Weigang Jr., J.A.Turner, P.A.Trouard. *J. Chem. Phys.*, **45**, 1126 (1966)
276. С.П.Фрадкина, Н.Б.Соколова, И.Я.Квитко, В.М.Гребенкина, А.В.Ельцов. *Журн. общ. химии*, **47**, 1623 (1977)
277. Пат. 3733322 США; *Chem. Abstr.*, **79**, 18688 (1973)
278. Пат. 3278552 США; *Chem. Abstr.*, **66**, 10920 (1967)
279. J.K.Chakrabarti, L.Horsman, T.M.Hotten, I.A.Pullar, D.E.Tupper, F.C.Wright. *J. Med. Chem.*, **23**, 878 (1980)
280. V.J.Ram, H.K.Pandey, A.J.Vlientick. *J. Heterocycl. Chem.*, **18**, 1277 (1981)
281. R.Pech, R.Bohm. *Pharmazie*, **39**, 4 (1984)
282. M.Negwer. *Organische-Chemische Arzneimittel und ihre Synonima. Vol. 6. Anflage*, Akademie-Verlag, Berlin, 1989
283. T.M.Williams, R.J.Hudcosky, C.A.Hunt, K.L.Shepard. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 13 (1991)
284. Пат. 480692 Европа; *Chem. Abstr.*, **117**, 485351 (1992)
285. Пат. 480745 Европа; *Chem. Abstr.*, **117**, 69850 (1992)
286. Пат. 4806592 США; *Chem. Abstr.*, **111**, 97215 (1989)
287. Пат. 4876271 США; *Chem. Abstr.*, **112**, 216902 (1990)
288. Пат. 4894390 США; *Chem. Abstr.*, **113**, 191322 (1990)
289. Пат. 4929549 США; *Chem. Abstr.*, **113**, 172000 (1990)
290. WO PCT 9504531; *Chem. Abstr.*, **123**, 228162 (1995)
291. F.B.D.Dorsey, S.L.McDaniel, R.B.Levin, J.P.Vacca, P.L.Darke, J.A.Zugay, E.A.Emini, W.A.Schleif, J.H.Lin, I.W.Chen, M.K.Holloway, P.S.Anderson, J.R.Huff. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **4**, 2769 (1994)
292. B.M.Kim, J.P.Guare, J.D.Vacca, S.R.Michelson, P.L.Darke, J.A.Zugay, E.A.Emini, W.Schleif, J.H.Lin, I.W.Chen, K.Vastag, P.S.Anderson, J.R.Huff. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **5**, 185 (1995)
293. WO PCT 8912061; *Chem. Abstr.*, **112**, 235778 (1990)
294. Пат. 4581352 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 133654 (1986)
295. S.Kukulja, S.E.Draheim, B.J.Graves, D.C.Hunden, J.L.Pfeil, R.D.G.Cooper, J.L.Ott, F.T.Counter. *J. Med. Chem.*, **28**, 1896 (1985)
296. Пат. 5143914 США; *Chem. Abstr.*, **118**, 101708 (1993)
297. Пат. 11199582 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 97622 (1999)
298. Пат. 2378783 Франция; *Chem. Abstr.*, **90**, 121569 (1979)
299. Пат. 2703624 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 168000 (1977)
300. Пат. 4720503 США; *Chem. Abstr.*, **108**, 94535 (1988)
301. WO PCT 9822494; *Chem. Abstr.*, **129**, 41414 (1998)
302. WO PCT 0134153; *Chem. Abstr.*, **134**, 353541 (2001)
303. WO PCT 0134154; *Chem. Abstr.*, **135**, 353542 (2001)
304. WO PCT 0134159; *Chem. Abstr.*, **134**, 353547 (2001)
305. WO PCT 0134565; *Chem. Abstr.*, **134**, 353549 (2001)
306. Пат. 568289 Европа; *Chem. Abstr.*, **120**, 298461 (1994)
307. S.Gronowitz, M.Herslöf, R.Svenson, G.Bondesson, O.Magnusson, N.E.Stjornström. *Acta Pharm. Soc.*, **15**, 368 (1978)
308. Пат. 483647 Европа; *Chem. Abstr.*, **117**, 69722 (1992)
309. Пат. 146263 Европа; *Chem. Abstr.*, **103**, 215315 (1985)
310. F.B.Whitfield, D.S.Mottram. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 816 (2001); *Chem. Abstr.*, **134**, 265343 (2001)
311. A.L.Marinzzik, E.R.Felder. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 1003 (1996)
312. *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*. (Eds J.P.Ferraro, J.M.Williams). Academic Press, New York, 1987
313. J.M.Tour, R.Wu, J.S.Schumm. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7064 (1991)
314. S.Martina, V.Enkelmann, A.D.Schluter, G.Wegner. *Synth. Met.*, **41**, 403 (1991)
315. K.Kobayashi. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **43**, 187 (1989)
316. G.Heckmann, R.Johann, G.Kraft, G.Wolmershäuser. *Synth. Met.*, **41–43**, 3287 (1991)
317. Пат. 04338761 Япония; *Chem. Abstr.*, **118**, 263832 (1993)
318. *Organic Materials for Non-Linear Optics*. (Eds R.A.Hahn, D.Bloor). (Spec. Publ. № 91). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991
319. *Materials for Non-Linear Optics. Chemical Perspectives*. (Eds S.R.Marder, J.E.Sohn, E.D.Stucky). (ACS Symp. Ser. 455). American Chemical Society, Washington, DC, 1991
320. J.C.Miller, A.J.Epstein, W.M.Reiff. *Chem. Rev.*, **88**, 201 (1988)
321. R.P.Shibaeva. In *Extended Linear Chain Compounds. Vol. 11*. (Ed. J.S.Miller). Plenum, New York, 1982. P. 435
322. D.Lorcy, K.D.Robinson, Y.Okuda, J.L.Atwood, M.P.Cava. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 345 (1993)
323. G.A.Kossmehl. In *Handbook of Conducting Polymers. Pt. 1*. (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P. 364
324. D.A.Kaisaki, W.Chang, D.A.Dougherty. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2764 (1991)
325. D.A.Dougherty, R.H.Grubbs, D.A.Kaisaki, W.Chang, S.J.Jacobs, D.A.Shultz, K.K.Anderson, R.Jain, P.T.Ho, E.G.Stewart. In *Magnetic Molecular Materials. Vol. 198*. (Eds D.Gatteschi, O.Kahn, J.S.Miller, F.Palacio). (NATO-ASI Ser. E). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston; London, 1991. P. 105
326. N.Hayashi, K.Kobayashi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **276**, 159 (1996)
327. G.Bocelli, G.De Meo, A.Ricci, C.Rizzoli, G.Tosi. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **20**, 561 (1990)
328. J.P.Ferraris, T.L.Lambert. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1268 (1991)
329. K.Takahashi. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 127 (1993)
330. H.Briset, C.Thobie-Gautier, M.Jubault, A.Gorgues, J.Roncali. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1765 (1994)
331. D.A.Torres, J.P.Ferraris. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7589 (1994)
332. T.Remonen, J.Hellberg, J.-U.Schutz. *Synth. Met.*, **86**, 1851 (1997)
333. WO PCT 9912989; *Chem. Abstr.*, **130**, 252238 (1999)
334. Пат. 03038588 Япония; *Chem. Abstr.*, **115**, 159122 (1991)
335. K.Takahashi, M.Ogiyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1196 (1990)
336. M.Landman, H.Görls, S.Lotz. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 233 (2001)
337. M.Landman, H.Görls, S.Lotz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 2037 (2002)
338. M.Sato, A.Asami, G.Maruyama, M.Kosuge, J.Nakayama, S.Kumakura, T.Fujihara. *J. Organomet. Chem.*, **654**, 56 (2002)
339. K.Kobayashi. In *Developments in the Organic Chemistry of Sulfur*. (Eds C.T.Pedersen, J.Becher). Gordon and Breach, New York, 1989
340. Пат. 3342631 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **103**, 186953 (1985)
341. Пат. 4422488 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **124**, 161203 (1996)
342. H.-H.Tso, J.-S.Wang, C.-Y.Wu, H.-C.Lin. *New J. Chem.*, **22**, 771 (1998)
343. D.Haristoy, S.Mery, B.Heinrich, L.Mager, J.F.Nicoud, D.Guillon. *Liq. Cryst.*, **27**, 321 (2000); *Chem. Abstr.*, **133**, 97114 (2000)
344. Y.Mazaki, K.Awaga, K.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1661 (1992)
345. N.Hayashi, Y.Mazaki, K.Kobayashi. *Chem. Lett.*, 1689 (1992)
346. Y.Mazaki, K.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 761 (1992)
347. K.Kuruma, N.Hayashi, Y.Mazaki, T.Imakubo, K.Kobayashi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **313**, 185 (1998)
348. R.Bishop. *Chem. Soc. Rev.*, 311 (1996)
349. Пат. 2104038 Канада; *Chem. Abstr.*, **122**, 214800 (1995)
350. Пат. 4234230 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **121**, 83320 (1994)
351. P.Boldt, G.Bourhill, C.Brächle, Y.Jim, R.Kammler, C.Müller, J.Rase, J.Wichern. *Chem. Commun.*, 793 (1996)
352. V.P.Rao, K.Y.Wong, A.-K.Y.Jen, K.J.Drost. *Chem. Mater.*, **6**, 2210 (1994)
353. Пат. 4339712 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **123**, 172626 (1995)
354. Пат. 05273613 Япония; *Chem. Abstr.*, **120**, 148329 (1994)
355. М.М.Краюшкин, В.З.Ширинян, Л.И.Беленький, А.Ю.Шадронов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1396 (2002)
356. М.М.Краюшкин, В.З.Ширинян, Л.И.Беленький, А.Ю.Шадронов, А.Ю.Мартынкин, В.М.Узхинов. *Mendelevy Commun.*, 141 (2002)
357. Пат. 58145950 Япония; *Chem. Abstr.*, **102**, 157942 (1985)
358. Пат. 3311092 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **100**, 122770 (1984)
359. G.Kossmehl, P.Beimling, G.Manecke. *Makromol. Chem.*, **183**, 2747 (1982)
360. G.Kossmehl, P.Beimling, G.Meanecke. *Makromol. Chem.*, **183**, 2771 (1982)
361. J.L.Bredas, R.L.Elsenbaumer, R.R.Chance, R.Silbey. *J. Chem. Phys.*, **78**, 5656 (1983)
362. Пат. 899935 Бельгия; *Chem. Abstr.*, **102**, 62710 (1985)
363. P.Di Marco, M.Mastragostino, C.Taliani. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 241 (1985)
364. R.Danieli, C.Taliani, R.Zamboni, G.Giro, M.Biserni, M.Mastragostino, A.Testoni. *Synth. Met.*, **13**, 325 (1986)

365. T.R.Jow, K.-Y.Jen, R.L.Elsenbaumer, L.W.Schacklette, M.Angelopoulous, M.P.Cava. *Synth. Met.*, **14**, 53 (1986)
366. A.Berlin, G.A.Pagani, F.Sanniccolo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1663 (1986)
367. N.Colaneri, M.Kobayashi, A.J.Heeger, F.Wudl. *Synth. Met.*, **14**, 45 (1986)
368. R.Lazzaroni, A.De Pryck, C.Debaisieux, J.Riga, J.Verbist, J.-L.Bredas, J.Delhalle, J.-M.André. *Synth. Met.*, **21**, 189 (1987)
369. K.-Y.Jen, H.Eckhardt, T.R.Jow, L.W.Schacklette, R.L.Elsenbaumer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 215 (1988)
370. A.Bolognesi, M.Catellani, S.Destri, R.Zamboni, C.Taliani. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 246 (1988)
371. C.Taliani, G.Ruani, R.Zamboni. *Synth. Met.*, **28**, C507 (1989)
372. C.Taliani, R.Zamboni, R.Danieli, P.Ostojia, W.Porzio, R.Lazzaroni, J.L.Bredas. *Phys. Scr.*, **40**, 781 (1989)
373. R.Lazzaroni, C.Taliani, R.Zamboni, R.Danieli, P.Ostojia, W.Porzio, J.L.Bredas. *Synth. Met.*, **28**, 515 (1989)
374. D.R.Rutherford, J.K.Stille, C.M.Elliott. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **31**, 643 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 207942 (1991)
375. Пат. 535490 Европа; *Chem. Abstr.*, **119**, 162372 (1993)
376. M.Sickerski, J.Przyluski, J.Plocharski. *Synth. Met.*, **61**, 217 (1993)
377. M.Catellani, T.Caronna, S.V.Meille. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1911 (1994)
378. G.Zotti, A.Berlin, G.Pagani, G.Schiavon, S.Zecchin. *Adv. Mater.*, **7**, 48 (1995)
379. C.Arbizzani, M.Catellani, M.Mastragostino, M.G.Cerroni. *J. Electroanal. Chem.*, **423**, 23 (1997)
380. T.Itoh, T.Nakamura, M.Kubo. *Polym. Chem.*, **37**, 3027 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 257914 (1999)
381. J.J.Morrison, M.M.Murray, X.C.Li, A.B.Holmes, S.C.Moratti, R.H.Friend, R.Sirringhaus. *Synth. Met.*, **102**, 987 (1999)
382. A.K.-Y.Jen, V.P.Rao, K.J.Drost, Y.M.Cai, R.M.Mininni, J.T.Kenney, E.S.Binkley, L.R.Dalton. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **2285**, 49 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 84708 (1995)
383. Пат. 602654 Европа; *Chem. Abstr.*, **122**, 67889 (1995)
384. M.Doerr, R.Zentel, P.Boldt, J.Wichern, M.Eich, M.Sprave, J.Vydra. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **2527**, 105 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 177566 (1996)
385. R.Cervini, A.B.Holmes, S.C.Moratti, A.Koehler, R.H.Friend. *Synth. Met.*, **76**, 169 (1996)
386. Пат. 19525304 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **126**, 173016 (1997)
387. C.Arbizzani, M.Catellani, S.Luzzati, M.Mastragostino. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 488 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 88498 (1998)
388. Пат. 19639381 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **128**, 276855 (1998)
389. A.B.Holmes, B.S.Chuah, X.-C.Li, F.Cacialli, J.Morgado, H.Sirringhaus, D.A.Dos Santos, S.C.Moratti, J.-L.Brédas, R.H.Friend, F.Garnier. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **3476**, 24 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 344748 (1999)
390. B.S.Chuah, X.-C.Li, F.Cacialli, J.E.Davies, N.Feeder, R.H.Friend, F.Garnier, A.B.Holmes, S.C.Moratti, H.Sirringhaus. *Annu Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.*, **56**, 1321 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 73545 (1999)
391. A.S.Diez, S.Saidman, R.O.Garay. *Molecules (Electron. Publ.)*, **5**, 555 (2000)
392. K.Lee, G.A.Sotzing. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **42**, 413 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 358490 (2001)
393. K.Lee, G.A.Sotzing. *Macromolecules*, **34**, 5746 (2001)
394. G.A.Sotzing, K.Lee. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **85**, 284 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 273491 (2001)
395. G.A.Sotzing, K.Lee, L.Wu, M.Marquez. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **86**, 40 (2002)
396. G.A.Sotzing, V.Seshadri, K.Lee, B.Lee, L.Wu. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **88**, 268 (2003); *Chem. Abstr.*, **138**, 354516 (2003)
397. K.Lee, L.Wu, G.A.Sotzing, A.Gregory. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **86**, 195 (2002); *Chem. Abstr.*, **136**, 386527 (2002)
398. K.Lee, G.A.Sotzing. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **43**, 568 (2002); *Chem. Abstr.*, **137**, 248076 (2002)
399. G.A.Sotzing, B.Lee, N.Reyes, M.B.Smith. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **43**, 904 (2002); *Chem. Abstr.*, **137**, 370651 (2002)
400. G.A.Sotzing, K.Lee. *Macromolecules*, **35**, 7281 (2002)
401. V.Seshadri, G.A.Sotzing. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **43**, 584 (2002); *Chem. Abstr.*, **137**, 279570 (2002)
402. X.Zhang. *Diss. Abstr. Int., B 2001*, **61**, 5899 (2000); *Chem. Abstr.*, **136**, 135120 (2002)
403. M.Pomerantz, X.Gu, S.X.Zhang. *Macromolecules*, **34**, 1817 (2001)
404. V.Seshadri, K.Lee, U.Salzner, G.A.Sotzing. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **88**, 292 (2003); *Chem. Abstr.*, **138**, 386133 (2003)
405. V.Seshardi, L.Wu, G.A.Sotzing. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **88**, 300 (2003); *Chem. Abstr.*, **138**, 321951 (2003)
406. N.S.Baek, S.-H.Jung, D.J.Oh, H.K.Kim, G.T.Hwang, B.H.Kim. *Synth. Met.*, **121**, 1743 (2001)
407. K.L.Paik, N.S.Baek, H.K.Kim, Y.Lee, K.J.Lee. *Thin Solid Films*, **417**, 132 (2002); *Chem. Abstr.*, **138**, 90166 (2003)
408. S.B.Saidman, R.O.Garay, J.B.Bessone. *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 839 (2001); *Chem. Abstr.*, **136**, 11841 (2002)
409. Пат. 603750 Швейцария; *Chem. Abstr.*, **89**, 199082 (1978)
410. Пат. 3622136 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **108**, 169159 (1988)
411. D.W.Rangnekar, V.R.Telange. *J. Indian Counc. Chem.*, **17**, 11 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 327869 (2001)
412. Пат. 03048686 Япония; *Chem. Abstr.*, **115**, 92058 (1991)
413. O.-K.Kim, H.Y.Woo, J.K.Kim, Z.Huang. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **3955**, 134 (2000); *Chem. Abstr.*, **133**, 81276 (2000)
414. O.-K.Kim, H.Y.Woo, W.B.Heuer, K.-S.Kim, K.-S.Lee. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **41**, 795 (2000); *Chem. Abstr.*, **132**, 285675 (2000)
415. O.-K.Kim, J.K.Kim, D.J.Kim, C.Y.Kim. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **41**, 800 (2000); *Chem. Abstr.*, **132**, 286080 (2000)
416. Пат. 2002124298 Япония; *Chem. Abstr.*, **136**, 343312 (2002)
417. М.М.Краюшкин. В кн. *Труды II Международной конференции «Химия и биологическая активность кислород- и серусодержащих гетероциклов»*. Т. 1. IBS Press, Москва, 2003. С. 308

THE LATEST ACHIEVEMENTS IN THE THIENOTHIOPHENE CHEMISTRY

V.P.Litvinov

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328

Data obtained during the last 25 years on the methods of synthesis, physicochemical characteristics, reactivity, biological activity and other practically valuable properties of isomeric thienothiophenes and their analogues are described systematically and analysed.

Bibliography — 417 references.

Received 26th January 2004