

Э. Лукевиц, Дж. Барбарелла^а, П. Арсенян,
С. Беляков, О. Пудова

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2,2'-БИТИЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

(ОБЗОР)

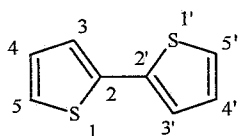
Обобщены и проанализированы результаты рентгеноструктурных исследований соединений, в состав молекул которых входит 2,2'-битиенильный фрагмент. Рассмотрены особенности строения незамещенного битиофена, 5-монозамещенных, 5,5'-, 3,3'-, 4,4'-, 3,4'-ди- и более замещенных битиофенов, а также структура α -сопряженных олигойтиофеновых производных.

Ключевые слова: битиофен, кватертиофен, квинтиофен, октиофен, секстиофен, тертиофен, молекулярная структура.

Исследования в области органических π -сопряженных олигомеров и полимеров имеют большое значение в создании перспективных материалов для электроники и оптики. Особое положение в ряду таких соединений занимают олигомерные производные тиофена, представляющие интерес как с научной, так и практической точек зрения. Учитывая необычные электронные и оптические особенности, а также высокую химическую и термическую стабильность, эти соединения изучались в качестве активных слоев для полевых транзисторов, использовались при создании приборов, основанных на полупроводниковых и электролюминесцентных свойствах [1–4]. В связи с тем, что свойства олигойтиофенов в первую очередь определяются особенностями их молекулярного строения, такими, как планарность π -сопряженной системы и пространственная упаковка молекул, проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов ряда битиофенов. В значительно меньшей степени изучено строение более длинных олигойтиофенов.

1. 2,2'-БИТИОФЕНЫ

Впервые молекулярная структура 2,2'-битиофена определена в 1968 году [5], однако авторы этого раннего исследования отмечали нестабильность кристаллов в условиях эксперимента и низкую точность определения длины связей и величины углов (погрешность 0.02–0.03 Å; 1–2°; $R = 0.08$). В связи с тем, что структура данного соединения чрезвычайно важна как модельная при анализе влияния заместителей в различных положениях битиофена, а также при переходе к олигойтиофеновым производным, проведено уточнение геометрических параметров молекулы 2,2'-битиофена при 173 ($R = 0.056$) [6] и 133 К ($R = 0.046$) [7]. При 173 К молекулы планарны и большинство из них имеет трансoidalное расположение атомов серы, однако из-за разупорядоченности атомов серы и углерода $C_{(3)}$ часть молекул (15%) находится в цисoidalной форме. При 133 К centrosymmetric молекула 2,2'-битиофена 1 планарна, а атомы серы имеют *транс*-ориентацию относительно друг друга.



1

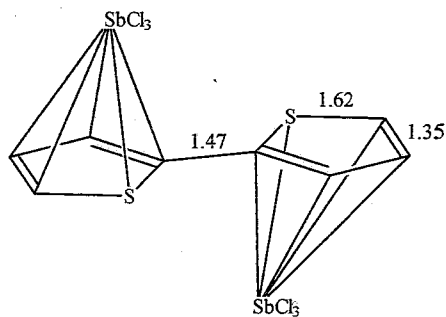
Геометрические параметры молекулы 2,2'-битиофена **1** при 133 и 173 К приведены в табл. 1. Различия в длине $S_{(1)}-C_{(2)}$ и $C_{(2)}-C_{(3)}$ связей, полученные при разных температурах, определяются разупорядоченностью молекулы при более высокой температуре.

Таблица 1

Геометрические параметры молекулы 2,2'-битиофена **1**

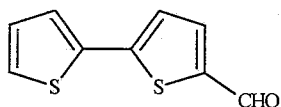
Тип связи или угла	Длина связи (Å) или величина угла (град.)	
	133 К [7]	173 К [6]
$S_{(1)}-C_{(2)}$	1.713(3)	1.720(2)
$C_{(2)}-C_{(3)}$	1.432(4)	1.425(3)
$C_{(3)}-C_{(4)}$	1.444(5)	1.443(2)
$C_{(4)}-C_{(5)}$	1.357(5)	1.354(3)
$C_{(5)}-S_{(1)}$	1.698(4)	1.694(2)
$C_{(2)}-C_{(2')}$	1.448(4)	1.444(3)
$S_{(1)}-C_{(2)}-C_{(3)}$	112.5(2)	112.3(1)
$C_{(2)}-C_{(3)}-C_{(4)}$	108.0(3)	108.3(2)
$C_{(3)}-C_{(4)}-C_{(5)}$	114.9(3)	114.8(2)
$C_{(4)}-C_{(5)}-S_{(1)}$	112.1(3)	112.4(1)
$C_{(5)}-S_{(1)}-C_{(2)}$	92.5(2)	92.20(9)
$S_{(1)}-C_{(2)}-C_{(2')}$	121.2(2)	120.4(1)
$C_{(3)}-C_{(2)}-C_{(2')}$	126.4(3)	127.3(2)

Представляет особый интерес структура π -комплекса сурьмы с 2,2'-битиофеном **2** [8]. Как и битиофен, гетероциклическая система в этом соединении планарна и *транс*-ориентирована. Каждое тиофеновое кольцо π -связано с группами $SbCl_3$, находящимися по разные стороны плоскости битиофена. В комплексе **2** связи $C_{(2)}-C_{(2')}$, $C-S$, $C_{(3)}-C_{(4)}$ и угол $C-S-C$ наиболее подвержены влиянию π -координации. Расстояния $C-S$ уменьшены, а остальные указанные параметры увеличены по сравнению с исходной молекулой. О π -связывании атома сурьмы с тиофеновым кольцом свидетельствуют расстояния $Sb-C$ (3.34–3.66 Å) и $Sb-S$ (3.31 Å), однако следует отметить, что связь $Sb-S$ существенно короче.



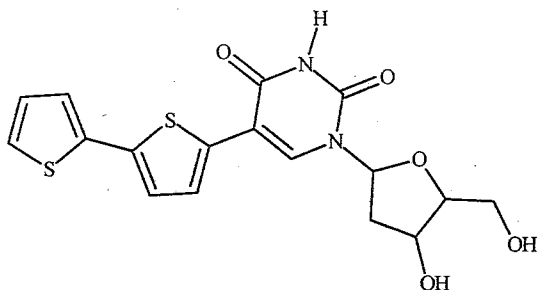
2

Строение некоторых 5-монозамещенных производных 2,2'-бифиофена также изучено методом рентгеноструктурного анализа [9–15].

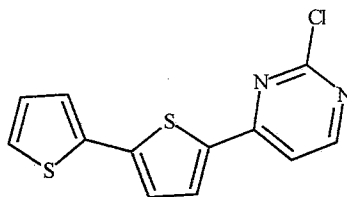


3

Структура 2,2'-бифиофен-5-карбальдегида 3 [9] представляет тот редкий случай, когда атомы серы находятся преимущественно в цисоидной конформации относительно связи С–С, соединяющей два тиофеновых кольца. Доля трансоидной формы составляет лишь 20% и является результатом разупорядоченности атомов $S_{(1)}$ и $C_{(3)}$, существенно влияющей на точность геометрических параметров молекулы и приводящей к удлинению связи $C_{(2)}$ – $C_{(3)}$ до 1.504 Å. Два тиофеновых гетероцикла и альдегидная группа практически копланарны.



4

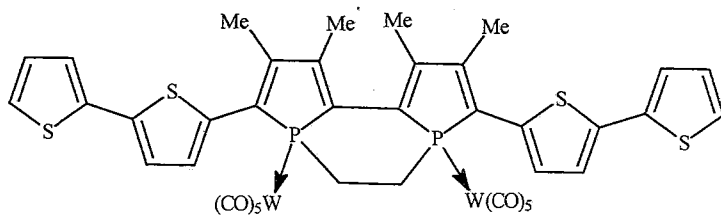


5

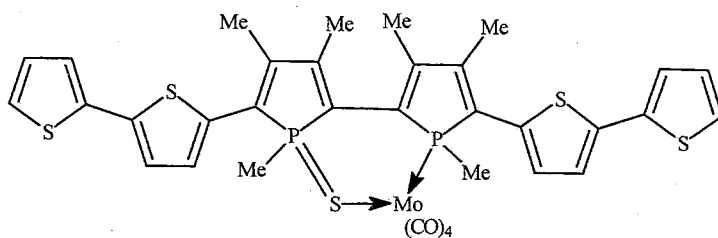
В соединении 4 [10] терминальная тиофеновая группа также разупорядочена, а соотношение трансоидной и цисоидной форм составляет 55:45. Практически планарная битиенильная система повернута относительно плоскости урацильного кольца таким образом, что торсионный угол $S_{(1)}$ – $C_{(5)}$ – C – $C(O)$ равен 25.3° . Расстояние между атомом серы $S_{(1)}$ и атомом кислорода ближайшей карбонильной группы урацила составляет 2.949 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

В молекуле 4-[5-(2,2'-бифиофенил)]-2-хлорпиримидина 5 [11] битиенильный фрагмент имеет трансоидную ориентацию, а атом азота пиримидинового

цикла находится в цисоидной конформации относительно атома серы соседнего тиофенового кольца.

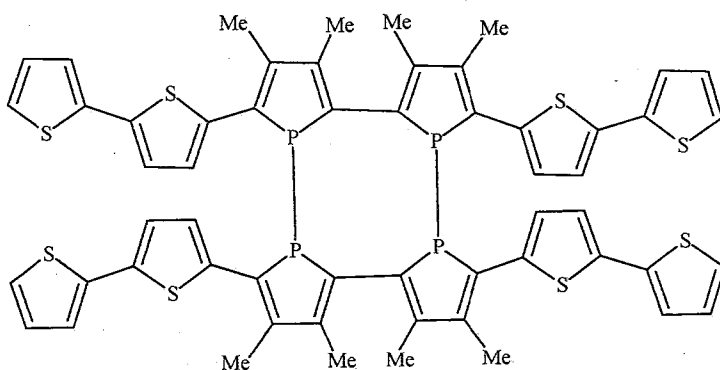


6



7

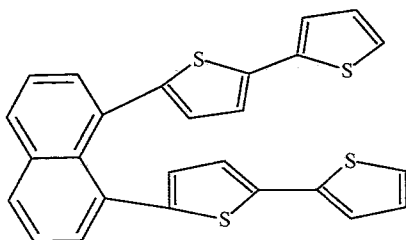
В молибденовом **6** [12] и вольфрамовом **7** [12] комплексах два битиофеновых фрагмента соединены бифосфоловой группировкой в единую π -сопряженную систему. Битиенильные группы соединения **6** образуют с соседним фосфоловым циклом квазипланарную систему, а двугранный угол между двумя центральными фосфорсодержащими гетероциклами составляет 55.6° . Более существенные отклонения от планарности отмечены для комплекса **7**, в котором двугранный угол между тиофеновым и фосфоловым кольцами равен 24.34° , а между фосфоловыми – 66.26° . Длины связей и углы трансoidных битиофеновых групп в соединениях **5** и **6** не выходят за рамки обычных значений.



8

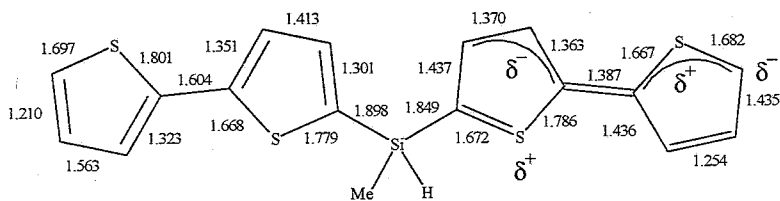
Структура соединения **8** [12] с аналогичной комплексам **6** и **7** сопряженной цепочкой гетероциклов также исследована методом рентгеноструктурного анализа, однако геометрические параметры молекулы определены неточно из-за высокого значения R -фактора ($R = 0.156$).

Две битиофеновые группы 1,8-бис[5-(2,2'-битиенил)]нафталина **9** [13] связаны с кольцом нафталина и расположены относительно друг друга в *транс*-конформации. Внутренние гетероциклы почти параллельны и с нафталиновой плоскостью образуют угол 57° . В целом битиофеновые системы непланарны и характеризуются углами поворота 16 и 28° . Расстояния между нафталиновым и тиофеновыми кольцами (1.484 и 1.482 Å) больше, чем между тиофеновыми (1.443 и 1.460 Å).



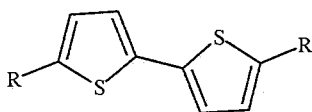
9

Необычное строение, по данным рентгеноструктурного анализа, имеет бис[5-(2,2'-битиенил)]метилсилан **10** [14]. Одна битиенильная группа характеризуется обычной трансoidalной, практически планарной (двугранный угол между плоскостями тиофеновых колец 3.2°) структурой, в то время как вторая представляет стабильную мезомерную форму семихиноидного типа с типичными двойными связями между тиофеновыми кольцами (1.387 Å) и связью $C_{(3)}-C_{(4)}$ (1.254 Å) терминального тиофена. Длины аналогичных связей в битиенильной группе с обычным строением отвечают ординарным связям C-C и равны 1.604 и 1.563 Å соответственно.



10

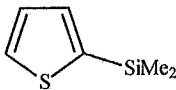
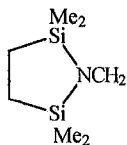
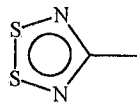
Для всех 5,5'-дизамещенных 2,2'-битиофенов **11** характерны трансoidalное расположение атомов серы и относительная планарность битиофенового фрагмента. Основные геометрические параметры этих производных приведены в табл. 2. Наличие в молекуле несимметричного 5-диметиламино-5'-нитро-2,2'-битиофена групп электроноакцепторного и электронодонорного характера способствует делокализации электронной плотности и выравниванию связей C-C в битиофене.



11

Исследована молекулярная структура сапфирина **12** [25], бипиррольный фрагмент которого замещен на 2,2'-битиофеновый. Это единственное производное 5,5'-дизамещенных 2,2'-битиофенов с цисoidalной ориентацией

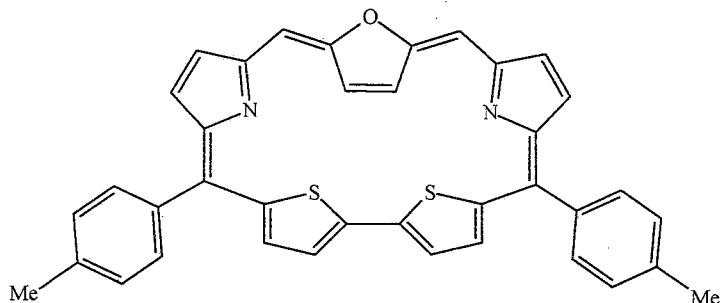
Геометрические параметры 5,5'-дизамещенных 2,2'-битиофенов 11

R	Длина связи (Å)						Угол (град.)	R-фактор	Литература
	C ₍₂₎ -C _(2')	C ₍₂₎ -C ₍₃₎	C ₍₃₎ -C ₍₄₎	C ₍₄₎ -C ₍₅₎	C ₍₂₎ -S ₍₁₎	C ₍₅₎ -S ₍₁₎	C ₍₂₎ -S ₍₁₎ -C ₍₅₎		
Me	1.454(4)	1.370(3)	1.408(3)	1.349(3)	1.719(2)	1.721(3)	92.9(1)	0.053	[16]
Me ₃ Si	1.446(3)	1.368(3)	1.412(3)	1.374(2)	1.723(2)	1.726(2)	94.2(1)	0.038	[16]
	1.462(8)	1.368(9)	1.445(10)	1.364(9)	1.723(6)	1.732	94.1	0.14	[17]
	1.450(6)	1.364(4)	1.405(5)	1.354(4)	1.728(3)	1.720(3)	92.7(1)	0.073	[18]
								0.045	[19]

								0.077	[20]
								0.085	[21]
Br	1.447(11)	1.363(11)	1.413(11)	1.350(12)	1.744(8)	1.713(9)	91.0(4)	0.048	[22]
NO ₂	1.445(6)	1.384(6)	1.404(6)	1.351(6)	1.730(4)	1.707(4)	89.6(2)	0.052	[23]
*NO ₂	1.438(1)	1.385(3) 1.372(3)	1.399(3) 1.402(3)	1.364(4) 1.383(4)					[24]

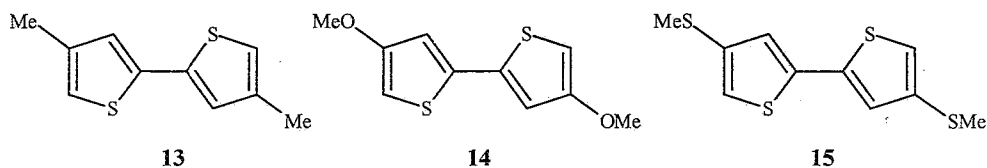
* Заместитель в положении 5'-Me₂N.

атомов серы. Образование такой конформации связано с включением битиофеновой группировки в макроциклическую структуру. Два атома серы и два атома азота почти копланарны, атом кислорода выходит из общей плоскости из-за того, что фурановый гетероцикл образует с плоскостью макроцикла угол 34° .



12

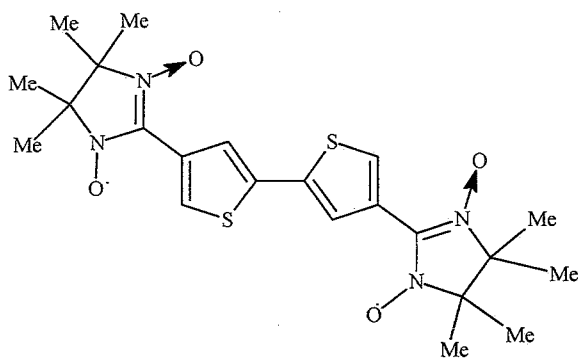
Планарную структуру имеют и 4,4'-дизамещенные битиофены **13–16** [26–28]. Во всех указанных соединениях центр симметрии молекулы находится в середине связи $C_{(2)}-C_{(2')}$, а атомы серы имеют *анти*-ориентацию.



13

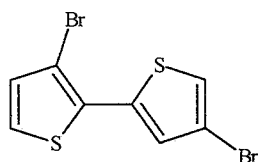
14

15

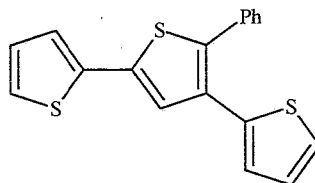


16

В соединении **16** [28] двугранный угол между плоскостями имидазолильного и битиофенового гетероциклов составляет 21° .



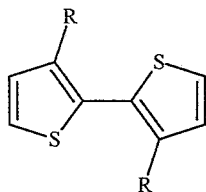
17



18

Определена структура единственных представителей несимметричных 3,4'- и 4,5-дизамещенных 2,2'-бителифенов – 3,4'-дибром-2,2'-бителифена **17** [29] и 4-(2-тиенил)-5-фенил-2,2'-бителифена **18** [30]. В молекуле первого соединения наблюдается незначительное отклонение от планарности. В результате этого торсионный угол $S_{(1)}-C_{(2)}-C_{(2')}-S_{(1')}$ равен 175.0° . Длины связей и углы гетероцикла сравнимы с величинами, определенными для других бителифенов. В большей степени повернуты гетероциклы в 2,2'-бителифеновом фрагменте соединения **18** и образуют угол 160.3° .

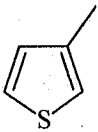
Структурные исследования 3,3'-дизамещенных бителифенов включают не только соединения с открытой структурой **19** (табл. 3), но и многочисленные производные, в которых положения 3 и 3' соединены самыми разнообразными мостиковыми фрагментами, приводящими к образованию конденсированных трициклических систем. Для 3,3'-диалкоксильных и 3,3'-диметоксиалкильных производных **19** ($R = \text{MeO}, \text{OctO}, \text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) [30–32] характерны трансoidalная конформация и близкое к планарному расположение двух тиофеновых колец. Атомы кислорода, связанные с тиофеновым кольцом в случае диалкоксипроизводных, также практически копланарны с бителифеновым фрагментом. Однако 3,3'-(2-гидроксиэтил)бителифен **19** ($R = \text{HOCH}_2\text{CH}_2$) [34] имеет некопланарную *анти*-ориентацию с торсионным углом $S-C_{(2)}-C'_{(2')}-S'$ 110.8° и двугранным углом между тиофеновыми плоскостями 67.5° . Каждая гидроксильная группа образует межмолекулярные водородные связи. В 3,3':2',2'':3'',3'''-кватертифене **19** ($R = 2$ -тиенил) [35] каждый из гетероциклов планарен, но в целом молекула также непланарна. Двугранный угол между терминальным и внутренним гетероциклами составляет 20.3° , а между внутренними – 109.4° . Из-за стерических затруднений связь $C_{(2)}-C_{(2')}$ увеличена до 1.508 \AA .

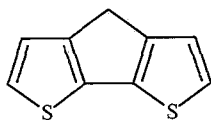


19

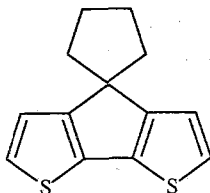
В соединениях **20–23** [36–39] положения 3 и 3' связаны атомом углерода. Как правило, трициклическая конденсированная система во всех производных почти планарна. Для бителифенов **20** и **21** [37] отмечены некоторые стерические напряжения, связанные с присутствием короткого мостика и выраженные в значительном разбросе ($\sim 20^\circ$) углов $C_{(3)}-C_{(2)}-C_{(2')}$, $C_{(3')} - C_{(2')} - C_{(2)}$, $S'-C_{(2')} - C_{(2)}$ и $S-C_{(2)} - C_{(2')}$.

Геометрические параметры 3,3'-дизамещенных 2,2'-битиофенов 19

R	Длина связи (Å)						Угол (град.) C(2)-S(1)-C(5)	R-фактор	Литература
	C(2)-C(2')	C(2)-C(3)	C(3)-C(4)	C(4)-C(5)	C(2)-S(1)	C(5)-S(1)			
OMe									[31]
OOct (195 K)	1.445(2)	1.379(2)	1.422(3)	1.362(3)	1.739(2)	1.710(2)	92.1(1)	0.036	[32]
OCH ₂ CH ₂ OMe									[33]
CH ₂ CH ₂ OH	1.481	1.366	1.435	1.325	1.727	1.710	110.8		[34]
	1.508(8)	1.357(8)	1.435(8)	1.325(9)	1.731(6)	1.706(7)	90.9(3)	0.021	[35]

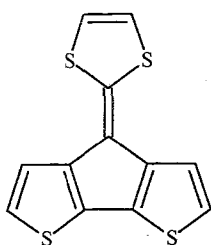


20

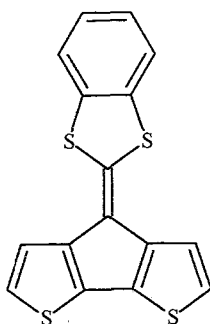


21

Две независимые молекулы соединения **22** [38] и молекула битиофена **23** [39], содержащие 1,3-дителиол-2-илиденовую группу у мостикового атома углерода, планарны.

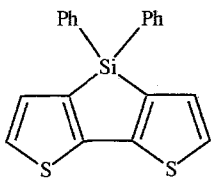


22

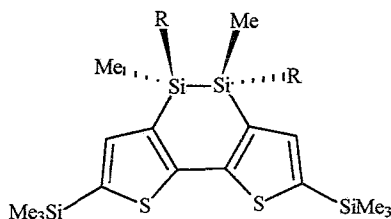


23

Замена метиленового мостика на дифенилсилильный (соединение **24** [40]) не влияет на планарность молекулы, о чем свидетельствует сумма углов (360°) у каждого из атомов углерода силольного цикла. Введение второго атома кремния сопровождается скручиванием молекул **25** [41] ($R = \text{Me}, \text{Ph}$) и отклонением от планарности. Угол поворота тиофеновых колец составляет соответственно 20.2 и 24.6° для тетраметильного и диметилдифенильного производных.



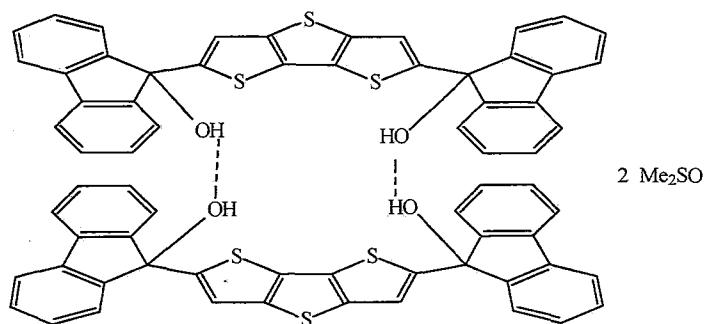
24



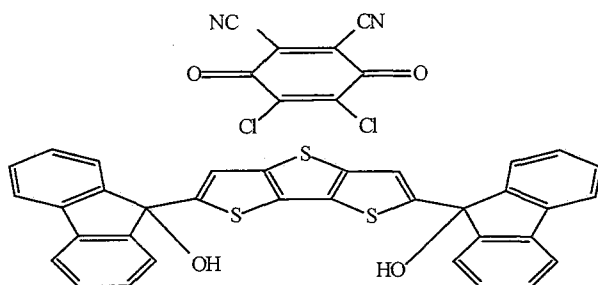
25

В соединениях **26–31** [42–45] в качестве мостика между положениями 3 и 3' битиофеновой группы выступает атом серы. Во всех указанных производных гетероциклическая конденсированная система планарна. Димеры **26** [42] образуются в результате водородных связей. Конденсированные гетероциклы в димере находятся в параллельных плоскостях и имеют *анти*-ориентацию. При взаимодействии мономера соединения **26** с дихлордицианобензохиноном получен комплекс с переносом

заряда **27** [43]. Различия в длине связей дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофеновой группы при переходе от нейтральной формы к КПЗ отмечены для внутренних двойных связей C=C. Расстояния C=C в комплексе длиннее (1.386 и 1.389 Å), чем в соединении **26** (1.374 и 1.376 Å).

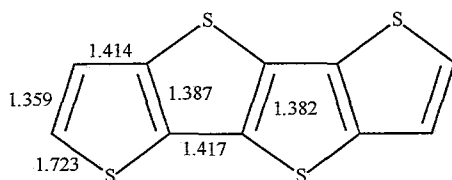


26



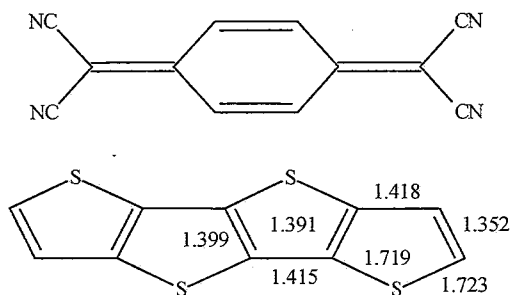
27

Каждое 5-членное кольцо соединения **28** [44] планарно, практически планарна и молекула в целом, лишь атомы серы отклоняются от средней плоскости на 0.001 Å. Периферические двойные связи C=C (1.359 Å) значительно короче внутренних (1.387; 1.382 Å).



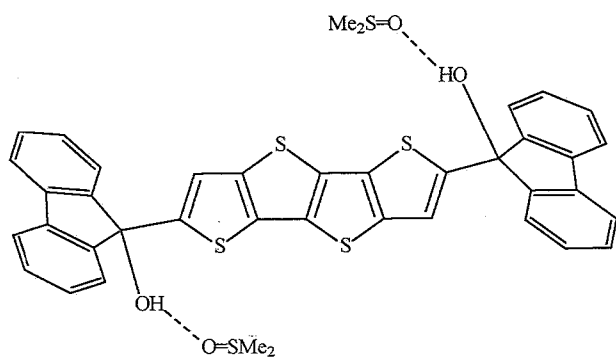
28

Донорная молекула **28** образует комплекс с переносом заряда **29** [44] с акцепторной молекулой тетрацианохинодимерана. В данном комплексе обе части абсолютно планарны и в кристаллическом состоянии образуют «штабеля» с чередующимися плоскостями, минимальное расстояние между которыми составляет 3.601 Å.

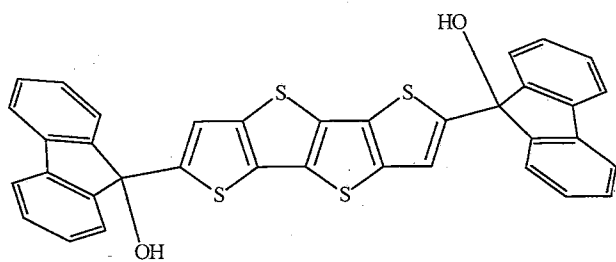


29

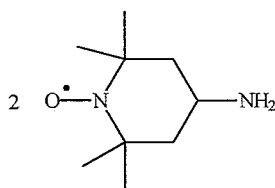
В отличие от битиофена **26**, соединение **30** [42], по данным рентгеноструктурного анализа, мономерно.



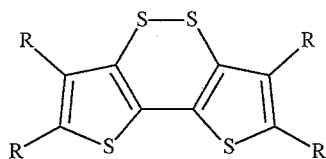
30



31

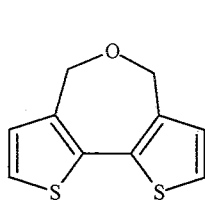


По данным рентгеноструктурного анализа, трициклы соединений **32** ($\text{R} = \text{H}$ [46, 47], Me [48, 49]), как и дисилановых производных **25**, скручены (горсионный угол C-S-S-C 50.85° и 52.55°), а тиофеновые кольца смещены относительно друг друга на $20-21^\circ$.

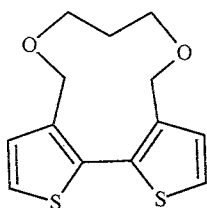


32

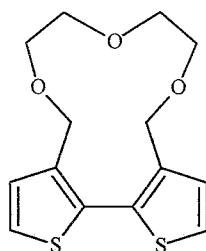
Удлинение мостикового фрагмента изменяет и относительную ориентацию тиофеновых колец. Так, в битиофеновом производном **33** [37] с цепочкой CH_2OCH_2 торсионный угол $\text{S}_{(1)}-\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(2')}-\text{S}_{(1')}$ составляет для двух независимых молекул 7.7 и 11.8° , в соединении **34** [37] он достигает уже 109.6° . Однако следует отметить, что дальнейшее удлинение мостика до $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ сопровождается уменьшением торсионного угла $\text{S}_{(1)}-\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(2')}-\text{S}_{(1')}$ в соединении **35** [37] до 56.8° . Основные геометрические параметры конденсированных трициклических производных приведены в табл. 4.



33

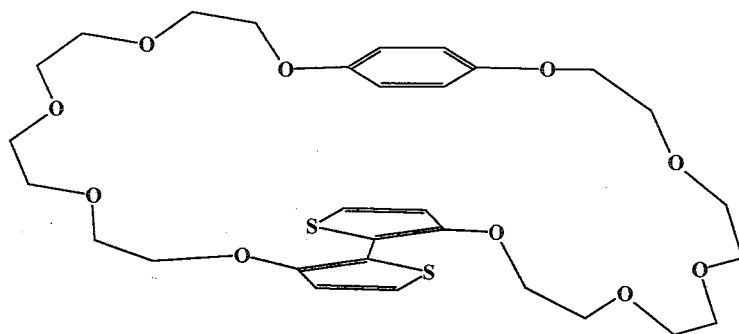


34

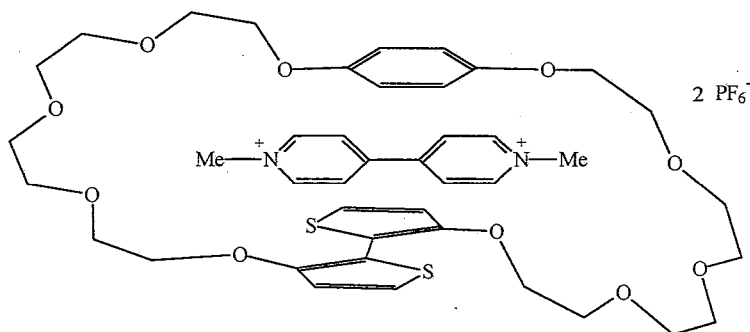


35

Строение макроциклического псевдополиротаксана **36** [33] и его комплекса типа «хозяин-гость» с дикватернизированным 4,4'-бипиридином **37** [50] изучено методом рентгеноструктурного анализа. В результате установлено, что битиофеновый фрагмент в обоих случаях планарен с трансoidalным расположением тиофеновых колец.



36



37

Геометрические параметры 3,3'-дизамещенных конденсированных 2,2'-битиофенов

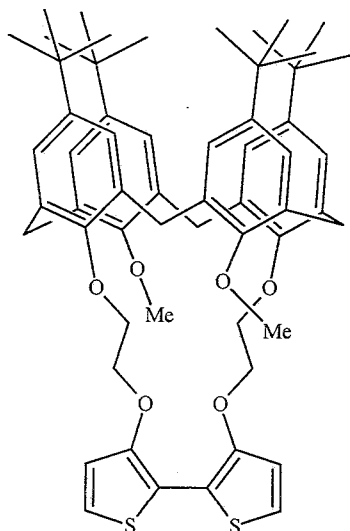
Соединение	Длина связи (Å)						Угол (град.)	R-фактор	Литература
	C ₍₂₎ -C _(2')	C ₍₂₎ -C ₍₃₎	C ₍₃₎ -C ₍₄₎	C ₍₄₎ -C ₍₅₎	C ₍₂₎ -S ₍₁₎	C ₍₅₎ -S ₍₁₎	C ₍₂₎ -S ₍₁₎ -C ₍₅₎		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20*	1.444(3)	1.373(3) 1.370(3)	1.413(3) 1.405(3)	1.346(3) 1.354(3)	1.710(2) 1.727(2)	1.718(2) 1.729(2)	90.7(1) 90.4(1)	0.031	[37]
	1.438(3)	1.370(3) 1.372(3)	1.409(3) 1.408(3)	1.354(3) 1.353(3)	1.719(2) 1.728(2)	1.713(2) 1.712(2)	90.7(1) 90.6(1)		
21*²	1.448(3)	1.365(2) 1.374(3)	1.421(3) 1.421(3)	1.352(3) 1.355(2)	1.707(2) 1.708(2)	1.716(2) 1.722(2)	90.6(1) 90.5(1)	0.034	[37]
	1.447(3)	1.369(2) 1.369(3)	1.408(3) 1.418(3)	1.355(3) 1.355(3)	1.711(2) 1.707(2)	1.712(2) 1.717(2)	90.6(1) 90.4(1)		
	1.449(3)	1.366(3) 1.370(3)	1.411(3) 1.409(3)	1.354(3) 1.359(3)	1.711(2) 1.708(2)	1.719(2) 1.711(2)	90.4(1) 90.4(1)		
24	1.455(4)	1.384(4) 1.372(4)	1.418(5) 1.424(4)	1.360(6) 1.360(5)	1.707(3) 1.720(3)	1.708(9) 1.714(4)	91.3(2) 91.0(2)	0.057	[40]
25 (R=Me)	1.45(1)	1.38(1) 1.37(1)	1.42(1) 1.43(1)	1.39(1) 1.35(1)	1.738(7) 1.741(8)	1.722(8) 1.733(8)	93.6(4) 92.5(4)	0.042	[41]
25 (R=Ph)	1.455(5)	1.381(5) 1.379(5)	1.421(6) 1.412(5)	1.369(6) 1.366(5)	1.725(4) 1.736(4)	1.723(4) 1.724(4)	93.4(2)	0.038	[41]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
32 (R = H)	1.419(10)	1.363(9) 1.373(9)						0.039	[46, 47]
32 (R = Me)	1.450(3)	1.376(3) 1.365(3)						0.0367	[48, 49]
33*	1.450(2)	1.364(2) 1.368(3)	1.419(2) 1.409(3)	1.340(4) 1.340(4)	1.728(1) 1.728(1)	1.705(3) 1.709(2)	92.0(1)	0.032	[37]
	1.450(2)	1.366(1) 1.366(2)	1.420(3) 1.410(3)	1.334(3) 1.344(3)	1.736(1) 1.723(1)	1.704(2) 1.701(2)	91.8(1)		
34	1.463(2)	1.365(1)	1.422(2)	1.343(2)	1.730(1)	1.703(1)	92.3(1)	0.032	[37]
35	1.468(2)	1.366(3)	1.437(2)	1.342(3)	1.729(2)	1.708(2)	91.9(1)	0.035	[37]

*Для двух независимых молекул.

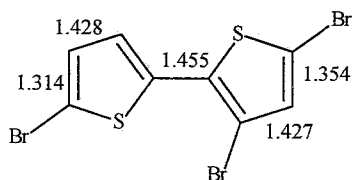
*²Для трех независимых молекул.

Структура **38** [51] представляет собой продукт функционализации 3,3'-дигидроксифитиофена каликс[4]ареном. Торсионный угол $S_{(1)}-C_{(2)}-C_{(2')}-S_{(1')}$ составляет 68° .



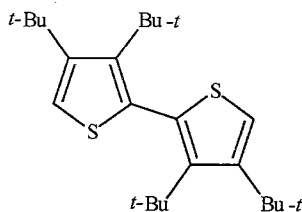
38

Молекула 3,5,5'-трибром-2,2'-бифитиофена **39** [52], как и молекулы 5,5'-дибром-2,2'-бифитиофена **11** ($R = Br$) и 5,5'-дибром-3,4'-бифитиофена **17** почти планарна (двугранный угол 4.6°) и *транс*-ориентирована. Геометрические параметры не выходят за рамки обычных значений.



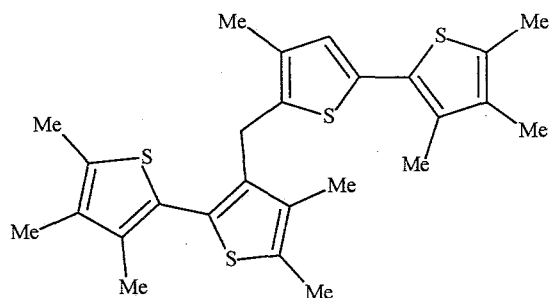
39

Стерический эффект четырех *трет*-бутильных заместителей в молекуле 3,4,3',4'-тетра(*трет*-бутил)-2,2'-бифитиофена **40** [53] приводит к тому, что два тиофеновых кольца расположены почти перпендикулярно друг к другу. Каждый гетероцикл планарен, однако *трет*-бутильные группы смещены из плоскости и образуют торсионные углы 9.9 и 8.5° .



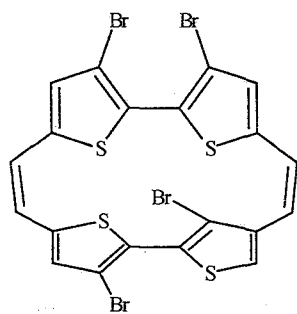
40

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что при окислении 3,4,5,4'5'-пентаметил-2,2'-битиофена гексагидратом хлористого железа(III) в ацетонитриле образуется димерный продукт **41** [54], в котором α -метильная группа одной молекулы связана со свободным β -положением второй молекулы битиофена. Авторы отмечают обычную для тиофеновых производных разупорядоченность структуры.

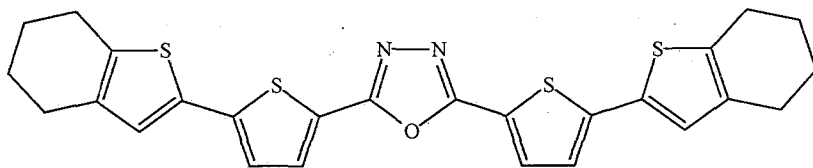


41

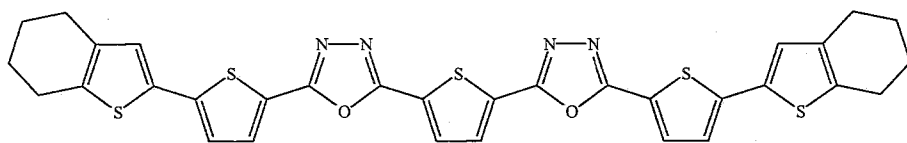
В кристаллическом состоянии молекула соединения **42** [55] имеет C_2 симметрию с непланарным скелетом. Один битиофеновый фрагмент, который практически копланарен с двумя двойными связями, находится в цисоидной ориентации. Кроме того, для этой части молекулы из-за стерических затруднений характерно значительное укорочение расстояния между двумя несвязанными атомами серы (3.10 Å). Вторая битиофеновая группа принимает трансоидную конформацию. Плоскости двух битиофеновых фрагментов почти перпендикулярны друг другу.



42



43

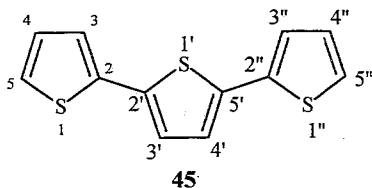


44

Структура смешанного тиофеново-1,3,4-оксадиазольного пентамера **43** [56] и аналогичного гептамера **44** [57] различна. В соединении **43** три центральных гетероцикла планарны, терминальные тетрагидробензо[*b*]-тиенильные группы немного повернуты (8°) и разупорядочены таким образом, что преобладающей является *син*-конформация битиофенового фрагмента. Для молекул гексамера **44** также характерна планарность трех центральных колец, при этом планарные битиофеновые группы имеют преимущественно *анти*-ориентацию (65%).

2. 2,2':5',2''-ТЕРТИОФЕНЫ

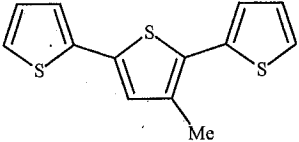
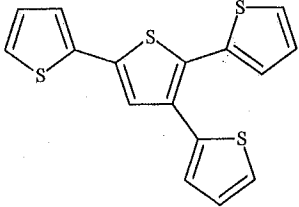
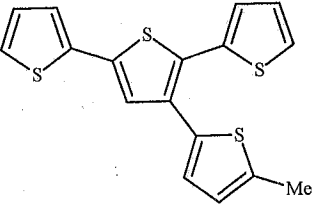
Удлинение олиготиофеновой цепочки, как правило, сопровождается возникновением дополнительных трудностей при изучении структуры молекул олиготиофенов методом рентгеноструктурного анализа. Появляются сложности в расчетах из-за весьма распространенной разупорядоченности тиофеновых колец, становится труднее выделить монокристаллы высокого качества, необходимого для получения удовлетворительных дифракционных данных. Следствием этого является невысокая точность количественных характеристик, тем не менее проведено исследование молекулярной структуры незамещенного тертиофена **45** [58] и ряда его производных (табл. 5). Кристаллическая ячейка тертиофена **45** содержит две независимые, но практически идентичные молекулы с *анти*-ориентацией и торсионными углами $6-9^\circ$ у связей C—C, соединяющих тиофеновые кольца.



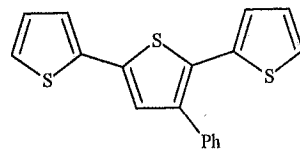
45

Кристаллическая ячейка 3'-метилзамещенного тертиофена **46** содержит три независимые молекулы. Для двух из них характерно трансoidное, близкое к планарному расположение тиофеновых колец. Третья молекула разупорядочена между образованными путем поворота терминального гетероцикла на 180° вокруг связи $C_{(2)}-C_{(2)}$, соединяющей два гетероцикла, двумя ориентациями с одинаковыми заселенностями. Разупорядоченность двух тиофеновых колец (2-тиенильного заместителя в центральном кольце и терминального тиофенового цикла, связанного с положением 5' центрального гетероцикла) обнаружена в 3'-(2-тиенил)тертиофене **47**. В целом молекула, как и ее тертиофеновые аналоги **48** и **49**, непланарна и значения двугранных углов между тиофеновыми кольцами находятся в пределах $29-88^\circ$. В кристаллическом состоянии один терминальный гетероцикл 3,3''-диметилтертиофена **50** разупорядочен таким образом, что преобладающим (85%) является *син, анти*-, а не *анти, анти*-конформер (15%).

Геометрические параметры тертиофенов

Соединение	$C_{(2)}-C_{(2)}$	Углы между тиофеновыми кольцами	<i>R</i> -фактор	Литература
1	2	3	4	5
46 			0.074	[59]
47 			0.103	[59]
48 		177(2) 95(2)	0.046	[30]

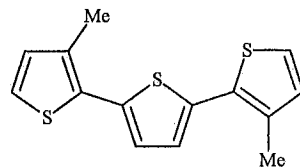
49

138.4(8)
-136(1)

0.049

[30]

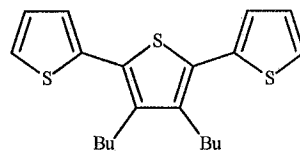
50



0.041

[59]

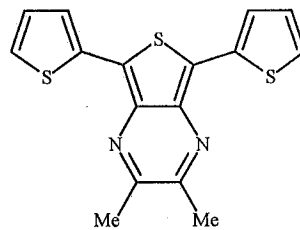
51

1.47(1)
1.46(1)35.2
30.8

0.081

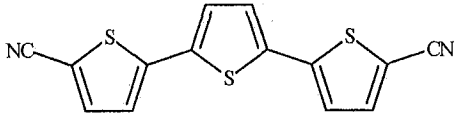
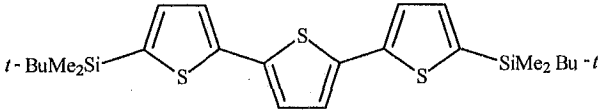
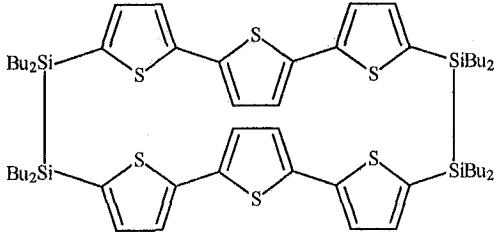
[60]

52

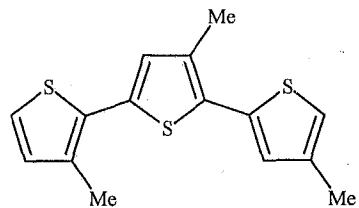
9.5
11.6

0.0529

[61]

1	2	3	4	5
53 		Система, близкая к планарной	0.047	[62]
54 	1.458(3) 1.462(3)	13.2(1) 11.3(1)	0.0386	[63]
55 	1.449(6) 1.428(5)	5.8(3) 4.3(3)	0.043	[64]

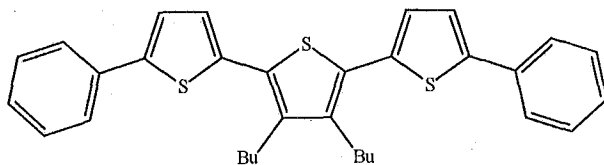
56

1.429
1.4517.0
7.8

0.038

[65]

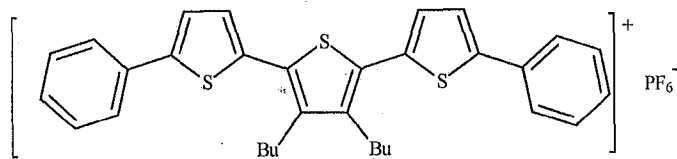
57

1.468(10)
1.417(7)26
34

0.0835

[66]

58

1.423(7)
1.413(7)Планарная
система0.0727
(293 K)

[67]

Планарная
система0.0776
(106 K)

[66]

3',4'-Дизамещенные тертиофены **51** и **52** имеют полную трансoidную конформацию; при этом тертиофеновый фрагмент дибутильного производного **51** отклонен от планарности (углы между тиофеновыми кольцами 35.2 и 30.8°) в значительно большей степени, чем в конденсированном производном пиразина **52** (9.5 и 11.6°).

Общей особенностью 5, 2''-биссилильных тертиофенов **54** и **55** является квазипланарная *анти*-конформация, аналогичная той, которая характерна и для двух кристаллографически независимых молекул незамещенного тертиофена [58]. Двугранные углы между центральным и терминальными гетероциклами в соединении **54** составляют 13.2 и 11.3°. В тертиофенофановом производном **55** они еще меньше (8.1 и 7.7°); кроме того, два тертиофеновых фрагмента одной молекулы имеют *анти*-параллельную ориентацию относительно друг друга. Центральные тиофеновые кольца, находящиеся на расстоянии 3.607 Å, расположены точно друг над другом, тогда как терминальные немного смещены таким образом, что атомы серы лежат над центром противоположного кольца. Вследствие этого наблюдается значительное уменьшение внутримолекулярных расстояний между атомами серы [(S...S) = 3.55 Å]. В то же время особенностью тертиофена **54**, благодаря наличию двух объемных силильных групп, расположенных по разные стороны средней плоскости тиофеновых колец, является существенное удлинение межмолекулярных контактов. Величина минимального расстояния S...S, наиболее интересного с точки зрения кристаллической проводимости, составляет 4.627 Å. Стерический эффект определяет и пространственную упаковку молекул сендвичевого типа.

В 3,4',4''-триметилтертиофене **56** [64] центральное тиофеновое кольцо повернуто относительно почти копланарных терминальных на 7.0 и 7.8°. Общая конформация молекулы такая же, как и в незамещенном тертиофене.

Проведено сравнение структуры нейтрального тертиофена **57** и его катион-радикала **58**. В нейтральном соединении α,ω -дифенилтертиофеновый фрагмент непланарен, фенильные заместители повернуты относительно соседних гетероциклов на 9 и 1°, а центральное тиофеновое кольцо – на 34 и 26°. Неplanарные молекулы упакованы в «штабеля» таким образом, что атомы каждой молекулы лежат ниже и выше эквивалентных атомов соседних. Межмолекулярные контакты достаточно велики (4.71 Å). Важнейшие отличия в строении катион-радикала **58** заключаются в том, что его π -сопряженная система планарна и, кроме того, в окисленной форме соседние молекулы упакованы в чередующемся порядке. В кристаллической решетке планарные катионы перекрываются с ближайшими соседними слоями по π -типу, межплоскостные расстояния между катионами 3.47 Å. Частично разупорядоченные бутильные группы расположены таким образом, что образуют каналы, которые заняты анионами PF₆⁻. Геометрические параметры молекулы тертиофена **58** при 293 и 106 К различаются незначительно.

3. 2,2':5',2'':5'',2'''-КВАТЕРТИОФЕНЫ

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано строение двух полиморфных модификаций незамещенного α -кватертиофена **59** [68, 69], полученных кристаллизацией при различных температурах. Сопряженная система молекул обеих модификаций планарна, однако упаковка полиморфных форм различна. Элементарная кристаллическая ячейка

низкотемпературной модификации кватертиофена **59** содержит четыре молекулы, а высокотемпературная – две молекулы в частных позициях. Геометрические параметры обеих форм обобщены в табл. 6.

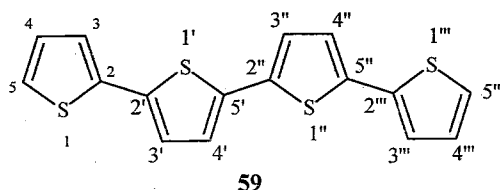


Таблица 6

Геометрические параметры двух форм α -кватертиофена **59**

Тип связи	Длина связи (Å)	
	низкотемпературная модификация	высокотемпературная модификация
S ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.717(9)	1.736(11)
S ₍₁₎ -C ₍₅₎	1.729(9)	1.705(13)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.396(11)	1.385(15)
C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.429(13)	1.456(17)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.332(15)	1.329(21)
C ₍₂₎ -C _(2')	1.429(11)	1.467(15)
S _(1') -C _(2')	1.715(9)	1.725(11)
S _(1') -C _(5')	1.747(7)	1.733(11)
C _(2') -C _(3')	1.401(11)	1.369(15)
C _(3') -C _(4')	1.430(12)	1.422(15)
C _(4') -C _(5')	1.352(11)	1.342(14)
C _(5') -C _(2'')	1.424(12)	

α,ω -Диметил- **60** и α,ω -бис(*трет*-бутилдиметилсиллил)кватертиофен **63** характеризуются центросимметричной квазипланарной трансoidalной геометрией. Следует отметить, что два центральных кольца копланарны, а концевые незначительно повернуты. Как и в биссилильном тертиофене **54**, силильные заместители тетрамера **63** имеют антиперипланарную ориентацию; аналогична и пространственная упаковка молекул.

При сравнении структуры α,ω -диметилкватертиофена **60** и его комплекса с переносом заряда с 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном **61** установлено, что молекула кватертиофена относительно длинна и 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан перекрывается только с половиной молекулы **60**. В комплексе **61** терминальные тиофены смещены из плоскости в большей степени (10,34°). При переходе от нейтрального кватертиофена к комплексу происходит существенное изменение длин связей внутренних гетероциклов – двойные связи увеличиваются на 0,033 и 0,028 Å, а ординарная укорачивается на 0,015 Å.

Структурными особенностями 4',3"-диметилкватертиофена **64** являются статистическая разупорядоченность двух терминальных гетероциклов и *анти*-ориентация внутреннего битиофенового фрагмента, в значительной степени отклоненного от планарности. В результате этого преобладающей (88%) становится *анти, анти, анти*-конформация.

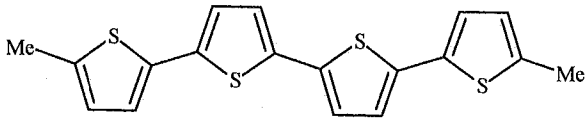
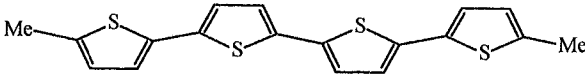
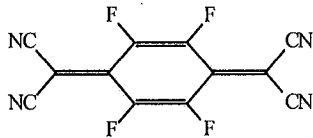
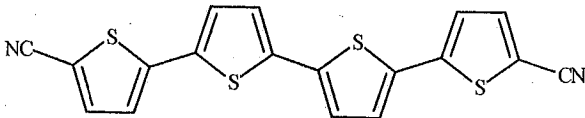
В 3',4"-дидецил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофене **65** два внутренних тиофеновых кольца копланарны, а терминальные группы принимают *анти*-конформацию в основном конформере. Однако в небольшом количестве присутствует и *син*-конформер, генерируя структурные дефекты олиго-тиофенового фрагмента. Двугранные углы между плоскостями концевых групп с соседними внутренними кольцами составляют 3.6° и 5.0° для основного и минорного конформеров соответственно. В кристалле 3',4"-диметокси-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофена **66** присутствуют два различных ортогональных друг другу направления при ориентации практически плоских трансoidных кватертиофеновых цепочек.

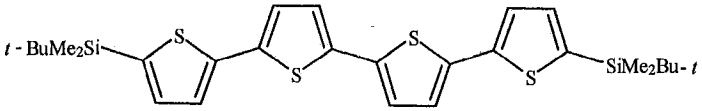
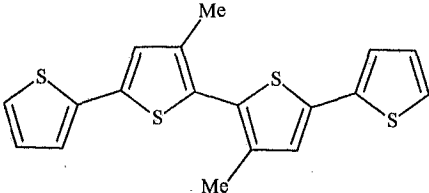
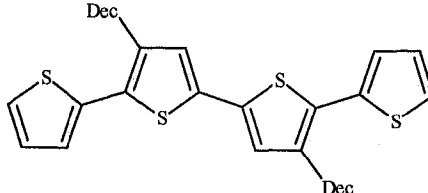
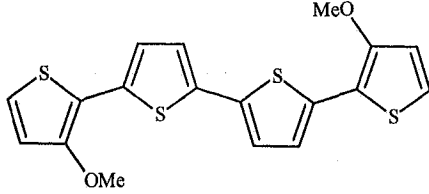
Строение трех тетраметилзамещенных кватертиофенов **67–69** различно и определяется положением метильных групп. Молекулы 4,4',3'',4'''-тетраметилкватертиофена **67** *анти*-ориентированы и почти копланарны, лишь терминальные группы незначительно повернуты (3.4°) относительно центральных. Необычную для кватертиофенов структуру имеет 3,3',4'',3'''-тетраметильный изомер **68**, в котором внешние гетероциклы характеризуются непланарной *син*-ориентацией, причем двугранный угол составляет 54.2° . Такая конформация кажется весьма неожиданной, особенно учитывая тот факт, что метильные группы в данном случае также принимают *син*-ориентацию. В целом молекула имеет центр инверсии в середине связи C–C, соединяющей два центральных гетероцикла, поэтому они планарны и *транс*-ориентированы. В соединении **69** наблюдается разупорядоченность, аналогичная кватертиофену **64**, с той лишь разницей, что разупорядочено только одно терминальное кольцо. Все четыре тиофеновых группы в значительной степени отклонены от копланарности и образуют двугранные углы равные 11.8 , 28.8 и 21.3° .

Впервые возможность конформационного полиморфизма молекул олиго-тиофенов показана на примере 3,3',4'',3'''-тетраakis(метилтио)-кватертиофена **70**. Монокристаллы этого соединения глубокого оранжевого цвета принадлежат к триклинной группе симметрии [76], а желтые относятся к моноклинной форме [77]. Две независимые молекулы триклинной модификации имеют полную *транс*-ориентацию с терминальными тиофенами, смещенными из плоскости битиофена на 27.4° в противоположных направлениях. Центральный битиофеновый фрагмент в моноклинной форме также планарен и *анти*-ориентирован, тогда как концевые тиофены проявляют *син*-конформацию и в значительной степени смещены из плоскости (55.0°). Аналогичное строение характерно для рассмотренного выше 3,3',4'',3'''-тетраметилкватертиофена **68**.

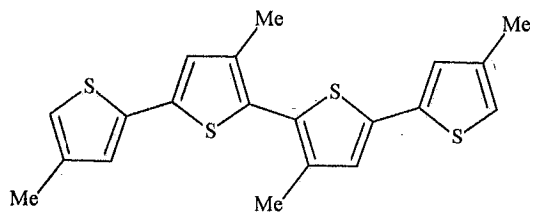
Данные рентгеноструктурного анализа соединения **71** свидетельствуют, что полностью планарные молекулы имеют очень плотную упаковку; благодаря этому минимальное расстояние между углеродными атомами соседних молекул составляет 3.557 \AA , а между атомами серы – 3.394 \AA . Некоторые геометрические параметры замещенных кватертиофенов приведены в таблице 7.

Геометрические параметры кватертифенов

Соединение	$C_{(2)}-C_{(2)}$	Углы между тиофеновыми кольцами	R-фактор	Литература
1	2	3	4	5
60 		3.49		[70]
61  		10.34	0.076	[71]
62 		Система, близкая к планарной	0.031	[62]

1	2	3	4	5
63  <chem>C[Si](C)(C)C1=CC=C(S1)C2=CC=C(S2)C3=CC=C(S3)C4=CC=C(S4)C[Si](C)(C)C</chem>	1.458(4) 1.451(5)	9.1(1)	0.0507	[63]
64  <chem>Cc1c2c(c3c1sc3)sc2c4c5c(c6c4sc6)sc5C</chem>	1.447 1.456 1.442	3.9 46.4 12.6	0.032	[72]
65  <chem>CCCCCCCCCc1c2c(c3c1sc3)sc2c4c5c(c6c4sc6)sc5CCCCCCCCCC</chem>	1.411	3.6(5) 5.0(7)	0.048	[73]
66  <chem>COC1=CC=C(S1)C2=CC=C(S2)C3=CC=C(S3)C4=CC=C(S4)OC</chem>				[74]

67

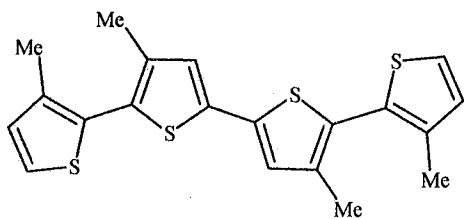
1.456
1.453

3.4

0.029

[75]

68

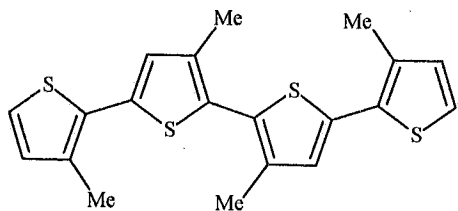
1.458
1.453

54.2

0.028

[72]

69

1.447
1.452
1.45311.8
28.8
21.3

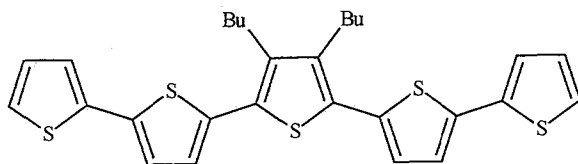
0.034

[75]

	1	2	3	4	5
70		1.456 1.449	27.4(2)	0.037	[76]
70		1.460(4) 1.448(5)	55.0(3)	0.0466	[77]
71			Планарная система	0.0478	[78]

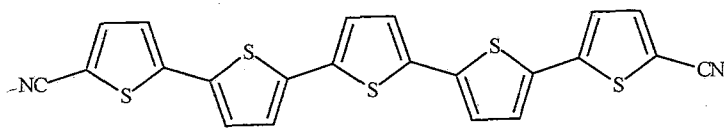
4. КВИНТ-, СЕКСТ- И ОКТИОФЕНЫ

В ряду квинттиофенов методом рентгеноструктурного анализа исследована структура лишь 3'',4''-дибутилквинттиофена **72** [79] и α,ω -дицианоквинттиофена **73** [62]. Кристаллическая ячейка первого соединения содержит четыре независимых молекулы, три из которых имеют полностью *анти*-ориентированную конформацию, а в четвертой молекуле терминальные гетероциклы находятся в *син*-конформации по отношению к соседним кольцам. В целом молекула непланарна, и средняя величина двугранного угла между связанными циклами составляет 13.6° , причем в значительно большей степени от планарности отклонены терминальные тиофены (25.0°).



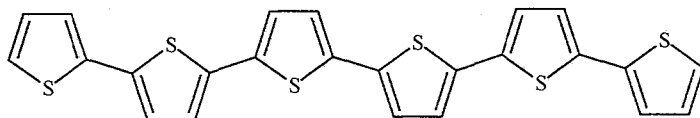
72

Молекулы соединения **73**, как и в случае α,ω -дицианотертиофена **53** и α,ω -дицианокватертиофена **62**, практически планарны и имеют *транс*-расположенные тиофеновые группы. Благодаря межмолекулярным $\text{CN}\cdots\text{H}$ контактам все указанные олигомеры образуют ленточные структуры, которые в кристалле упакованы параллельными π -слоями.



73

Аналогично незамещенному α -кватертиофену **59** незамещенный α -сексттиофен **74** [80, 81] существует в двух кристаллических модификациях. Молекулы обеих форм планарны (двугранные углы не превышают 1°).

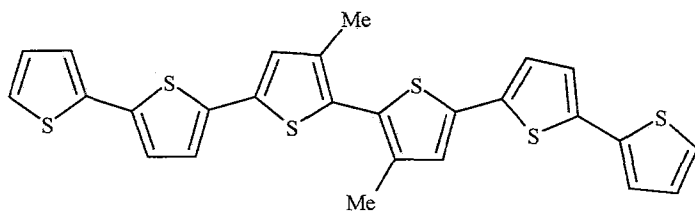


74

Кристаллическая ячейка низкотемпературной модификации содержит четыре молекулы, а высокотемпературной — две в частных позициях. Молекулы сексттиофена в кристалле имеют упаковку «елочного» типа, однако угол между плоскостями соседних молекул в низкотемпературной форме составляет 23.5° , а в высокотемпературной 33° .

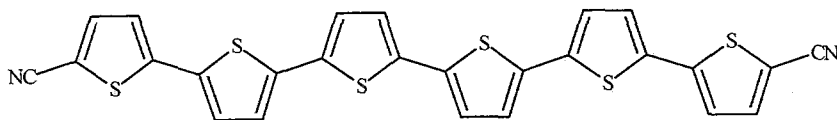
4'',3'''-Диметилсексттиофен **75** [82] существует в полной *транс*-конформации. Только два терминальных кольца копланарны, остальные повернуты относительно друг друга; величины торсионных углов в пределах

154.1–174.4°, причем в наибольшей степени отклоняются от планарности два центральных гетероцикла, связанных с метильными группами.



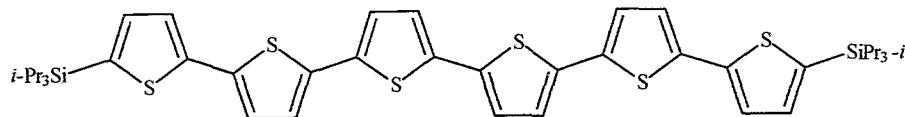
75

Планарные молекулы сексттиофена **76** [62], как и молекулы α,ω -дициано-тертиофена **53**, α,ω -дицианокватертиофена **62** и α,ω -дицианоквинттиофена **73**, образуют ленты в результате $CN\cdots H$ взаимодействия, однако вместо π -упакованных слоев в кристаллической решетке сексттиофена **76** наблюдается структура «елочки».



76

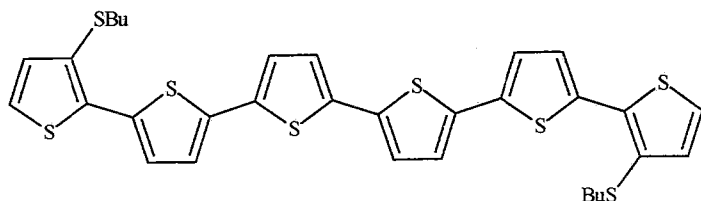
В молекуле бис(триизопропилсилил)сексттиофена **77** [83] два центральных антиориентированных тиофеновых кольца полностью копланарны, а наиболее интересной структурной особенностью данного соединения является постепенное и симметричное смещение тиофеновых колец от планарности при удалении от центра симметрии молекулы. Второй и пятый гетероциклы с атомами серы $S_{(1)}$ и $S_{(1'')}$ образуют двугранные углы +21.4 и -21.4° с центральной планарной частью. Терминальные тиофеновые группы скручены еще в большей степени и двугранные углы между ними и соседними циклами составляют 37.41° . Длина связей между тиофеновыми кольцами 1.446–1.464 Å.



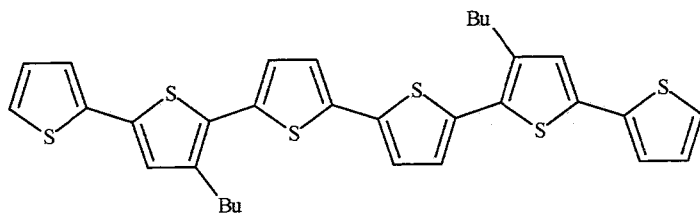
77

Аналогичное строение характерно для 3,3''''-бис(бутилтио)сексттиофена **78** [84], 4',3''''-дибутилсексттиофена **79** [85] и 5,5''''-бис-(триметилсилил)-4',3''''-диоктилсексттиофена **80** [85], однако в целом молекулы этих гексамеров более планарны, о чем свидетельствует величина двугранных углов между соседними гетероциклами, не превышающая 11° . При анизотропном уточнении структуры сексттиофена не удалось получить достаточно удовлетворительную структурную модель, что, скорее всего,

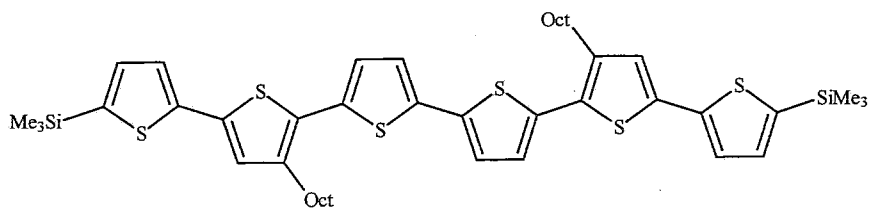
связано с незначительной разупорядоченностью терминальных тиюфеновых групп. Бутильная и октильная цепочки соединений имеют планарную зигзагообразную форму и лежат в плоскости связанного с ними гетероцикла.



78

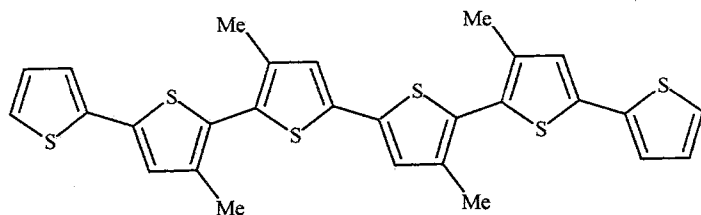


79

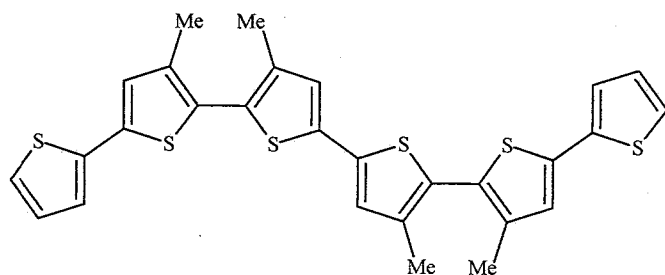


80

4',3'',4''',3''''-Тетраметилсекстиофен кристаллизуется при комнатной температуре в двух различных полиморфных модификациях: триклинной **81** и моноклинной **82** [82]. Обе модификации характеризуются *транс*-планарностью центрального битиюфенового фрагмента и *анти*-ориентацией терминальных битиюфеновых групп. В триклинной форме **81** наблюдается статистическая разупорядоченность концевых гетероциклов (79% *анти*-конформация). Полиморфизм является результатом различной ориентации метилзамещенных колец. В моноклинной модификации **82** обнаружена сильно искаженная *син*-конформация, тогда как в триклинной **81** – *анти*-конформация. Конформация и геометрия метилзамещенного фрагмента моноклинной формы **82** такая же, что и в тетраметилкватертиофене **68**.

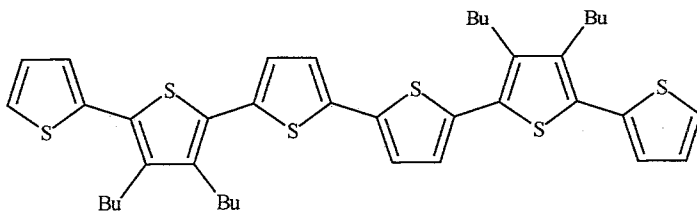


81

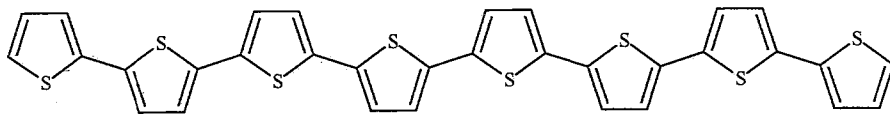


82

Характерная для тиофенов разупорядоченность приводит к тому, что только 60% молекул 3,3,4,4-тетрабутилсекстиофена **83** [79] имеет полную *анти*-конформацию. Остальные 40% относятся к ротационному изомеру с *син*-ориентированными крайними тиофенами. В целом π -сопряженная система некопланарна, и аналогично пентамеру **72** в большей степени отклоняются терминальные гетероциклы.



83



84

Монокристаллы незамещенного α -окттиофена **84** [86] получены вакуумной сублимацией и исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Как и в случае секстиофена **74**, молекулы окттиофена имеют строго планарное строение и величины двугранных углов не превышают 1° (R -фактор 0.0659). В кристалле наблюдается характерная для многих планарных олиготиофенов упаковка «елочного» типа. Угол между двумя соседними молекулами составляет 65° , а минимальные расстояния $C \cdots C$ и $C \cdots S$ – 3.53 и 3.75 Å соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 402 (1998).
2. R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **38**, 1350 (1999).
3. J. M. Tour, *Chem. Rev.*, **96**, 537 (1996).
4. G. Schopf, G. Kößmehl, *Polythiophenes-Electrically Conductive Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997.
5. G. J. Visser, C. J. Heeres, J. Wolters, A. Vos, *Acta crystallogr.*, **B24**, 467 (1968).
6. P. A. Chaloner, S. R. Gunatunga, P. B. Hitchcock, *Acta crystallogr.*, **C50**, 1941 (1994).
7. M. Pelletier, F. Brisse, *Acta crystallogr.*, **C50**, 1942 (1994).

8. L. Korte, A. Lipka, D. Mootz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **524**, 157 (1985).
9. S. P. Armes, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, M. R. Simmou, *Acta crystallogr.*, **C50**, 1945 (1994).
10. Y.-M. Chou, M. C. Lai, T.-M. Hwang, C. W. Ong, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **9**, 2643 (1999).
11. J. Wouters, I. Creuven, B. Norberg, G. Edvard, F. Durant, A. van Aerschot, P. Herdewijn, *Acta crystallogr.*, **C53**, 892 (1997).
12. V.-O. von Bevierre, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 655 (1990).
13. M. Kuroda, J. Nakayama, M. Hoshino, N. Furusho, T. Kawata, S. Ohba, *Tetrahedron*, **49**, 3735 (1993).
14. E. Lukevics, V. Ryabova, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *J. Organomet. Chem.*, in press.
15. S. S. Zhu, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8713 (1996).
16. C. Alemán, E. Brillas, A. G. Davies, L. Fajari, D. Giró, L. Juliá, J. J. Pérez, J. Rius, *J. Org. Chem.*, **58**, 3091 (1993).
17. A. Lipka, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.*, **58**, 1377 (1977).
18. H. Muguruma, S. Hotta, I. Karube, *Chem. Lett.*, 501 (1996).
19. A. W. Cordes, R. C. Haddon, C. D. MacKinnon, R. T. Oakley, G. W. Petenaude, R. W. Reed, T. Rietveld, K. E. Vajda, *Inorg. Chem.*, **35**, 7626 (1996).
20. W.-Y. Wong, H.-Y. Lam, S.-M. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **595**, 70 (2000).
21. M. Kuroda, J. Nakayama, M. Hoshito, N. Furusho, S. Ohba, *Tetrah. Lett.*, **35**, 3957 (1994).
22. G. J. Pyrka, Q. Fernando, M. B. Inoue, M. Inoue, E. F. Velazquez, *Acta crystallogr.*, **C44**, 562 (1988).
23. Л. В. Панфилова, М. Ю. Англишин, Ю. Т. Стручков, Ю. Д. Чуркин, А. Е. Липкин, *Ж. структ. химии*, **21**(2), 190 (1980).
24. F. Effenberger, F. Wirthner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 719 (1993).
25. K. Shin, C. Lim, C. Choi, Y. Kim, C.-H. Lee, *Chem. Lett.*, 1331 (1999).
26. G. Barbarella, M. Zambianchi, L. Antolini, U. Folli, F. Caldoni, D. Iarossi, L. Schenetti, A. Bongini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1869 (1995).
27. E. F. Paulus, K. Siam, K. Wolinski, L. Schäfer, *J. Mol. Struct.*, **196**, 171 (1989).
28. T. Mitsumori, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2467 (1995).
29. L. Antolini, F. Goldoni, D. Larossi, A. Mucci, L. Schenetti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1957 (1997).
30. J. Kankare, J. Lukkari, P. Pasanen, R. Sullanpää, H. Laine, K. Harmaa, C. Visy, *Macromolecules*, **27**, 4327 (1994).
31. E. F. Paulus, R. Dammel, G. Kampf, P. Wegener, K. Siam, K. Wolinski, L. Schäfer, *Acta crystallogr.*, **B44**, 509 (1988).
32. M. Pelletier, F. Brisse, R. Cloutier, M. Leclerc, *Acta crystallogr.*, **C44**, 1394 (1995).
33. M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9832 (1995).
34. G. Barbarella, M. Zambianchi, A. Bongini, L. Antolini, *J. Org. Chem.*, **61**, 4708 (1996).
35. N. Jayasuriya, J. Kagan, D.-B. Huang, B. K. Teo, *Heterocycles*, **27**, 1301 (1988).
36. P. B. Koster, F. van Bolhuis, G. J. Visser, *Acta crystallogr.*, **B26**, 1932 (1970).
37. T. Pilati, *Acta crystallogr.*, **C51**, 690 (1995).
38. M. Kozaki, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.*, **59**, 442 (1994).
39. M. Kozaki, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1137 (1992).
40. J. Ohshita, M. Nodono, T. Watanabe, Y. Ueno, A. Kunai, Y. Harima, K. Yamashita, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, **553**, 487 (1998).
41. J. Ohshita, M. Nodono, H. Kai, T. Watanabe, A. Kunai, K. Komaguchi, M. Chiotani, A. Adachi, K. Okita, Y. Harima, K. Yamashita, M. Ishikawa, *Organometallics*, **18**, 1453 (1999).
42. Y. Mazaki, N. Hayashi, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1381 (1992).
43. N. Hayashi, Y. Mazaki, K. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 1689 (1992).
44. Y. Mazaki, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 761 (1992).
45. Y. Mazaki, N. K. Awaga, K. Kobayashi, *Chem. Commun.*, 1661 (1992).
46. W. Schroth, E. Hintzsche, H. Jordan, T. Jende, R. Spitzner, I. Thoundorf, *Tetrahedron*, **53**, 7509 (1997).
47. R. Kempe, M. Pink, E. Hintzsche, W. Schroth, *Z. Kristallogr.*, **208**, 148 (1993).
48. W. Schroth, E. Hintzsche, M. Felicetti, R. Spitzner, J. Sieler, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 739 (1994).
49. R. Kempe, J. Sieler, E. Hintzsche, W. Schroth, *Z. Kristallogr.*, **208**, 145 (1993).
50. M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9347 (1994).
51. M. J. Marsella, R. J. Newland, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9842 (1995).
52. G. Pyrka, Q. Fernando, M. B. Inoue, M. Inoue, *Acta Crystallogr.*, **C44**, 1800 (1988).
53. J. Nakayama, Y. Ting, Y. Sugihara, A. Ishii, *Heterocycles*, **44**, 75 (1997).

54. G. Engelmann, G. Kossmehl, J. Heinze, P. Tschuncky, W. Jugelt, H.-P. Welzel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 169 (1998).
55. U. Dahlmann, C. Krieger, R. Neidlein, *Eur. J. Org. Chem.*, 525 (1998).
56. U. Mitschke, E. M. Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. Sokolowski, P. Bäuerle, *Chem. Eur. J.*, **4**, 2211 (1998).
57. U. Mitschke, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.*, 425 (2000).
58. F. van Bolhuis, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, E. G. J. Staring, *Synth. Met.*, **30**, 381 (1989).
59. P. A. Chaloner, S. R. Gunatunga, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1597 (1997).
60. L. DeWitt, G. J. Dlanchar, E. LeGoff, M. E. Benz, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12158 (1993).
61. C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1585 (1994).
62. T. M. Barclay, A. W. Cordes, C. D. MacKinnon, R. T. Oakley, R. W. Reed, *Chem. Mater.*, **9**, 981 (1997).
63. G. Barbarella, P. Ostoja, P. Maccagnani, O. Pudova, L. Antolini, D. Casarini, A. Bongini, *Chem. Mater.*, **10**, 3683 (1998).
64. J. K. Herrema, J. Wildeman, F. van Bolhuis, G. Hadziioannou, *Acta crystallogr.*, **C50**, 1112 (1994).
65. G. Barbarella, M. Zambianchi, A. Bongini, L. Antolini, *Adv. Mater.*, **6**, 561 (1994).
66. D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5888 (1997).
67. D. D. Graf, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5480 (1996).
68. L. Antolini, G. Horowitz, F. Kouki, F. Garnier, *Adv. Mater.*, **10**, 382 (1998).
69. T. Siegrist, C. Kloc, R. A. Laudise, H. E. Katz, R. C. Haddon, *Adv. Mater.*, **10**, 379 (1998).
70. S. Hotta, K. Waragai, *J. Mater. Chem.*, **1**, 835 (1991).
71. S. Hotta, H. Kobayashi, *Synth. Met.*, **66**, 117 (1994).
72. G. Barbarella, M. Zambianchi, A. Bongini, L. Antolini, *Adv. Mater.*, **4**, 834 (1992).
73. S. Wang, F. Brisse, F. Bélanger-Gariépy, A. Donat-Bouillud, M. Leclerc, *Acta crystallogr.*, **C54**, 553 (1998).
74. L. L. Miller, Y. Yu, *J. Org. Chem.*, **60**, 6813 (1995).
75. G. Barbarella, M. Zambianchi, A. Bongini, L. Antolini, *Adv. Mater.*, **4**, 282 (1992).
76. G. Barbarella, M. Zambianchi, R. Di Toro, L. Antolini, A. Bongini, *Adv. Mater.*, **8**, 327 (1996).
77. G. Barbarella, M. Zambianchi, M. del Fresno I Marimon, L. Antolini, A. Bongini, *Adv. Mater.*, **9**, 484 (1997).
78. X.-C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A. B. Holmes, S. C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S. J. Treat, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2206 (1998).
79. J.-H. Liao, M. Benz, E. LeGoff, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.*, **6**, 135 (1994).
80. G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J.-L. Fave, F. Garnier, *Chem. Mat.*, **7**, 2170 (1995).
81. T. Siegrist, R. M. Fleming, R. C. Haddon, R. A. Laudise, A. J. Lovinger, H. E. Katz, P. Bridenbaug, *J. Mater. Res.*, **10**, 2170 (1995).
82. G. Barbarella, M. Zambianchi, L. Antolini, P. Ostoja, P. Maccagnani, A. Bongini, E. A. Marseglia, E. Tedesco, G. Gigli, R. Cingolani, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8920 (1999).
83. A. Yassar, F. Garnier, F. Deloffre, G. Horowitz, L. Ricard, *Adv. Mater.*, **6**, 660 (1994).
84. L. Antolini, M. Borsari, F. Goldoni, D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 3207 (1999).
85. J. K. Herrema, J. Wildeman, F. van Bolhuis, G. Hadziioannou, *Synth. Met.*, **60**, 239 (1993).
86. D. Fichou, B. Bachet, F. Demanze, I. Billy, G. Horowitz, F. Garnier, *Adv. Mater.*, **8**, 500 (1996).

Латвийский институт органического синтеза
 Пуга LV-1006
 e-mail: olga@osi.lv

Поступило в редакцию 07.02.2000

Consiglio Nazionale Ricerche, I.Co.C.E.A.
 Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy
 e-mail: barbarella@area.bo.cnr.it