

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

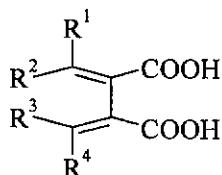
УДК 547.462.7:541.14

ФУЛЬГИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

© 2005 г. В.А. Брень^{1,2}, А.Д. Дубоносов², академик В.И. Минкин^{1,2}

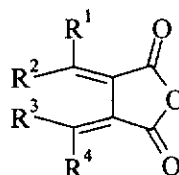
В обзоре обобщены данные последних лет по синтезу и фотохимическим превращениям фульгидов и их производных.

100 лет назад химик Лейпцигского университета Х. Штоббе опубликовал один из результатов своих исследований реакции конденсации карбонильных соединений с эфирами янтарной кислоты [1]. Им были получены производные



1

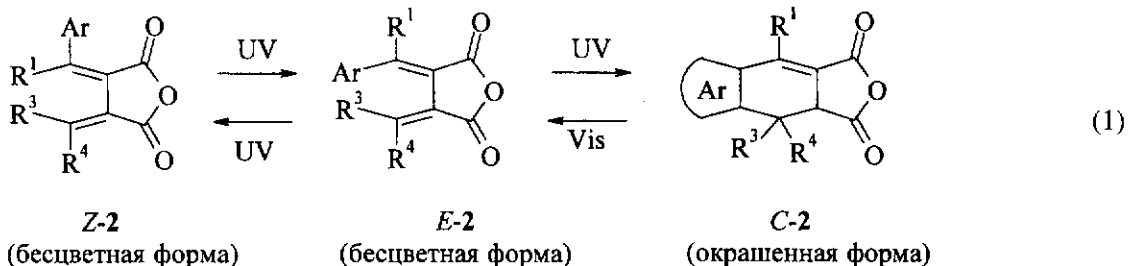
1,3-бутадиен-2,3-дикарбоновой кислоты **1** и ее ангидрида **2**, названные, соответственно, фульгеновыми кислотами и фульгидами за красивый блестящий вид их кристаллов (по латыни “fulgere” – блеск).



2

Главной причиной большого интереса к этим соединениям и всестороннего их исследования явилось присущее фульгидам с одним из четырех (R^1 – R^4) ароматическим заместителем в моле-

куле **2** явление фотохромизма, т.е. способности под действием света подвергаться обратимой перегруппировке с образованием изомеров различной окраски:



Особенно важна вторая стадия процесса (1), когда бесцветная, способная к циклизации 1,3,5-гексатриеновая форма **E-2** подвергается под действием УФ-света реакции бл-электроциклизации с образованием глубоководноокрашенного **C**-изомера, который при облучении более длинноволновым или дневным светом может возвращаться в форму **E-2** (при этом вещество обесцвечивается). Наиболее популярны термически необратимые фотохромные фульгиды. Они на-

шли широкое применение в создании устройств оптической памяти и фотопереключаемых элементов. Бум исследований фульгидов и их производных пришелся на вторую половину XX века. И в настоящее время эти соединения находятся в числе наиболее важных фотохромных объектов для науки и практики. Об этом свидетельствует перечисление только самых цитируемых обзоров и монографий [2–8].

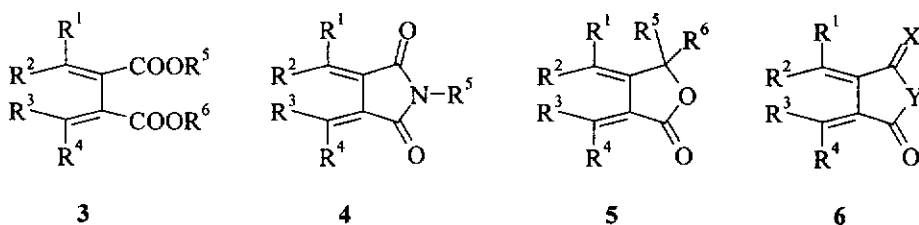
Кроме самих фульгидов наиболее часто появляются сообщения о синтезе, исследовании и применении ограниченного круга их производных. Это уже упоминавшиеся фульгеновые кис-

¹ НИИ физической и органической химии Ростовского государственного университета, г. Ростов-на-Дону.

² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону.

лоты **1**, а также их эфиры – фульгенаты **3**, фульгимида **4**, фульгенолиды **5** и соединения с моди-

фицированной карбонильной группой ангидридного фрагмента **6**:

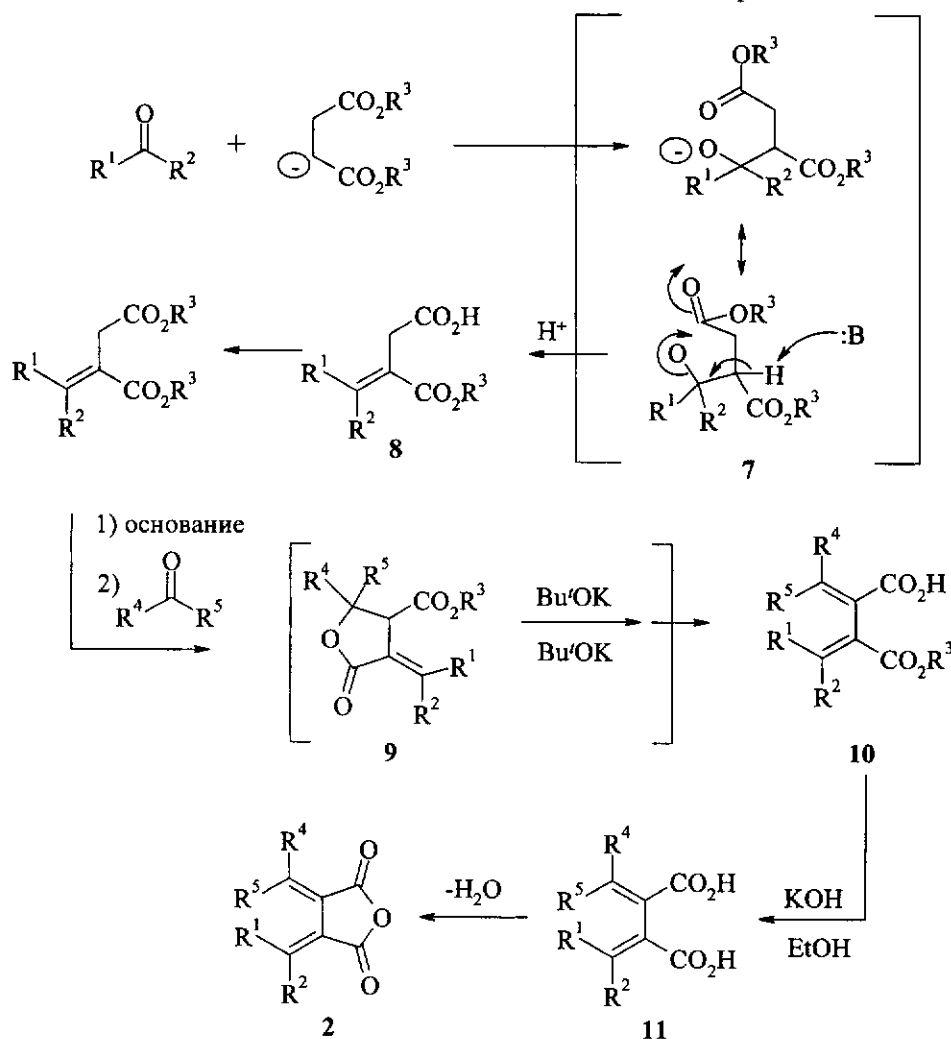


Задачей настоящего обзора является ознакомление читателя с достижениями в области химии фульгидов и их ближайших производных за последнее пятилетие.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФУЛЬГИДОВ

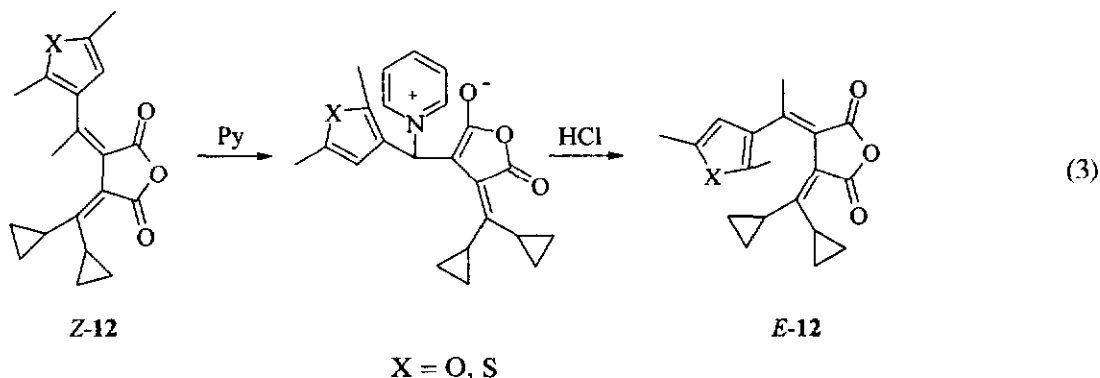
Конденсация Штоббе. Наиболее распространенным методом синтеза фульгидов **2**, фульгеновых кислот **1** и фульгенатов **3** является реакция Штоббе – пионера химии фульгидов [1] (схема 2). В основу положена альдольная конденсация кетона или альдегида с янтарным эфиром в

присутствии оснований, приводящая к лактону **7**, превращающемуся в кислой среде в моноэфир **8**. После его этерификации проводят вторую конденсацию Штоббе и получают моноэфир **10** через лактон **9**. При гидролизе моноэфира **10** спиртовой щелочью образуется фульгеновая кислота **11**, которая в дегидратирующей среде (уксусный ангидрид, ацетилхлорид, дициклогексилкарбодиимид и др.) циклизуется в фульгид **2**. Обычно образуется смесь *E*- и *Z*-форм, однако фульгиды с *π*-избыточным ароматическим циклом (например, индольным) могут быть выделены в виде преимущественно *E*-изомера.



Для фурил- и тиенилфульгидов недавно был предложен удобный термический метод превращения смеси *Z*- и *E*-изомеров в *E*-форму [8], заключающийся в нагревании смеси в сухом пири-

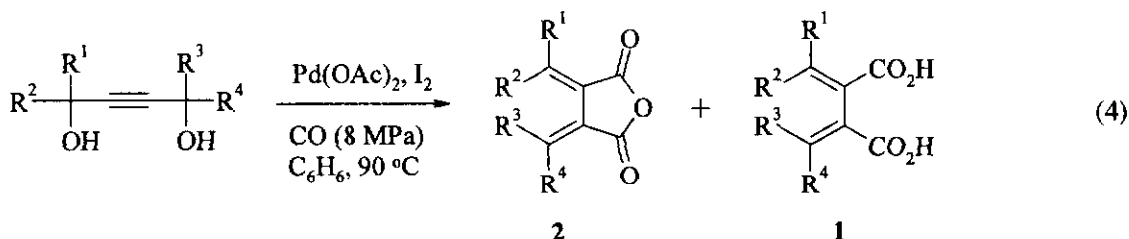
дине с последующей нейтрализацией реакционной массы, разбавленной соляной кислотой. Автор предполагает образование промежуточного комплекса фульгида с пиридином:



Реакция сопровождалась ЯМР 1H контролем. Этим способом можно осуществлять *Z/E*-изомеризацию даже стерически перегруженных фульгидных молекул.

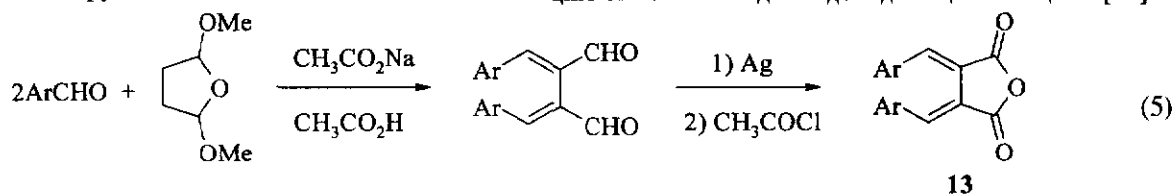
Метод Кижы. Замещенный 1,4-бутиндиол

взаимодействует с монооксидом углерода в присутствии палладиевого катализатора при повышенных температуре и давлении с образованием фульгида **2** и соответствующей фульгеновой кислоты **1** [9–11]:



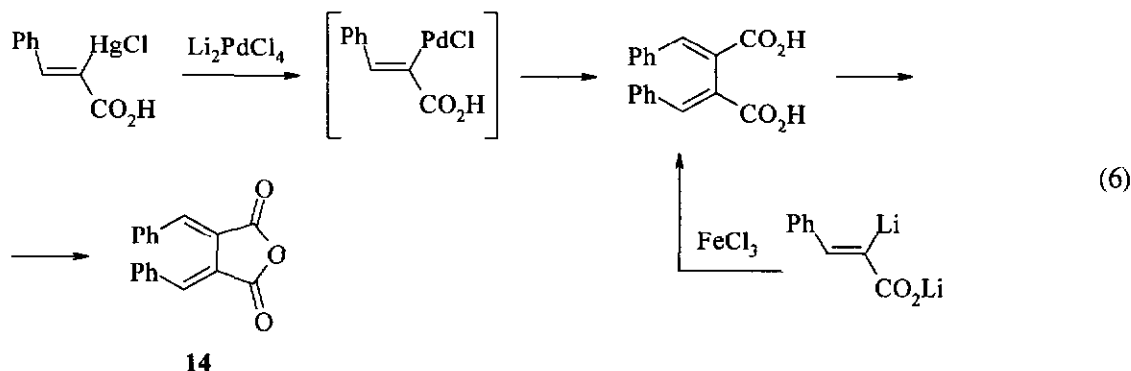
Метод используется для синтеза стерически затрудненных фульгидов. Однако этот путь неэффективен для получения фульгидов с электронодонорными арильными группами, такими как *N*-метилиндолилфульгиды.

Другие методы. Предложен метод синтеза диарилфульгидов **13** конденсацией двух молекул замещенного бензальдегида с 2,5-диметокситетрагидрофураном в присутствии ацетата натрия с последующим окислением диальдегида и циклизацией [12]:



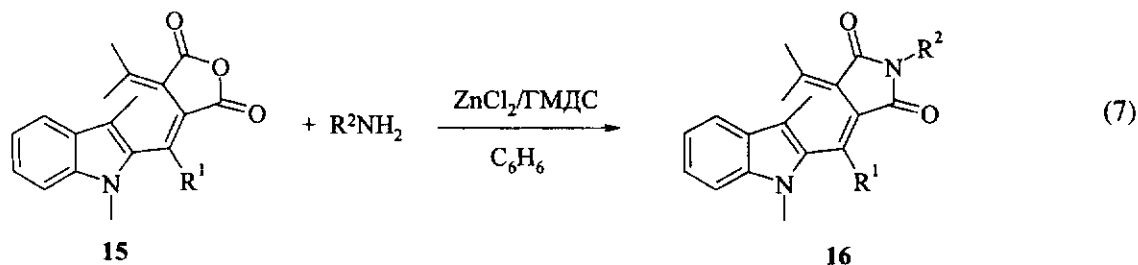
Дифенилфульгид **14** может быть получен по реакции димеризации ртутипроизводного коричной кислоты под действием литий-палладийхло-

рида или окислительной димеризацией 2-литий-коричной кислоты [13]:



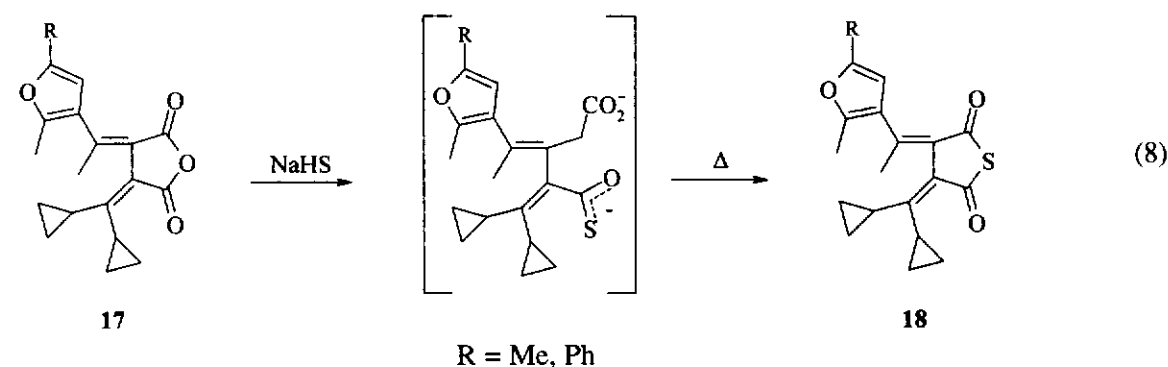
Фульгимины обычно синтезируют из фульгидов под действием соответствующих аминов [14]. Недавно П. Рентцпис с сотрудниками [15, 16] применили рациональный метод [17] для одностадийного синтеза 2-индолилфульги-

мидов **16** из соответствующих фульгидов **15** путем взаимодействия последних с аминами в среде бензола и гексаметилендисилана в присутствии кислоты Льюиса – безводного хлорида цинка.



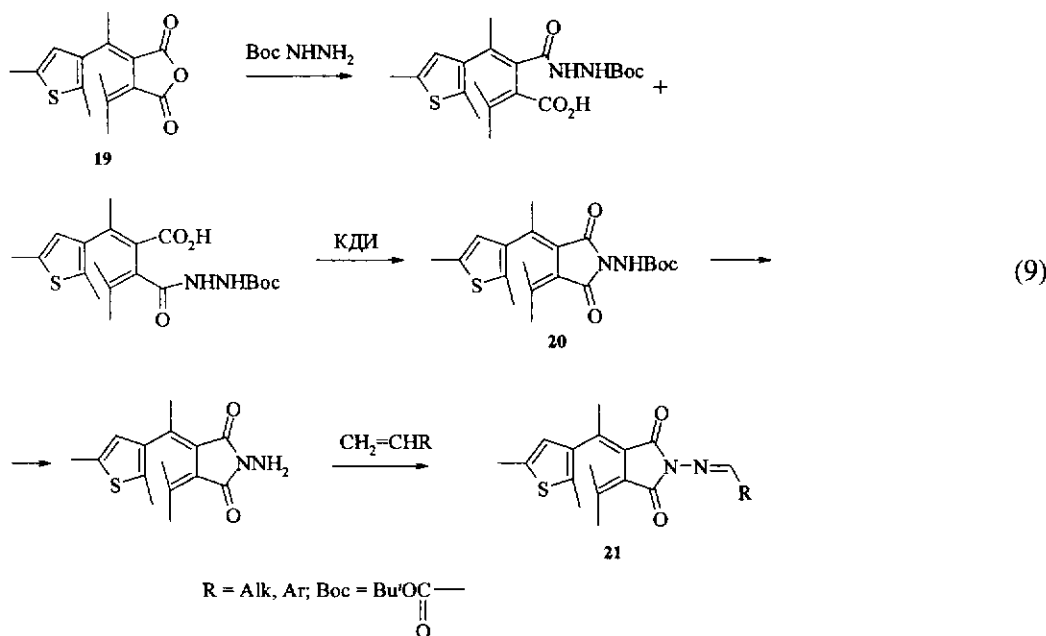
Впервые представлена удачная попытка синтеза фотохромных гетероароматических тиофульгидов **18** по реакции взаимодействия

соответствующих фульгидов **17** с гидросульфидом натрия в кипящем толуоле с выходом 35% [18].



Разработаны методы получения фульгида **20** и его гидразонов **21** с использованием N,N'-карбонилдимидазола (КДИ) в качестве эф-

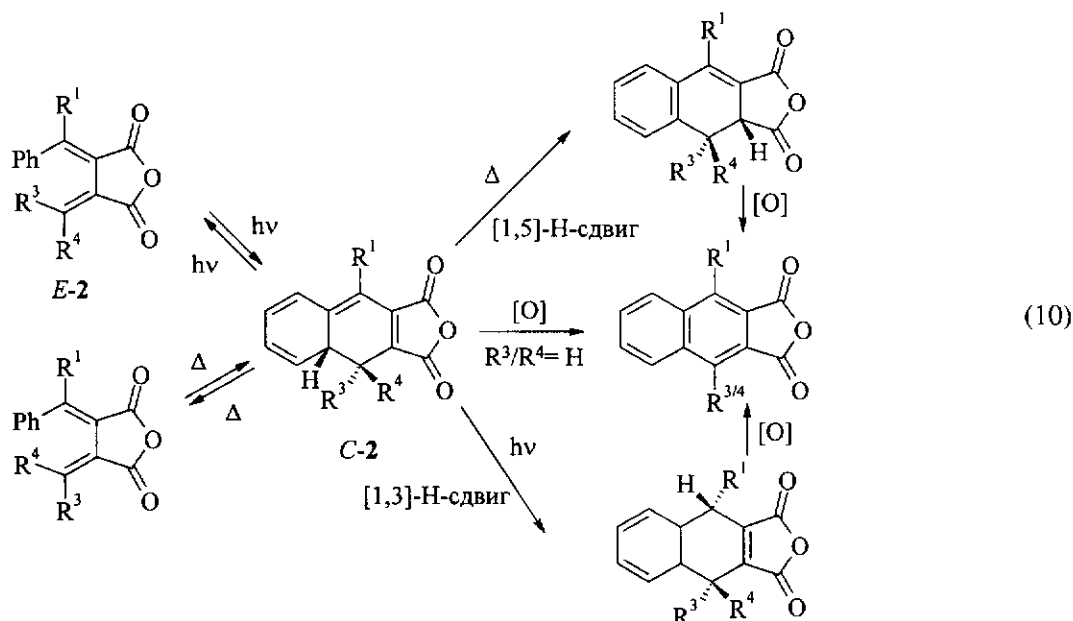
фективного агента для циклизации смеси гидразидов, получаемых из тиенилфульгида **19** [19].



ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЬГИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Большинство фульгидов, синтезированных и исследованных до 70-х годов XX столетия, со-

держали в своем составе от одного до четырех арильных колец и подвергались различным фото- и темновым превращениям, отличительной чертой которых была термическая нестабильность циклической формы *C* (схема 10):



В 1981 году Г. Хеллер сообщил о фотохромном 3-фурилфульгиде **22**, фотоциклизация которого не сопровождалась побочными процессами

и термической обратной реакцией [20]. Электронные спектры поглощения изомеров *E*-**22** и *C*-**22** представлены на рис. 1.

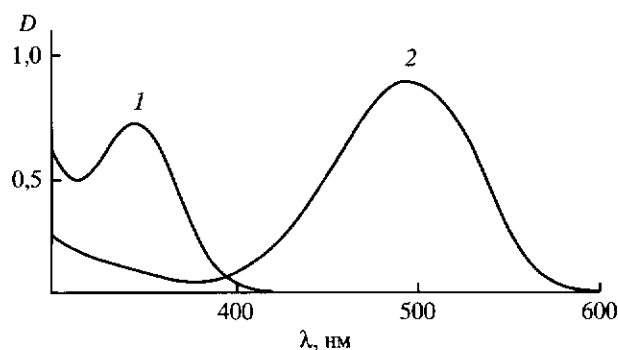
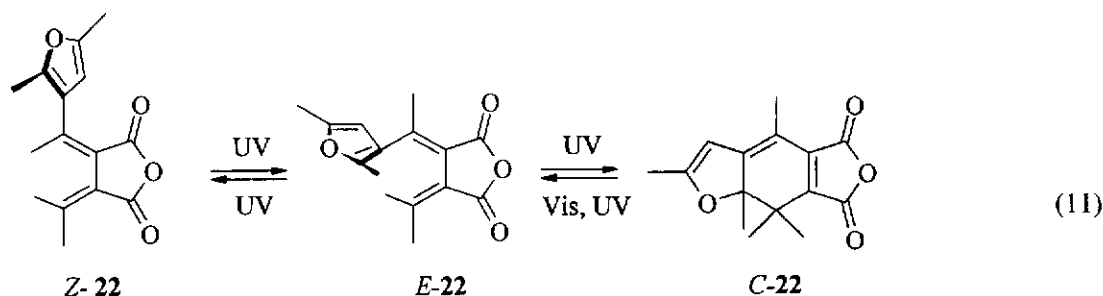
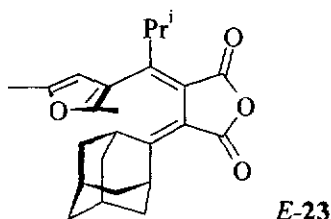


Рис. 1

Этот момент был поворотным в химии фульгидов. Дальнейший дизайн молекул сводился к подбору необходимых гетероароматических ядер и введению заместителей, отличных от водорода, в окружение этих ядер с целью улучшения фотофизических и других характеристик фульгидов для использования их в средах оптической записи, сохранения и считывания инфор-

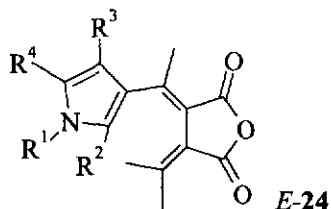
мации [21]. История этих исследований достаточно полно представлена в цитируемых выше обзорах и монографиях, из которых целесообразно привести примеры наиболее эффективных фотохромных соединений.

Так, изопропильная и адамантилиденовая группы придают фульгиду **23** способность к взаимопревращениям $E \rightleftharpoons C$ с высокими квантовыми выходами $\Phi_{E/C} = 0,51$ и $\Phi_{C/E} = 0,26$ [22].



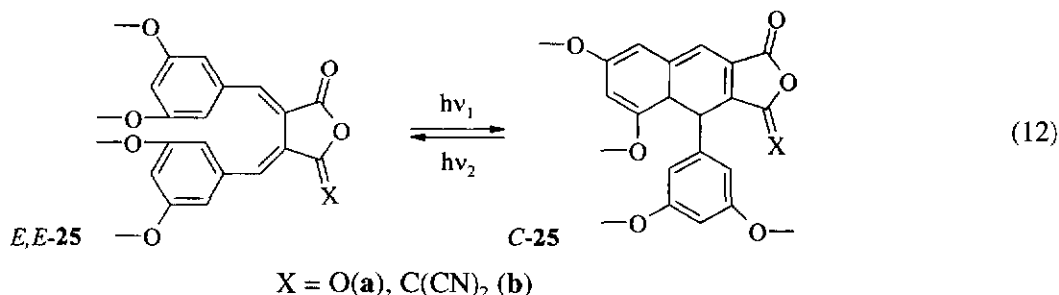
Изменение электронного строения фульгидов сильно сказывается на положении полос поглощения обоих изомеров. Из практических соображений эта характеристика наиболее важна для окрашенной формы *C*, и цель дизайна молекул – сместить поглощение этого изомера в более длинноволновую часть спектра. Синтезиро-

ванные Р. Мацумой с соот. пиррилфульгиды **24** (особенно с электронодонорными заместителями R^3) имеют поглощение фотоформы *C* в районе более 600 нм, обладают высокой термической стабильностью и сопротивляемостью к фотодеструкции в пленках полиметилметакрилата (ПММА) [23].



С целью bathochromного смещения длинноволновой полосы поглощения циклической формы ~ 600 нм были получены симметрич-

ный фульгид **25a** и его дицианометиленовое производное **25b** [24].

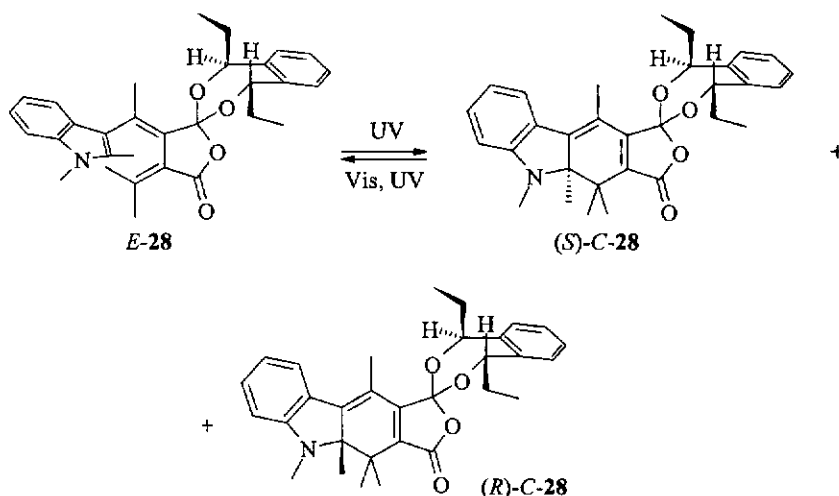


Оба соединения находятся в *E,E*-форме по данным ЯМР 1H спектроскопии. Облучение фульгида **25a** светом 365 нм приводит к образованию циклической формы, при этом цвет толуольного раствора становится из желтого красным. Дицианометиленовое производное **25b** в аналогичных условиях образует форму *C* с максимумом поглощения 676 нм и длинноволновой границей поглощения в ближней ИК области. Обратное превращение циклических форм обоих соединений осуществляется при облучении нефилтрованным светом.

Тиофульгиды **18** также представляют интерес в связи с глубокой окраской их циклической формы ($\lambda_{\text{макс}} = 560\text{--}620$ нм). По сравнению с аналогичными фульгидами bathochromный сдвиг длинноволновой полосы поглощения достигает нескольких десятков нанометров [18]. Структура тиофульгида *Z*-**18** ($R = Me$) подтверждена методом РСА. При облучении светом 366 нм тиофульгиды *Z*-**18** в толуоле превращаются в *E*-изомеры **18**, которые циклизуются в термически стабильные циклические формы *C*-**18** (схема 13).

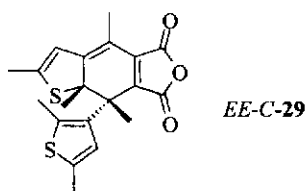
лом в виде *E*-изомера, который при облучении светом 366 нм в этилацетате циклизовался в

форму *C*-28, выделяемую в виде чистого диастереомера.



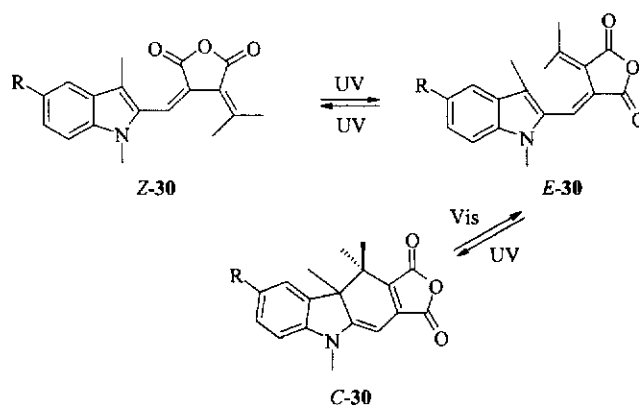
Обратная реакция $C \rightarrow E$ осуществляется фотохимически под действием видимого света 489 нм, *Z*-форма не образуется. Был проведен РСА кристаллов *E*-28 и *C*-28. В кристаллах изомер *E*-28 имеет *M*-скручивание, а основной диастереомер *C*-28 – *R*-конфигурацию. Это подтверждается и ЯМР ^1H данными. Величины $[\alpha]_D$ в толуоле составляют $+82^\circ$ для бесцветной и -420° для окрашенной форм и могут быть использованы для анализа состояния фотохромной системы. К сожалению, термическая и фотоустойчивость изомеров *E* и *C* не очень высока.

Авторы [11] осуществили трудоемкий тонкий эксперимент по исследованию фотохимических изомеризаций 3,4-бис[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-3,4-дигидро-2,5-фурандиона 29 в растворе толуола. С помощью электронной спектроскопии поглощения были зафиксированы взаимопревращения трех открытых форм и двух циклических диастереомеров. При облучении светом 366 нм устанавливается фотостационарное состояние с соотношением концентраций изомеров $EE/EZ/ZZ/C_{EE}/C_{EZ}$ в пропорции 17/14/8/58/3. Наиболее диастереоселективным является образование закрытой формы *EE*-*C*-29.



В лаборатории П.Рентцеписа была синтезирована по методу Штоббе и исследована серия тер-

мически стабильных, устойчивых фотохромных производных 2-индолилфальгида 30 [31].

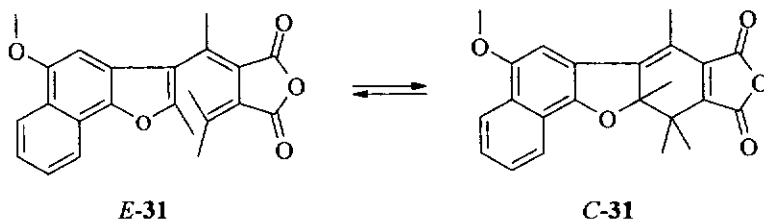


$R = \text{OMe}, \text{Me}, \text{H}, \text{F}$

E-Фульгиды **30** в растворах поглощают при 385–408 нм, *Z*-формы – в районе 405–430 нм. Электронные спектры слабо зависят от полярности растворителя. Электронодонорные заместители *R* сдвигают максимум поглощения всех изомеров bathochromно, электроноакцепторные – гипсохромно. При облучении растворов **30** ультрафиолетовым светом происходят взаимопревращения *E*- и *Z*-форм, а также образование окрашенной фотоформы *C* ($\lambda_{\text{обл}} = 360$ нм), которая при воздействии светом $\lambda_{\text{обл}} > 530$ нм возвращается в открытую форму *E*. Максимумы поглощения *C*-форм располагаются в районе

470–530 нм и претерпевают сильный bathochromный сдвиг в полярных растворителях (метанол, ацетонитрил). Квантовые выходы обоих процессов (окрашивания и обесцвечивания) возрастают в неполярных растворителях. Отличительной чертой индолилфульгидов **30** является малоинтенсивная флуоресценция их *C*-форм в виде широких полос в районе 530–660 нм. Электронодонорные заместители *R* уменьшают квантовый выход флуоресценции.

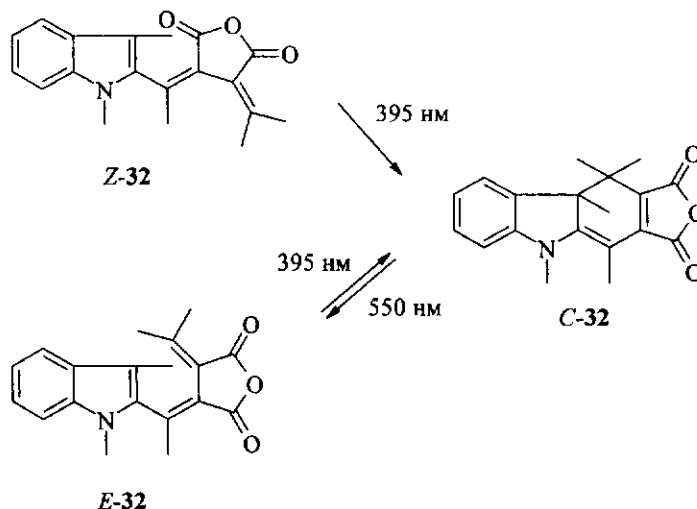
Нами был получен по реакции Штоббе фульгид **31**, содержащий нафтоконденсированный гетероароматический фрагмент [32].



(18)

Он обладает поглощением в области 345 нм (плечо 360–380 нм) и флуоресценцией $\lambda_{\text{макс}} = 408$ нм. При облучении светом 365 нм происходит образование окрашенной формы *C*-31, при этом интенсивность исходной флуоресценции падает. Изомер *C*-31 устойчив в толуоле при комнатной температуре, его облучение в области длинноволнового максимума поглощения ($\lambda_{\text{обл}} = 546$ нм) приводит к исходному изомеру *E*-31.

Для всех вышеописанных фульгидов реализовался механизм фотопревращений, предложенный Г. Хеллером (схема 11), который исключает возможность непосредственной *Z* → *C* изомеризации. Недавно авторы [33] высказали предположение о возможности превращения *Z*-изомера 2-индолилфульгида **32** в возбужденном состоянии в циклический изомер без образования *E*-изомера в основном состоянии (схема 19).



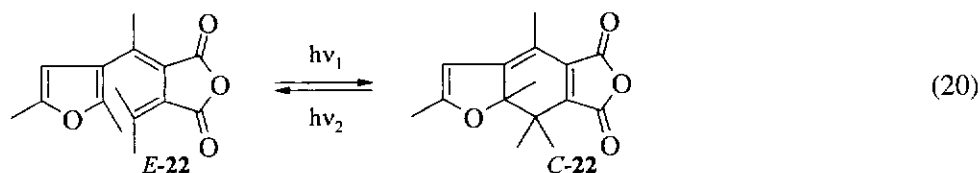
(19)

На основании спектров ЯМР ^1H фульгиду **32** приписана *Z*-конфигурация. При облучении его толуольного раствора светом 395 нм образуется циклическая форма *C*-32, поглощающая в длинноволновой области спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 531$ нм). В спектрах поглощения наблюдается четкая изобестическая точка, свидетельствующая о том,

что в растворе присутствуют только два изомера: *Z*-32 и *C*-32. *E*-Изомер фульгида **32** был получен облучением циклической формы. Авторы предполагают, что в возбужденном состоянии *Z*-изомера происходят два быстрых последовательных процесса: поворот вокруг связи $\text{C}=\text{C}$ и циклизация в изомер *C*-32.

Для сравнения результатов стационарного облучения фульгида **22** [20] и его импульсного фотолиза были использованы наносекундный ($\lambda_{\text{возб}} =$

$= 532$ нм) и фемтосекундный ($\lambda_{\text{возб}} = 430$ нм) лазеры [34, 35].



Квантовый выход раскрытия цикла при фемтосекундном возбуждении составляет < 0.09 , что хорошо согласуется с аналогичными данными при стационарном облучении ($\Phi = 0.05$). Высказывается предположение, что импульсный фотолиз полностью пригоден для фотоизомеризаций большинства известных фульгидов.

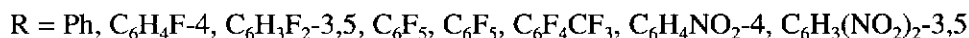
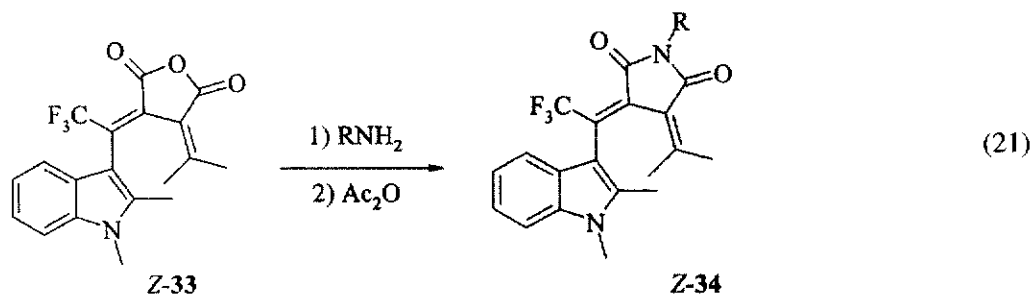
Фотохромные фульгимины в отличие от фульгидов более устойчивы к гидролизу. Другим достоинством фульгиминов является их повышенная вариабельность за счет функциональных заместителей амидного фрагмента, позволяющих синтезировать фотохромные сополимеры, жидкие кристаллы, протеины, формировать пленки и другие структуры.

Вышеописанные фульгимины **16** обладают фотохромными свойствами и термически устойчивыми циклизированной и открытой формами. Окрашенные молекулы **С** поглощают в районе 550–570 нм и флуоресцируют. Однако

квантовые выходы всех фотопроцессов невелики.

Среди известных фульгидов индолилфульгиды наиболее устойчивы к фотохимическим и термическим воздействиям [27–29]. Индолилфульгиды, содержащие фторированные заместители, обладают еще более высокой фотостабильностью, а также более глубокой окраской циклизуемого изомера (*Z*-форма для $R = \text{CF}_3$, *E*-форма для $R = \text{Me}$). Другим важным качеством фотохромов является гидролитическая устойчивость. У фульгидов она выше, чем у соответствующих фульгидов [36], причем фотохимическая активность сохраняется даже в водных смесях.

С целью улучшения полезных качеств фотохромных молекул были синтезированы и исследованы различные фторированные 3-индолилфульгимины **34** из соответствующих фульгидов **33** взаимодействием их с аминами в подходящих условиях [37] (схема 21).



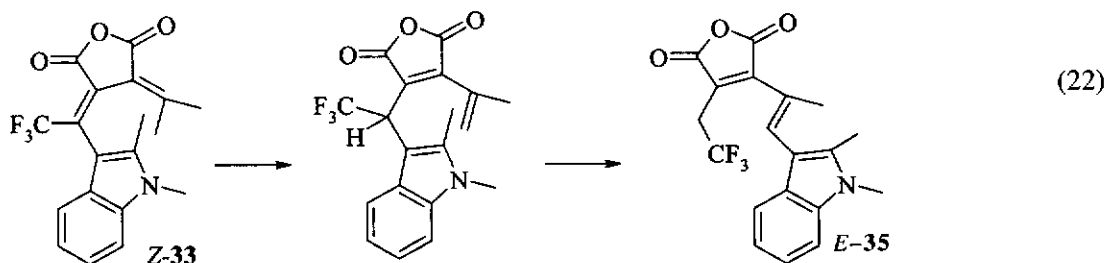
Изомеры *E* фульгидов **34** поглощают в более длинноволновой спектральной области, чем циклизуемые формы *Z*, а молекулы *С* имеют интенсивные полосы поглощения с максимумами 545–580 нм. Наиболее глубоко окрашен фотопродукт *С-34* с двумя нитрогруппами в *N*-фенильном ядре. Квантовые выходы процесса циклизации высоки ($\Phi = 0.2\text{--}0.3$). Величины $\lambda_{\text{макс}}$ всех форм коррелируют с суммой σ -констант электроноакцепторных заместителей в *N*-арильной группе *R*. Хорошее разделение полос в спектрах поглощения *Z*- и *С*-форм позволяет осуществлять эффективный контроль за процессом фотоциклизации – раскры-

тия. В большинстве случаев термическая и фотохимическая устойчивость фторированных индолилфульгидов высока, например, соединение **34** с перфторированным фенильным кольцом теряет за фотохромный цикл только 0,006% интенсивности поглощения. *Z*- и *С*-формы фульгидов **34** в 200–1000 раз более стабильны в водных средах, чем фульгид **33**. Такие качества могут быть использованы в процессах фоторегуляции активности различных энзимов [38], для устройств оптической памяти, работающих в условиях повышенной влажности.

Было также найдено, что 3-индолилфульгиды

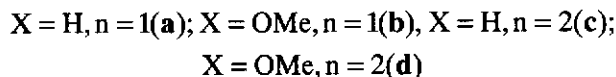
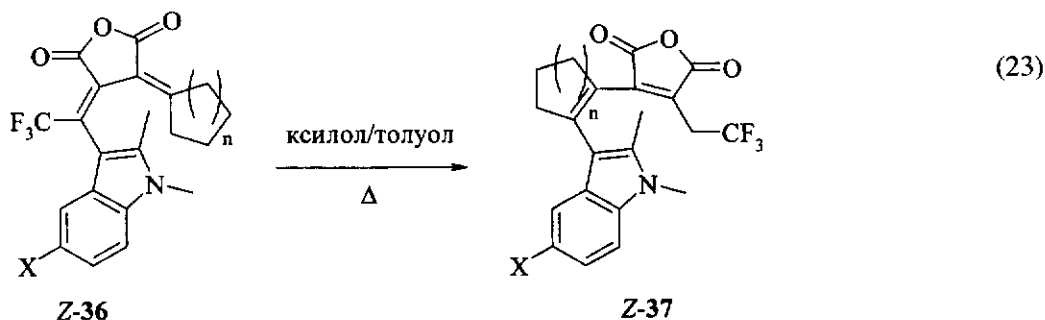
с трифторметильной группой в мостике, обладающие стандартными фотохромными свойствами ($E \rightleftharpoons Z \rightleftharpoons C$) при длительном нагревании в толу-

оле способны к необычной термической перегруппировке с образованием новой гексатриеновой сопряженной системы – индолилэтилангидридов **35** [39].



Для создания предпочтения Z-изомеру, способному к электроциклическому замыканию, изопропилиденовый заместитель в фульгиде **33** был

заменен на циклоалкилиденный, и полученные таким образом фульгиды **36** перегруппированы в дигетарилэтенные аналоги **37**:



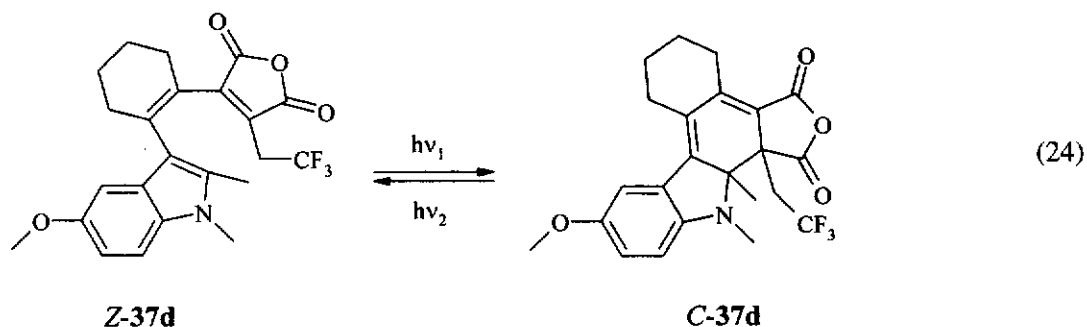
Каждое из соединений **37** обнаруживает значительный батохромный сдвиг в Z-форме относительно родственных им фульгидов **36** (табл. 1). Z-формы индолилэтилангидридов **37b-d** при

облучении видимым светом циклизуются в фотоизомеры C с достижением фотостационарного состояния (PSS):

Таблица 1. Электронные спектры поглощения и квантовые выходы циклизации индолилэтилангидридов **37** в толуоле

Соединение 37	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм} (\epsilon_{\text{макс}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$		$\lambda_{\text{обл}} = 488 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{обл}} = 605 \text{ нм}$	PSS(488 нм)
	Z-форма	C-форма	Φ_{ZC}	Φ_{CZ}	Φ_{CZ}	C : Z
a	485(2000)	— ^a	—	—	—	—
b	495(2400)	545(5800)	0,016	0,044	0,044	20 : 80
c	460(1200)	516(6300)	0,071	0,043	0,037	28 : 72
d	464(1100)	535(6300)	0,063	0,028	0,018	38 : 62

C-форма не образуется при облучении видимым светом.



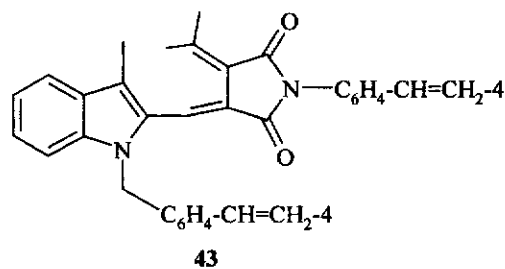
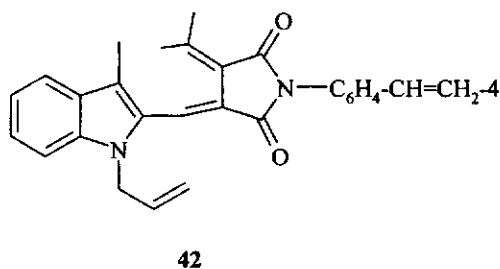
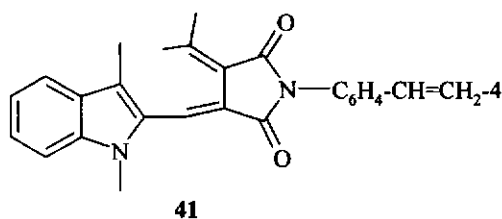
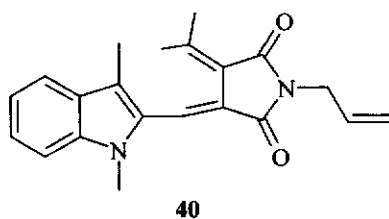
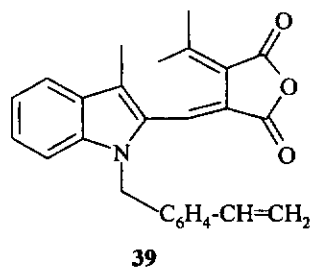
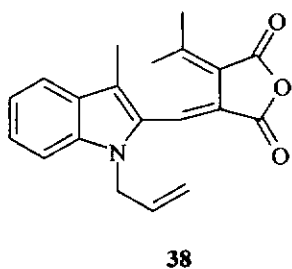
Проведенные исследования термической и фотохимической деградации новых фотохромов обнаружили уникальную устойчивость соединений **37b-d**, которые практически не разрушаются в течение 3 недель при 80 °С в полиметилметакрилате и выдерживают без разложения бо-

лее 500 фотохимических циклов $Z \rightleftharpoons C$ в толуоле. Система, однако, требует оптимизации условий регулирования фотостационарных состояний.

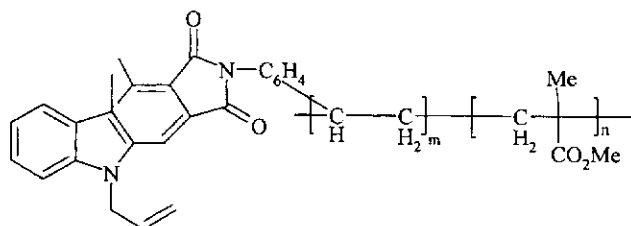
АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Применение фотохромных веществ для устройств записи оптической информации и оптических переключателей определяет ряд требований к фотоактивному материалу: высокая концентрация вещества (0,1 М и выше); конденсированная и легко поддающаяся обработке фаза; равномерное распределение фотохрома; отсут-

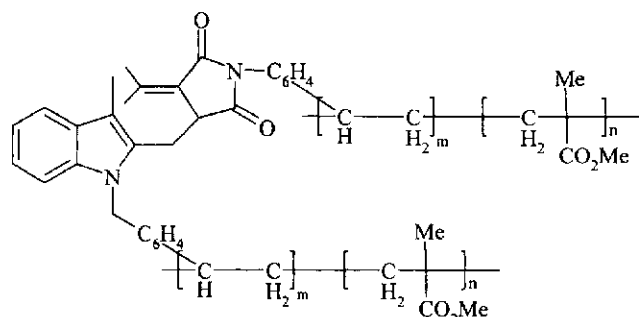
ствие агрегатов; прочная связь фотохромного вещества с матрицей. Этим условиям чаще всего удовлетворяют полимерные или сополимерные прозрачные пленки, содержащие звенья фотохрома. Для создания таких композиций авторами [40, 41] были синтезированы фотохромные флуоресцентные 2-индолилфульгиды и фульгимиды **38-43**, содержащие стирольные или пропиленовые функциональные группы и способные к сополимеризации с метилметакрилатом (ММА).



Сополимеры (СП) соединений **38–43** получались растворением их в ММА (0,01 М) и радикальной полимеризацией в присутствии инициа-



СП-42



СП-43

тора – 2,2-азобис(изобутиронитрила). Найдено, что сополимеры СП-42 и СП-43 имеют следующее строение:

Все сополимеры фульгидов и фульгимидов с ПММА фотохромны, т.е. входящие в их структуру фотоактивные молекулы обратимо окрашиваются (циклизация) и обесцвечиваются (раскрытие цикла) под действием света соответствующей длины волны. Кроме того, циклизованная форма *C* флуоресцирует как в полимере, так и в растворах. В табл. 2 приведены параметры спектров и квантовых выходов флуоресценции форм *C* соединений **39, 41, 43** в этилацетате и их сополимеров с ПММА. Очевидно их хорошее совпадение.

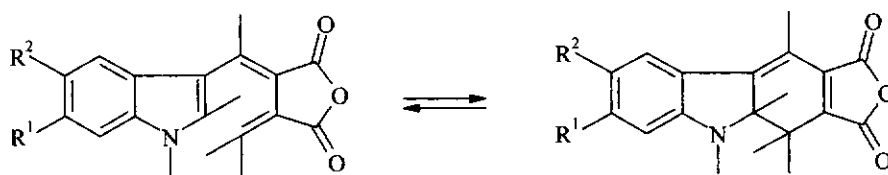
Таблица 2. Спектры и квантовые выходы флуоресценции соединений **39, 41, 43** и их сополимеров

Соединение	EtOAc		Сополимер	
	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{фл}}$
39	585	0,04	582	0,13
41	621	0,04	612	0,04
43	616	0,03	610	0,05

Сополимерные композиции проявляют высокую фотоустойчивость. Так, после 100 фотохромных циклов остается более чем 90% активной субстанции. Сополимерные пленки, таким образом, имеют преимущество перед фотоактивными материалами, полученными диспергированием фотохромов в полимерной матрице.

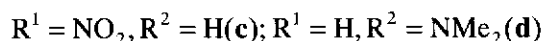
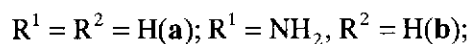
Тем не менее, попытки улучшения рабочих характеристик полимерных пленок, содержащих фульгиды или фульгимиды, остаются по-прежнему актуальными. Так, пиррилфульгиды **24** в пленках ПММА были использованы для записи и считывания информации [42], качество которой сохраняется при комнатной температуре в течение 8 месяцев. Плотность записи оценивается в $3 \cdot 10^7$ бит/см². 2-Индолилфульгиды **30** запатентованы в качестве материалов для оптической записи информации [43].

Для рационального дизайна фотохромных 3-индолилфульгидов **44**, пригодных для трехмерной записи оптической информации, использовались квантово-химические расчеты с применением пакета GAMESS, содержащего AM1 Гамильтониан, и полуэмпирического метода GRINDOL [44].



E - 44

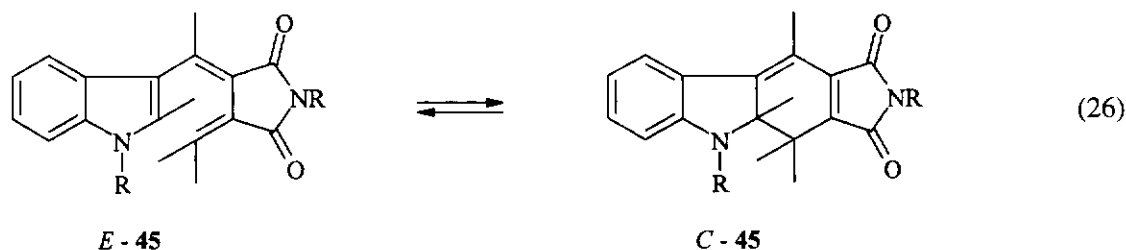
C - 44



(25)

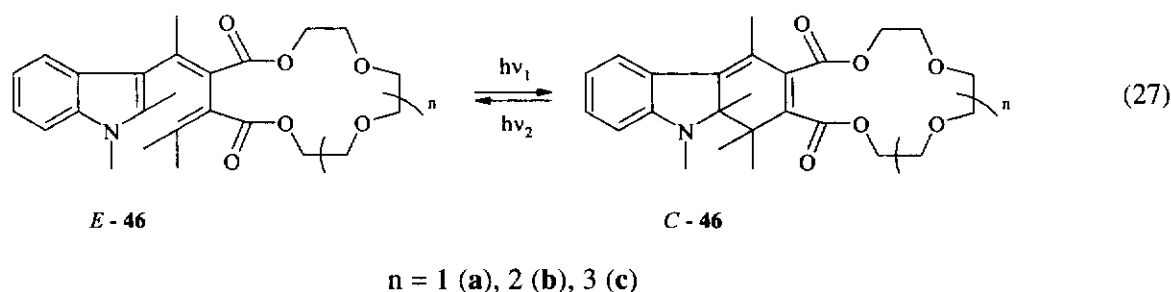
Авторы делают вывод, что фульгиды **44a-b** пригодны лишь для одноразовой записи и считывания информации, тогда как соединение **44c** может быть использовано многократно.

3-Индолилзамещенные фульгимины **45** были запатентованы для трехмерной записи оптической информации и в качестве молекулярных переключателей оптического сигнала [41].



Фульгиды и их производные находят в последнее время также другие области применения. Так, фульгенаты **46**, содержащие 14-краун-4- (а),

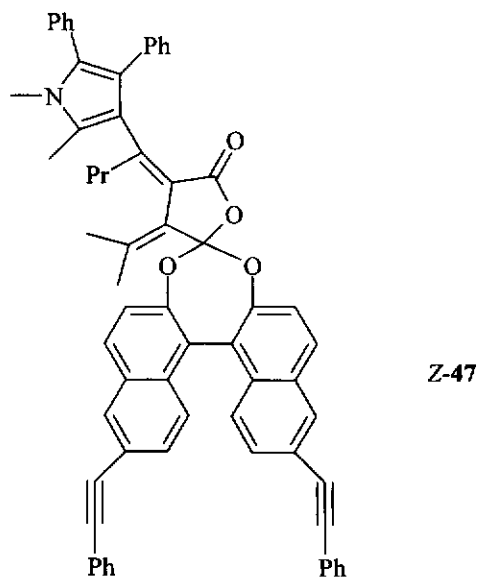
17-краун-5- (b) и 20-краун-6-эфирные фрагменты (с), были исследованы в качестве хемосенсоров на катионы щелочных металлов [46].

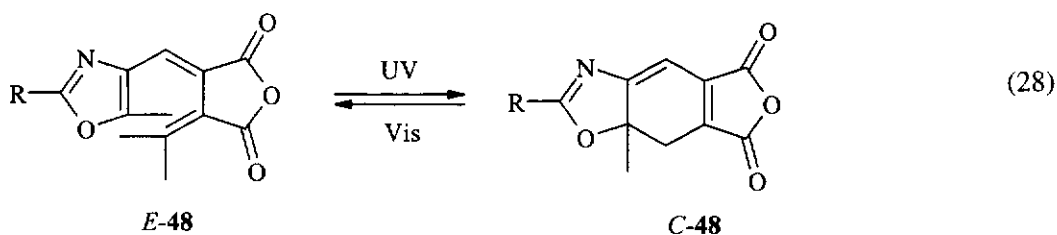


Константа комплексообразования с ионом Na^+ максимальна для соединения **46b**, с ионом K^+ – для фульгида **46c**. Взаимодействие катионов с открытой формой *E* сильнее, чем с циклической. Образование окрашенной формы *S* ингибировано для комплексов *E-46b* с Na^+ и *E-46c* с K^+ ; комплексообразование фульгената *E-46a* с катионами металлов не влияет на фотохромные свойства.

Фотохромные оптически активные производные фульгидов **47** и их фотоизомерные формы могут быть использованы для определения степени скручивания спирали в холестерических жидких кристаллах [47].

Для создания полиграфических материалов (например, бумаги с возможностью полноцветной перезаписи изображения) необходимы трехцветные фотохромные материалы, в т.ч. желтого цвета, этому условию среди других красителей хорошо удовлетворяют оксазолилфульгиды **48** – фотохромы, у которых циклические изомеры *S* имеют полосы поглощения 435–455 нм [48].



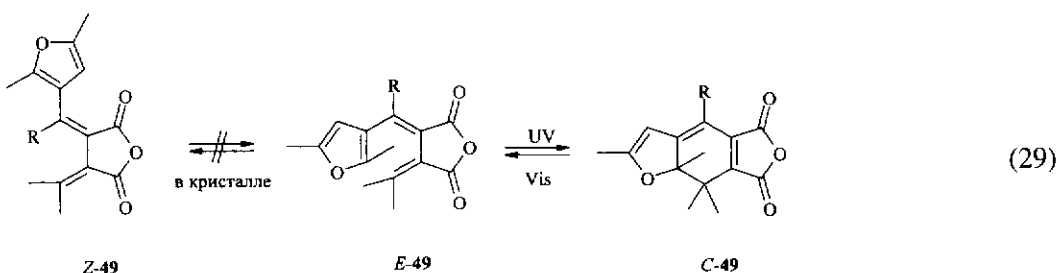


R = Me, Ph, Ar

Синтезированные конденсацией Штоббе фульгиды **48** исследованы как в растворах (толуол, этилацетат), так и в пленках ПММА. Наиболее близко к желтому цвету приближается окраска фотопродукта *E*-**48** с заместителем R = 4-Пу, имеющего поглощение $\lambda_{\text{макс}} = 444$ нм в этилацетате и 451 нм – в пленке. Квантовый выход фотоциклизации этого фульгида 0,25, а фотораскрытия – 0,07. Фульгиды **48** с другими заместителями R менее предпочтительны. Фотоустойчивость у всех исследованных форм достаточно велика как в растворах, так и в пленках ПММА.

Фотохромизм соединений в кристаллической

фазе – достаточно редкое и очень важное явление, имеющие большие перспективы для практического использования. Ранее сообщалось об исследовании фотоокрашивания термически необратимых фульгидов в кристаллах [49, 50]. Было отмечено, что реакция происходит только на поверхности кристаллов, не затрагивая внутренних слоев. Последние эксперименты проведены с производными фурилфульгидов **49** [51, 52]. В монокристалле невозможен процесс $Z \rightleftharpoons E$ изомеризации. Фотоциклизация происходит внутримолекулярно только из *E*-состояния:



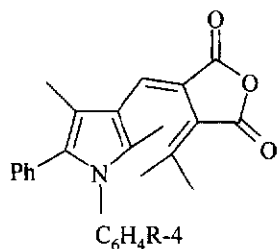
R = Pri, (a), Me (b)

Авторы [51] считают, что процессу циклизации способствует оказываемое на монокристалл высокое давление, облегчающее фазовые переходы во многих материалах и снижающее реакционные барьеры. Поэтому во время эксперимента на кристаллы **49** создавалось давление до 5 ГПа. Превращение *E* → *C* вызывалось облучением Ag^+ -лазером (514,5 нм), обратная фотореакция стимулировалась He–Ne-лазером (632,8 нм). С увеличением давления в отсутствие облучения граница поглощения монокристалла *E*-формы **49** претерпевает длинноволновый сдвиг, однако превращение в *C*-форму отсутствует. Обратимые переходы *E* → *C* и *C* → *E* фиксируются при облучении монокристалла соответствующими лазерами под давлением 5 ГПа. Переход *E* → *C* осуществляется также только под действием высокого давления в кристалле, уже содержащем некоторое количество циклизованного изомера. М. Ирие и С. Кобатаке [52] сообщили недавно о термически необратимом

фотохромизме в монокристалле фульгида *E*-**49b** размером $1,0 \times 0,5 \times 0,5$ мм³ не только с поверхности, но и во внутренних его слоях, не прибегая к воздействию давлением. При облучении кристалла, расположенного под определенным углом к направлению поляризованного света ($\lambda_{\text{обл}} = 366$ нм) в течение 5 с его желтый цвет меняется на красный (форма *C*). Момент электронного перехода полосы поглощения формы *C*-**49b** имеет тот же вектор, что и для изомера *E*-**49b**. Анализ состава красного кристалла свидетельствовал о фотопревращении *E* → *C* (2% после 5 часов УФ-облучения) по всему объему. При облучении видимым светом ($\lambda_{\text{обл}} > 550$ нм) красные кристаллы обесцвечиваются, что свидетельствует о фотопроцессе *C* → *E*.

С использованием фотохромного материала на основе пиррилзамещенного фульгида **50**, одноклучевой двухфотонной схемы записи информации и конфокальной микроскопной схемы считывания авторами [53] создана 30-слойная

система записи и хранения информации высокого разрешения (поперечное – 1 мкм, продольное – 3 мкм) на пленке из ПММА толщиной 100 мкм. Для считывания можно использовать флуоресцентное излучение и лазер мощностью менее 5 мВт.



R = Me (a), OMe (b)

E-50

Оптическая пленка высокого качества для записи и хранения информации была приготовлена из полиметилметакрилата с фотохромом 50b [54]. Информация сохраняется годами в темноте при комнатной температуре и может быть многократно перезаписана. Фотодеструкция фульгида 50b не была обнаружена даже после 450 циклов “запись–стирание сигнала”. Изучение применимости фульгидов 50 для голографической записи информации [55, 56] позволило установить оптимальные условия этого процесса и получить голографическую решетку плотностью 1680 линий/мм при угле записи 30°. Для записывания голограммы использовался аргоновый лазер ($\lambda_{\text{обл}} = 514,5$ нм). Изображение на пленке ПММА сохраняется в темноте при комнатной температуре в течение одного года, считывание записи осуществляется УФ светом. Этот процесс может быть повторен многократно для одной и той же полимерной пленки, содержащей фульгида 50.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные усилия по синтезу и исследованию новых фульгидов в последнее время сосредоточены на поиске новых гетерилпроизводных, поскольку именно они обладают термически более устойчивой формой. Вследствие этого фульгиды остаются важным классом фотохромных соединений, пригодных для записи оптической информации, молекулярного переключения различных функций: флуоресцентного сигнала, хемосенсорной активности. Одним из наиболее перспективных направлений представляется получение сополимеров фульгидов, способных к многократному повторению цикла: “окрашивание – обесцвечивание”.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (грант № 2117), CRDF/Минобразования

РФ (грант RO-004-X2), Минобразования РФ (грант НШ 945.2003.3), РФФИ (грант 05-03-32470) и Программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН “Развитие технологий мониторинга, экосистемное моделирование и прогнозирование при изучении природных ресурсов в условиях аридного климата”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stobbe H. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1905. Bd. 38. S. 3673–3682.
2. Margerum J.D., Miller L.J. In Techniques of Chemistry. V. III. Photochromism. Ed. G.H.Brown. New York: Wiley, 1971. P. 557–632.
3. Heller H.G. // Spec. Publ., R. Soc. Chim., Fine Chem. Electron. Ind. 1986. V. 60. Ch. 6. P. 120–135.
4. Whittall J. In Photochromism: Molecules and Systems. Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent. Amsterdam: Elsevier, 1990. Ch. 9. P. 467–492.
5. Whittall J. In Applied Photochromic Polymer Systems. Ed. C.B. McArdle. Glasgow: Blackie, 1992. Ch. 3.
6. Fan M., Yu L., Zhao W. In Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Eds. J.C. Crano, R. Gugliemetti. V. 1. New York: Plenum, 1999. Ch. 4. P. 141–206.
7. Yokoyama Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. N 5.
8. Yokoyama Y., Kose M. In Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, 2nd ed. Eds. W.Horspool, F.Lenci. Boca Raton. FL.: CRC Press, 2004. Ch. 86. P. 1–13.
9. Kiji J., Okano T., Kitamura H., Yokoyama Y., Kubota S., Kurita Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. V. 68.
10. Kiji J., Konishi H., Okano T., Kometani S., Iwasa A. // Chem Lett. 1987. P. 313–314.
11. Yokoyama Y., Sugisaka T., Yamaguchi Y., Yokoyama Y., Kiji J., Okano T., Takemoto A., Mio S. // Chem. Lett. 2000. P. 220–221.
12. Gendy A.M.E., Mallouli A., Lepage Y. // Synthesis. 1980. P. 898–899.
13. Elbe H.-L., Köbrich G. // Chem. Ber. 1974. V. 107. P. 1654–1666.
14. Goldschmidt S., Riedle R., Reichardt A. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1957. V. 604. P. 121–132.
15. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. P. 8067–8069.
16. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 2477–2482.
17. Reddy P.Y., Kondo S., Toru T., Ueno Y.J. // J. Org. Chem. 1997. V. 246. P. 79–85.
18. Badland M., Cleaves A., Heller H.G., Hughes D.S., Hursthouse M.B. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2000. P. 1567–1568.
19. Shorunov S., Stoyanovich F., Lyuksaar S., Krayushkin M., Strokach Yu., Barachevsky V., Irie M. // In 4th International Symposium on Photochromism. France, Arcachon. 2004. P. 163.
20. Heller H.G., Oliver S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1981. P. 197–201.

21. Heller H.G. In *Electronic Materials, from Silicon to Organics*. Eds. L.S. Miller, J.B. Mullin. New York: Plenum, 1991. Ch. 31. P. 471–483.
22. Yokoyama Y., Iwai T., Kera N., Hitomi I., Kurita Y. // *Chem. Lett.* 1990. P. 263–264.
23. Kaneko A., Tomoda A., Ishizuka M., Suzuki H., Matsushima R. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988. V. 61.
24. Asiri A.M. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2003. V. 159. N 1. P. 1–5.
25. Al-Shihry S.S. // In *4th International Symposium on Photochromism*. France, Arcachon. 2004. P. 75.
26. Han Y., Xiao J.-P., Li W., Yan W.P., Chen Y., Fan M.G. // *Res. Chem. Intermediates*. 2004. V. 30. N 4–5. P. 451–455.
27. Минкин В.И., Медянцева Е.А., Ляшик О.Т., Метелица А.В., Андреева И.А., Княжанский М.И., Волбушко Н.В. // *Химия гетероцикл. соединений*. 1986. № 11. С. 1569–1570.
28. Метелица А.В., Волбушко Н.В., Ляшик О.Т., Медянцева Е.А., Князев А.П., Княжанский М.И., Минкин В.И. // *Химия гетероцикл. соединений*. 1989. № 5. С. 705–706.
29. Метелица А.В., Ляшик О.Т., Алдошин С.М., Козина О.А., Волбушко Н.В., Медянцева Е.А., Княжанский М.И., Минкин В.И., Атовмян А.О. // *Химия гетероцикл. соединений*. 1990. № 1. С. 33–41.
30. Yokoyama Y., Okuyama T., Yokoyama Y., Asami M. // *Chem. Lett.* 2001. P. 1112–1113.
31. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 1999. V. 125. P. 79–84.
32. Баленко С.К., Рыбалкин В.П., Дубоносков А.Д., Брень В.А., Минкин В.И. // В сб. VII международный симпозиум по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов н/Д, 2004.
33. Федоровский О.Ю., Иванов В.Л., Ужинов Б.М. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2000. № 6. С. 1026–1029.
34. Ishibashi Y., Murakami M., Miyasaka H. // In *4th International Symposium on Photochromism*. France, Arcachon. 2004. P. 157.
35. Port H., Gartner P., Hennrich M., Rainsteiner I., Schock T., Scymczak G. // In *4th International Symposium on Photochromism*. France, Arcachon, 2004. P. 158.
36. Matsushima R., Sakaguchi H. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 1997. V. 108. P. 239–245.
37. Wolak M.A., Thomas C.J., Gillespie N.B., Birge R.R., Lees W.J. // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. N 2. P. 319–326.
38. Wilner I., Rubin S., Rikin A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 3321–3325.
39. Wolak M.A., Gillespie N.B., Birge R.R., Lees W.J. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2003. P. 992–993.
40. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2000. P. 1641–1642.
41. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. N 25. P. 9377–9382.
42. Lei M., Yao B., Chen Y., Han Y., Wang C., Wang Y., Menke N., Chen G., Fan M. // *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 2003. N 5060. P. 28–31.
43. Rentzepis P.M., Dvornikov A.S. // *US 6693201 B1* 17. 2004. 12 p.
44. Zalesny R., Bartkowiak W., Leszczynski J. // *J. Lumin.* 2003. V. 105. N 2–4. P. 111–116.
45. Fan M., Zhao L., Ming Y., Zhao W. // *Faming Zhuanli*. CN 1, 352, 162. 2002. 12 p.
46. Yokoyama Y., Ohmori T., Okuyama T., Yokoyama Y., Uchida S. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A.* 2000. V. 344.
47. Yokoyama Y., Yumoto M. // *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP.* 2003. 73, 381. 15 p.
48. Matsushima R., Morikane H., Kohno Y. // *Chem. Lett.* 2003. V. 32. N 3. P. 302–303.
49. Ulrich K., Port H. // *J. Mol. Struct.* 1990. V. 28.
50. Tayu T., Kurita S. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1996. V. 57.
51. Sekiya T., Fujita T., Ohta S., Kurita S. // *Phys. Stat. Sol.* 2001. V. 223. P. 355–359.
52. Kobatake S., Irie M. // *Chem. Lett.* 2004. V. 33. N 7.
53. Liao N., Gong M., Xu D., Qi G., Zhang K. // *Chin. Sci. Bull.* 2001. V. 46. N 22. P. 1856–1859.
54. Lei M., Yao B., Chen Y., Han Y., Wang Y., Menke N., Zheng Y., Wang G., Fan M., Chen G. // *Chin. Sci. Bull.* 2003. V. 48. N 15. P. 1548–1550.
55. Chen Y., Wang C., Fan M., Yao B., Menke N. // *Optical Materials*. 2004. V. 26. N 1. P. 75–77.
56. Wang Y., Yao B., Zheng Y., Menke N., Lei M., Chen G., Chen Y., Fan M., Yan Q., Han Y., Meng X. // *Zhongguo Jiguang*. 2004. V. 31. N 4. P. 457–460.

FILGIDES AND THEIR DERIVATIVES

V.A. Bren, A.D. Dubonosov, academician of RAS V.I. Minkin

Last years data concerning the synthesis and photochemical properties of fulgides and their derivatives are generalized in the review.

REFERENCES

1. Stobbe H. 1905. Die Farbe der „Fulgensäuren“ und „Fulgide“. (7. Abhandlung über Butadienverbindungen). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 38(3): 3673–3682. (In German).
2. Margerum J.D., Miller L.J. 1971. Photochromic processes by tautomerism. In: *Photochromism*. (Ed. G.H.Brown). New York, Wiley: 557–632.
3. Heller H.G. 1986. New fatigue-resistant organic photochromic materials. *Special Publication, The Royal Society of Chemistry, Fine Chemical and Electronic Industry*. 60: 120–135.
4. Whittal J. 1990. 4n+2 Systems: Fulgides. In: *Photochromism: Molecules and Systems*. (Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent). Amsterdam, Elsevier: 467–492.
5. Whittal J. 1992. Fulgides and fulgimides – a promising class of photochromes for application. In: *Applied Photochromic Polymer Systems*. (Ed. C.B. McArdle). Glasgow, Blackie: 80–120.
6. Fan M., Yu L., Zhao W. 1999. Fulgide Family Compounds: Synthesis, Photochromism, and Applications. In: *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, V. 1*. (Eds. J.C. Crano, R. Guglielmetti). New York, Plenum: 141–206.
7. Yokoyama Y. 2000. Fulgides for Memories and Switches. *Chemical Reviews*. 100(5): 1717–1739.
8. Yokoyama Y., Kose M. 2004. Fulgides and Related Systems. In: *Organic Photochemistry and Photobiology, 2nd ed.* (Eds. W. Horspool, F. Lenci). London, New York, CRC Press: 86–1 – 86–13.
9. Kiji J., Okano T., Kitamura H., Yokoyama Y., Kubota S., Kurita Y. 1995. Synthesis and photochromic properties of fulgides with a *t*-butylsubstituent on the furyl- or thienylmethyliden Moiety. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 68(2): 616–619.
10. Kiji J., Konishi H., Okano T., Kometani S., Iwasa A. 1987. One-step Synthesis of Fulgides by Palladium-catalyzed Carbonylation of Substituted 2-Butyne-1,4-diols. *Chemistry Letters*. 16(2): 313–314.
11. Yokoyama Y., Sugisaka T., Yamaguchi Y., Yokoyama Y., Kiji J., Okano T., Takemoto A., Mio S. 2000. Highly Diastereoselective Photochromic Cyclization of a Bisthiénylfulgide. *Chemistry Letters*. 29(3): 220–221.
12. Gendy A.M.E., Mallouli A., Lepage Y. 1980. Synthesis of 1,4-Diaryl-2,3-diformylbutadienes. *Synthesis*. (11): 898–899.
13. Elbe H.-L., Köbrich G. 1974. Chirale Butadiene, 3. Darstellung und Konfiguration der drei isomeren Dibenzyliden-bernsteinsäuren α,δ -Diphenylfulgensäuren). *Chemische Berichte*. 107(5): 1654–1666. (In German).
14. Goldschmidt S., Riedle R., Reichardt A. 1957. Über die Bisdiphenylfulgide und die Spaltung der Bisdiphenylfulgensäure in Optisch Aktive Komponenten. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 604(1): 121–132. (In German).
15. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. 1999. Synthesis of novel photochromic fluorescing 2-indolylfulgimides. *Tetrahedron Letters*. 40(46): 8067–8069.
16. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. 2000. *Journal of Materials Chemistry*. 10(11): 2477–2482.
17. Reddy P.Y., Kondo S., Toru T., Ueno Y.J. 1997. Lewis Acid and Hexamethyldisilazane-Promoted Efficient Synthesis of N-Alkyl- and N-Arylimide Derivatives. *Journal of Organic Chemistry*. 62(8): 2652–2654.
18. Badland M., Cleaves A., Heller H.G., Hughes D.S., Hursthouse M.B. 2000. Photochromic heteroaromatic thiofulgides and dimethoxybutanoic acid lactones. *Chemical Communications*. (17): 1567–1568.
19. Shorunov S., Stoyanovich F., Lyuksaar S., Krayushkin M., Strokach Yu., Barachevsky V., Irie M. 2004. Novel photochromic fulgides. In: *4th International Symposium on Photochromism*. France, Arcachon: 163.
20. Heller H.G., Oliver S. 1981. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*: 197–201.
21. Heller H.G. Photochromics for the future. 1991. In: *Electronic Materials: from Silicon to Organics*. (Eds. L.S. Miller, J.B. Mullin). New York, Plenum: 471–483.

22. Yokoyama Y., Iwai T., Kera N., Hitomi I., Kurita Y. 1990. Steric Effect of Alkyliden Groups of Furylfulgides on the Photochromic Behavior. *Chemistry Letters*. (2): 263–264.
23. Kaneko A., Tomoda A., Ishizuka M., Suzuki H., Matsushima R. 1988. Photochemical Fatigue Resistances and Thermal Stabilities of Heterocyclic Fulgides in PMMA Film. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 61(10): 3569–3573.
24. Asiri A.M. 2003. Synthesis and photochromism of *E,E*-3,4-(3,5-dimethoxybenzylidene)succinic anhydride and its infra red active 2-dicyanomethylene derivative. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 159(1): 1–5.
25. Al-Shihry S.S. 2004. Photochromic compounds: fulgides. In: *4th International Symposium on Photochromism*. France, Arcachon: 75.
26. Han Y., Xiao J.-P., Li W., Yan W.P., Chen Y., Fan M.G. 2004. Synthesis and photochromism of a novel selenazolyl fulgide. *Research on Chemical Intermediates*. 30(4–5): 451–455.
27. Minkin V.I., Medyantseva E.A., Lyashik O.T., Metelitsa A.V., Andreeva I.M., Knyazhanskii M.I., Volbushko N.V. 1986. Photochromic fulgides of the indole series. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 22(11): 11274–11275.
28. Metelitsa A.V., Volbushko N.V., Lyashik O.T., Medyantseva E.A., Knyazev A.P., Knyazhanskii M.I., Minkin V.I. 1989. Photochemical cyclization of 1-methyl-3-indolymethylene (diphenylmethylene) succinic anhydride. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 25(5): 591–592.
29. Metelitsa A.V., Lyashik O.T., Aldoshin S.M., Kozina O.A., Volbushko N.V., Medyantseva E.A., Knyazhanskii M.I., Minkin V.I., Atovmyan A.O. 1990. Structure and photochromic transformations of fulgides of the indole series. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 26(1): 28–36.
30. Yokoyama Y., Okuyama T., Yokoyama Y., Asami M. 2001. Highly Diastereoselective Photochromic Cyclization of an Indolylfulgide Derivative Possessing C2-Symmetric Chiral Diol as an Auxiliary. *Chemistry Letters*. 30(11): 1112–1113.
31. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. 1999. Solvent and ring substitution effect on the photochromic behavior of fluorescent 2-indolylfulgide derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 125(1–3): 79–84.
32. Balenko S.K., Rybalkin V.P., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2004. [Synthesis of photochromic fulgides]. In: *Materialy VII mezhdunarodnogo simpoziuma po magnitnomu rezonansu*. Rostov-on-Don: 240–241. (In Russian).
33. Fedorovsky O.Yu., Ivanov V.L., Uzhinov B.M. 2000. The mechanisms of photochromic transformations of 2-indolylfulgides. *Russian Chemical Bulletin*. 49(6): 1026–1029.
34. Ishibashi Y., Murakami M., Miyasaka H. 2004. In: *4th International Symposium on Photochromism*. France, Arcachon: 157.
35. Port H., Gärtner P., Hennrich M., Rainsteiner I., Schöck T., Scymczak G. 2004. In: *4th International Symposium on Photochromism*. France, Arcachon: 158.
36. Matsushima R., Sakaguki H. 1997. Comparison of the photochromic properties of fulgides and fulgimides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 108(2–3): 239–245.
37. Wolak M.A., Thomas C.J., Gillespie N.B., Birge R.R., Lees W.J. 2003. Tuning the Optical Properties of Fluorinated Indolylfulgimides. *Journal of Organic Chemistry*. 68(2): 319–326.
38. Willner I., Rubin S., Riklin A. 1991. Photoregulation of papain activity through anchoring photochromic azo groups to the enzyme backbone. *Journal of the American Chemical Society*. 113(9): 3321–3325.
39. Wolak M.A., Gillespie N.B., Birge R.R., Lees W.J. 2003. Thermolysis of fluorinated cycloalkylidene fulgides yields a new class of photochromic compounds. *Chemical Communications*. (8): 992–993.
40. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. 2000. Photochromic cross-linked copolymer containing thermally stable fluorescing 2-indolylfulgimide. *Chemical Communications*. (17): 1641–1642.

41. Liang Y., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. 2002. Synthesis and Properties of Photochromic Fluorescing 2-Indolyl Fulgide and Fulgimide Copolymers. *Macromolecules*. 35(25): 9377–9382.
42. Lei M., Yao B., Chen Y., Han Y., Wang C., Wang Y., Menke N., Chen G., Fan M. 2003. Photochromic properties of fulgides. *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering* . 5060: 28–31.
43. Rentzepis P.M., Dvornikov A.S. 2004. Fluorescent photochromic fulgides, particularly for optical memories. *US patent 6693201 B1* 17. 12 p.
44. Zalesny R., Bartkowiak W., Leszczynski J. 2003. Theoretical study of the two-photon absorption in photochromic fulgides. *Journal of Luminescence*. 105(2–4): 111–116.
45. Fan M., Zhao L., Ming Y., Zhao W. 2002. *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu*. CN patent 1.352.162. 12 p. (In Chinese).
46. Yokoyama Y., Ohmori T., Okuyama T., Yokoyama Y., Uchida S. 2000. Liquid crystal display element. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 344: 283–288.
47. Yokoyama Y., Yumoto M. 2003. Novel liquid crystal display element. *Japan Kokai Tokkyo Koho*. JP patent 73, 381. 15 p.
48. Matsushima R., Morikane H., Kohno Y. 2003. Oxazolylfulgides as Yellow Photochromic Dyes. *Chemistry Letters*. 32(3): 302–303.
49. Ulrich K., Port H. 1990. Optical investigations of the valence isomerization of fulgides. *Journal of Molecular Structure*. 218: 45–50.
50. Tayu T., Kurita S. 1996. Optical properties and photo-coloration of furylfulgide single crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 57(4): 475–479.
51. Sekiya T., Fujita T., Ohta S., Kurita S. 2001. Photochromism in Furylfulgide Single Crystal under High Pressures. *Physica Status Solidi B*. 223(1): 355–359.
52. Kobatake S., Irie M. 2004. Photochromism of Furylfulgide in a Single-crystalline Phase. *Chemistry Letters*. 33(7): 904–905.
53. Liao N., Gong M., Xu D., Qi G., Zhang K. 2001. Singlebeam two-photon three-dimensional optical storage in a pyrrol-substituted fulgide photochromic material. *Chinese Science Bulletin*. 46(22): 1856–1858.
54. Lei M., Yao B., Chen Y., Han Y., Wang Y., Menke N., Zheng Y., Wang G., Fan M., Chen G. Experimental investigation of parallel optical data storage using pyrrolfulgide photochromic material. 2003. *Chinese Science Bulletin*. 48(15): 1548–1550.
55. Chen Y., Wang C., Fan M., Yao B., Menke N. 2004. Photochromic Fulgide for Holographic Recording. *Optical Materials*. 26(1): 75–77.
56. Wang Y., Yao B., Zheng Y., Menke N., Lei M., Chen G., Chen Y., Fan M., Yan Q., Han Y., Meng X. Optimization of 3D laser cutting head orientation. 2004. *Zhongguo Jiguang/Chinese Journal of Lasers*. 31(4): 457–460.