

УДК 541(14+64):542.954

## СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ С АЗОБЕНЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 2007 г. М. Л. Кештов\*, О. В. Венидиктова\*\*, В. А. Барачевский\*\*,  
В. А. Васнев\*, П. В. Петровский\*, А. Р. Хохлов\*

\*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Центр фотохимии Российской академии наук  
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.  
Принята в печать 28.08.2006 г.

Взаимодействием диацетиленов с бис-(цикlopентадиенонами) по реакции Дильса–Альдера синтезированы новые фотохромные фенилзамещенные полифенилены, содержащие азобензольные фрагменты в основной цепи макромолекул. Полученные полимеры обладают фотохромными свойствами, сочетают растворимость в обычных органических растворителях с высокими вязкостными и термическими характеристиками.

### ВВЕДЕНИЕ

Явление фотохромизма состоит в обратимом появлении у некоторых классов веществ окраски под действием света. Среди известных фотохромных органических соединений особый интерес представляют азосоединения, которые интенсивно исследуют как фоточувствительные компоненты в полимерных материалах. Интерес к изучению азобензолсодержащих полимеров обусловлен возможностью обратимого фотоуправления характеристиками материала путем изменения структуры и ориентации макромолекул в результате фотохромных и фотоанизотропных превращений азобензольных фрагментов [1]. Фотоиндукционные конформационные изменения фотохромных полимеров позволяют регулировать вязкость, показатель преломления, электропроводимость, pH, растворимость, механические свойства и другие характеристики [2].

Возможность направленного влияния на свойства материалов стимулирует поиск новых фотохромных полимеров, необходимых для создания эффективных светоконтролируемых функциональных материалов [3].

Новыми перспективными объектами для создания фотохромных систем являются фенилзамещенные полифенилены, которые обладают хорошей растворимостью и высокой термостойкостью [4, 5].

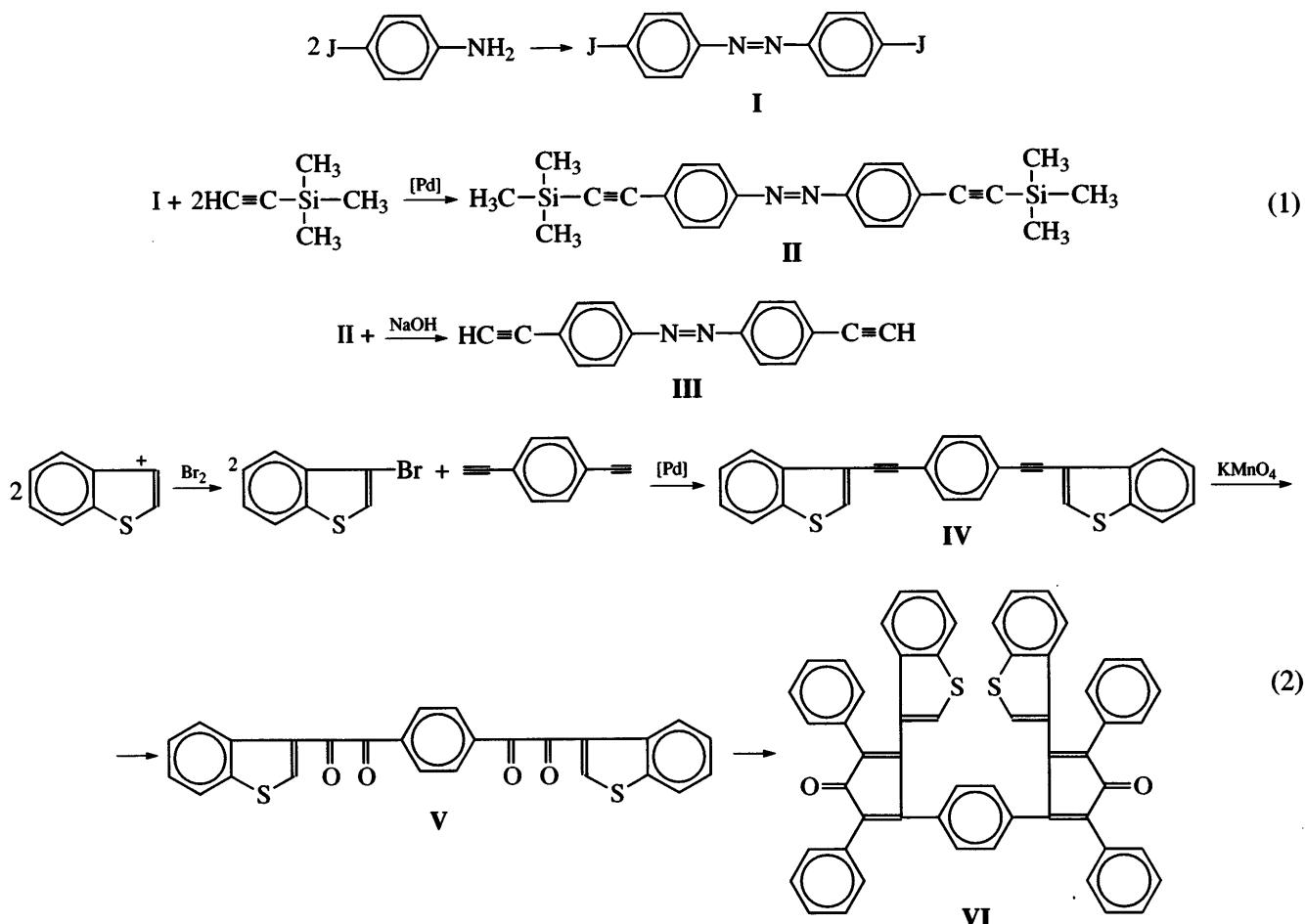
В настоящей работе взаимодействием 4,4'-диэтинилазобензола с бис-(цикlopентадиеноны) впервые получены азобензолсодержащие фенилированные полифенилены (АФПФ) и исследованы их фотохромные и другие свойства.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения АФПФ были разработаны новые бис-(цикlopентадиеноны) и осуществлен синтез 4,4'-диэтинилазобензола, включающий синтез 4,4'-дийодазобензола (I) с последующим его взаимодействием с двукратным мольным количеством триметилсилилацетилена и отщеплением триметилсилильной группы в соответствии со схемами (1) и (2)

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32798 и 05-03-32406).

E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбие-вич).



Строение промежуточных соединений 4,4'-дийодазобензола (I) и 4,4'-бис-(триметилсилилэтинил)азобензола (II), а также целевого 4,4'-диэтинилазобензола (III) подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК, КР, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. экспериментальную часть). ИК- и КР-спектры соединения III содержат полосы поглощения тройной связи при 3259 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) и 2155  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). В протонных спектрах соединения III присутствуют два дублета при  $\delta = 7.88$  (д,  $J = 8.2$  Гц, 4Н), 7.63 (д,  $J = 8.2$  Гц, 4Н) и один сигнэт при  $\delta = 3.24$  (с, 2Н,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), относящиеся к ароматическим протонам азобензольного и этинильного фрагментов соответственно. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  4,4'-диэтинилазобензола проявляются два резонансных пика, соответствующие этинильным углеродам при 83.44 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 82.98 м. д. ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) и ароматическим углеродам при 152.34, 133.59 ( $\text{CH}$ ), 125.86, 123.54 м. д. ( $\text{CH}$ ).

Синтез соединения VI был осуществлен в соответствии со схемой (2), предполагающей превращение бензотиофена в бромбензотиофен, обра-

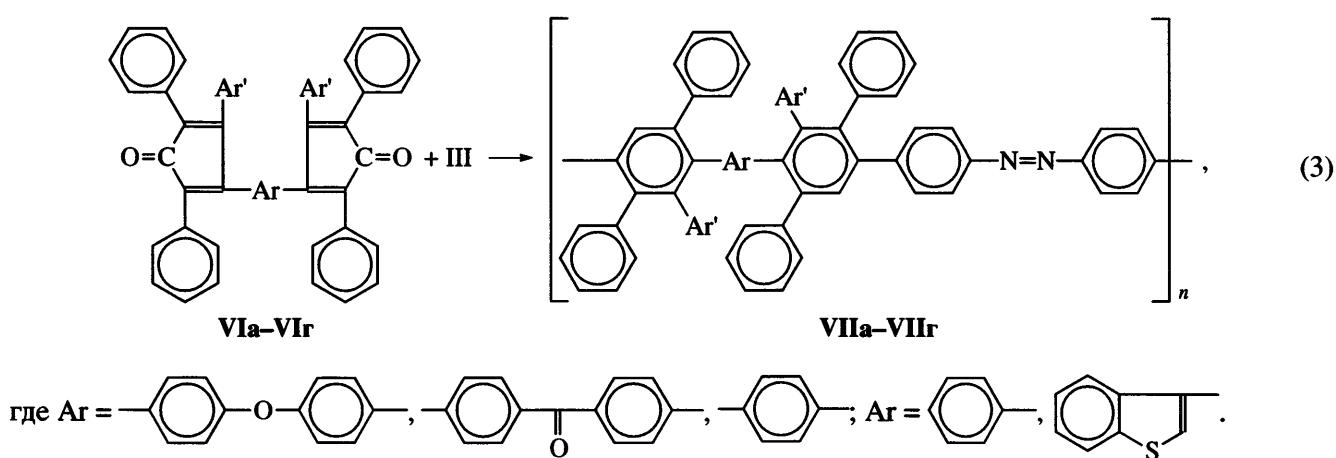
ботку последнего диэтинилбензолом, окисление образовавшегося диэтинилпроизводного (IV) в бис- $\alpha$ -дикетон (V) и обработку последнего двукратным мольным количеством 1,3-дифенилацетона. Состав и строение промежуточных соединений диэтинилпроизводного (IV), бис- $\alpha$ -дикетона (V), а также целевого бисциклона (VI) подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК, КР, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. экспериментальную часть). В частности, в КР-спектрах соединения IV присутствуют сильные полосы поглощения с максимумом 2191  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний ацетиленовых групп, а для соединения V наблюдается слабая полоса в области 1680  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям групп  $\text{C}=\text{O}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединения IV все протоны резонируют в ароматической области в интервале 8.2–7.3 м. д., в котором присутствуют два дублета, соответствующие  $\text{H}_a$  и  $\text{H}_c$  протонам бензотиофенового фрагмента, два интенсивных синглета, характерные для протонов тиофенового ( $\text{H}_e$ ) и центрального ароматиче-

ского ( $H_f$ ) фрагментов. В углеродных спектрах кроме двух характерных сигналов, относящихся к ацетиленовому фрагменту ( $\delta = 85.0$  и  $91.6$  м. д.), в области  $\delta = 118$ – $140$  м. д. присутствуют девять пиков, соответствующих девяти различным атомам углерода, четыре из которых четвертичные, что хорошо согласуется с предлагаемой структурой. В протонных спектрах соединения V сигналы сдвинуты в более слабое поле по отношению к диэтильльному промежуточному продукту (IV) и резонируют в интервале 7.6–9.1 м. д., где кроме двух синглетов и двух дублетов обнаруживается хорошо разрешенный мультиплет, относящийся к четырем протонам ( $H_a$ ,  $H_b$ ,  $H_c$ ,  $H_d$ ) бензотиофенового фрагмента.

Характерной особенностью спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения V является наличие слабопольных сигналов в области  $\sim 200$  м. д., соответствующих двум неэквивалентным углеродам  $\alpha$ -дикетонного фрагмента. В спектре также присутствуют девять хорошо разрешенных пиков, принадлежащих к

девятым различным атомам углерода ароматического фрагмента. В протонных спектрах соединения VI в области  $\delta = 6.74$  м. д. наблюдается интенсивный синглет, относящийся к четырем эквивалентным протонам центрального фениленового фрагмента ( $4H_a$ ), мультиплет в интервале  $\delta = 7.30$ – $7.00$  (м, 28Н, Ar–Н) и дублет в области  $\delta = 7.83$  (д, 2Н), соответствующие двум протонам тиофенового фрагмента. В углеродных спектрах соединения VI в ароматической части обнаруживается 21 сигнал, десять из которых относятся к 10 четвертичным атомам углерода, что согласуется с предлагаемой структурой. Характерной особенностью спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  бисциклона VI является наличие слабопольного сигнала в области  $\delta = 199.98$  м. д., принадлежащего карбонилу циклопентадиенонового фрагмента.

Синтез АФПФ был осуществлен взаимодействием соединения III с различными бисциклонаами (VI) по реакции Дильса–Альдера в соответствии со схемой

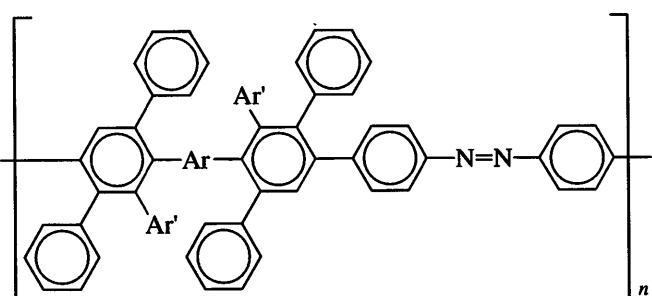


АФПФ синтезировали в 1,2,4-трихлорбензоле при  $140^\circ\text{C}$  в токе аргона в течение 10 ч. По ходу реакции бурно выделялась окись углерода и менялся цвет реакционной массы от красного (характерного для циклопентадиенона) до желтого, что свидетельствовало об окончании реакции. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию АФПФ с достаточно высокими вязкостными характеристиками (таблица).

Строение АФПФ было подтверждено данными ИК-Фурье-спектроскопии, КР-спектрами, а также методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В частности, в ИК-спектрах АФПФ отсутствуют максимумы

поглощения этинильных групп ( $2112\text{ cm}^{-1}$ ) и карбонильных фрагментов ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) тетрафенилцикlopентадиенонов, что указывает на образование полимера и свидетельствует о низкой концентрации концевых групп. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  также отсутствуют сигналы в области  $\sim 200$  и  $\sim 80$  м. д., свойственные циклопентадиеноевой и терминалной ацетиленовой группам; увеличивается сложность ароматической компоненты в результате образования новых фенильных колец. В отличие от большинства ароматических конденсационных полимеров АФПФ хорошо растворяются при комнатной температуре в органических растворителях – N-метилпирролидоне, ДМФА,

Некоторые характеристики АФПФ общей формулы



Полимер	-Ar-	-Ar'	$\Delta D^\Phi$	$\Delta D^T$	$\eta_{\text{пр}}$ ( <i>m</i> -крезол, 25°C), дL/g	$T_{\text{размягч}}$ , °C	$T_{10\%}$ , °C	Свойства пленок при растяжении	
								$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
VIIa			0.33	0.06	0.71	275	500	50	5
VIIб			0.20	0.06	0.65	290	510	40	8
VIIв			0.35	0.03	0.60	300	490	45	8
VIIг			0.46	0.06	0.52	310	520	40	6

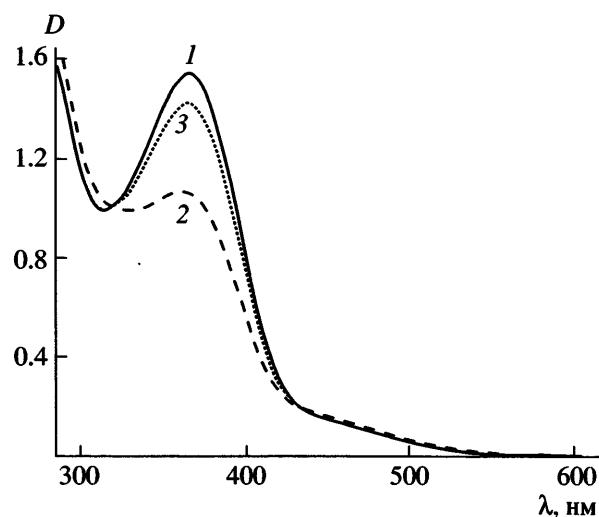
Примечание.  $\Delta D^\Phi$  – фотоиндуцированное изменение величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения *транс*-изомера при 365 нм после достижения фотостационарного равновесия;  $\Delta D^T$  – увеличение значения оптической плотности в максимуме той же полосы за одно и то же время хранения растворов в темноте (60 мин);  $T_{10\%}$  – температура 10%-ной потери массы при нагревании на воздухе со скоростью 20 град/мин.

ДМСО, ДМАА, *m*-крезоле, хлороформе и хлористом метилене. Особый интерес вызывает то, что АФПФ растворимы в толуоле и *n*-ксилоле. По-видимому, это обусловлено наличием большого числа фенильных боковых заместителей и различных изомерных структур, образующихся в результате поликонденсации по Дильсу–Альдеру и затрудняющих плотную упаковку макромолекул. Хорошая растворимость АФПФ в хлороформе и достаточно высокие вязкостные характеристики позволили получить на их основе прочные эластичные пленки, механические свойства которых приведены в таблице.

Как видно, предел прочности и удлинение при разрыве лежат в интервале 52–39 МПа и 8–5% соответственно. Температуры размягчения  $T_{\text{размягч}}$  АФПФ, найденные из термомеханических криевых, варьируются в пределах 275–310°C. В зависимости от структуры циклопентадиенононового фрагмента.  $T_{\text{размягч}}$  уменьшается в ряду VIIг >

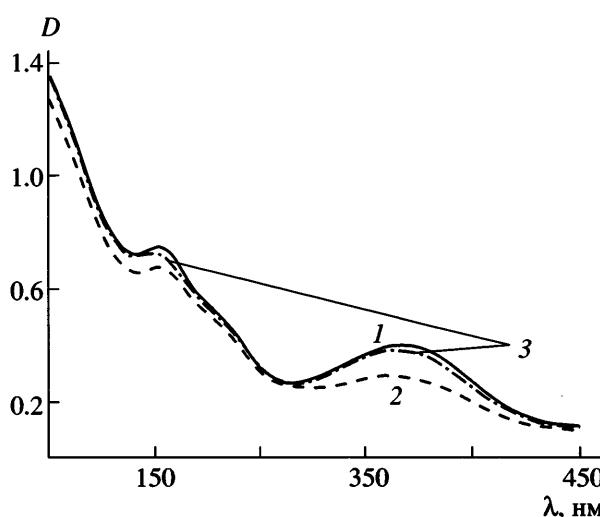
> VIIв > VIIб > VIIа. По данным ТГА на воздухе, АФПФ обнаруживают высокую термостабильность: температура 10%-ной потери массы полимеров находится в интервале 490–520°C.

Типичные обратимые спектральные изменения для полимера VIIг в толуоле ( $c = 5 \times 10^{-4}$  моль/л) под действием УФ- и видимого излучения представлены на рис. 1. До облучения раствора полимер находится в *транс*-форме, поглощающей при 365 нм (рис. 1, кривая 1). Под действием УФ-излучения интенсивность этой полосы поглощения понижается (рис. 1, кривая 2). Одновременно слабо возрастает поглощение в области 450–500 нм, обусловленное, как известно, поглощением *цис*-изомера [1]. Первоначальная интенсивность коротковолновой полосы поглощения восстанавливается после облучения раствора видимым светом (рис. 1, кривая 3), а также за счет спонтанной релаксации раствора в темноте (таблица).



**Рис. 1.** Спектры поглощения раствора полимера VIIг в толуоле до облучения (1), после облучения светом ртутно-ксеноновой лампы через светофильтр УФС-8 в течение 100 с (2) и после дальнейшего облучения светом HgXe-лампы через фильтр ЖС-12 в течение 80 с (3).

Эффективность фотохромных превращений синтезированных полимеров в растворах в толуоле зависит от строения их макромолекул (таблица). Наибольшее фотоиндуцированное уменьшение оптической плотности растворов при 365 нм под действием УФ-света наблюдалось для полимера VIIг. Полимеры VIIа, VIIб и VIIв оказались менее светочувствительными. Сравнивая светочувствительность указанных полимеров, можно предположить, что это связано с различиями в величине их вязкости. Наиболее эффективные фотохромные превращения, наблюдаемые для полимера VIIг, согласуются с наименьшей его вязкостью по сравнению с другими полимерами. Однако наибольшие затруднения *транс*-*цис*-фотоизомеризации наблюдались для полимера VIIб, обладающего практически той же вязкостью, что и полимеры VIIа и VIIв. Этот же полимер характеризовался и более медленным восстановлением интенсивности полосы поглощения при 365 нм в темноте после выключения света. Эффективность темновой релаксации для остальных полимеров за одно и то же время выдержки их растворов в темноте была в 3–6 раз выше. Можно предположить, что в данном случае наблюдаемые различия в кинетике процессов *транс*-*цис*-фотоизомеризации и темновой *цис*-*транс*-изомеризации обусловлены структурными различиями указанных соединений. Возможно, наличие карбонильного за-



**Рис. 2.** Спектры поглощения полимерной пленки на основе VIIа до облучения (1), после облучения светом ртутно-ксеноновой лампы через светофильтр УФС-8 в течение 60 с (2) и после нагревания при 130°C в течение 5 мин (3).

местителя в полимере VIIб определяет возможность реализации межмолекулярного взаимодействия.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на эффективность фотохромных превращений особенно проявляется при исследовании фотохромизма концентрированных растворов ( $c = 5 \times 10^{-3}$  моль/л), а также пленок перечисленных полимеров. Обнаружено, что в этих системах фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения 365 нм при тех же условиях понижается более чем в 2 раза (рис. 2).

Таким образом, в результате спектрально-кинетических исследований установлено, что все синтезированные полимеры являются фотохромными. Эффективность фотохромных превращений полимеров зависит как от их структуры и вязкости, так и от межмолекулярного взаимодействия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  исходных соединений и полимеров записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соот-

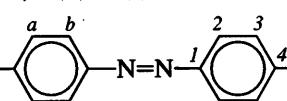
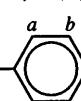
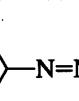
ветственно. ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра "Perkin-Elmer 1720-X", ТГА осуществляли на приборе "Perkin-Elmer TGA-7" при нагревании со скоростью 20 град/мин.

Для приготовления растворов полимеров в качестве растворителя использовали толуол квалификации о. с. ч. Концентрация полимеров в растворах составляла  $5 \times 10^{-3}$  и  $5 \times 10^{-4}$  моль/л. Полимерные пленки готовили поливом раствора полимера в хлороформе квалификации х. ч. ("Фарм") на кварцевую подложку. Полученный слой высушивали в течение 10–30 мин. Для спектрально-кинетических исследований использовали образцы пленок без снятия с подложки.

Спектральные исследования выполняли на спектрофотометре "Cary 50" ("Varian") при комнатной температуре (растворы помещали в кварцевые кюветы толщиной 1 см), а кинетические параметры – на том же спектрофотометре, определяя изменение оптической плотности на длине волны 365 нм.

Эффективность *транс*-*цик*-фотоизомеризации оценивали по фотоиндуцированному изменению величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения *транс*-изомера при 365 нм после достижения фотостационарного равновесия ( $\Delta D_{\Phi}$ ). Эффективность темновой *цик*-*транс*-изомеризации находили по увеличению значения оптической плотности в максимуме той же полосы за одно и то же время хранения растворов в темноте – 60 мин ( $\Delta D_T$ ).

#### 4,4'-Дийодоазобензол (I)

  
J——N=N——J. В двугорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 2.1902 г (10 ммоля) *n*-йоданилина, 3.296 г (6 ммоля) MnO<sub>2</sub> и 50 мл толуола. Реакционную массу кипятили 6 ч, после чего осадок отфильтровывали, растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток перекристаллизовали из гептана. Выход 2.33 г (90%).  $T_{пл} = 241$ – $243^{\circ}\text{C}$  (по лит. данным [6]  $T_{пл} = 242$ – $244^{\circ}\text{C}$ ). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; δ, м. д.): 7.89 (д,  $J = 8.7$  Гц, 4Н, H<sub>a</sub>); 7.65 (д,  $J = 8.7$  Гц, 4Н, H<sub>b</sub>). ЯМР

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; δ, м. д.): 151.9(C<sup>1</sup>), 138.6(C<sup>2</sup>), 124.5(C<sup>3</sup>), 98.1(C<sup>4</sup>).

Найдено, %: C 33.31; H 1.90; N 6.44.

Для C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>J<sub>2</sub>N<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 33.21; H 1.86; N 6.45.

#### 4,4'-Бис-(триметилсилилэтинил)азобензол (II).

В трехгорлую колбу, емкостью 200 мл, снабженную мешалкой и вводом для аргона, помещали 8.86 г (20.32 ммоля) соединения I, 1.7 мл (48.77 ммоля) триметилсилилацентилен, 160 мл триэтиламина и 160 мл ТГФ. При перемешивании в токе аргона к этой смеси добавляли 0.56 г Ph<sub>3</sub>P, 0.45 г палладиевого катализатора и 0.4 г CuI. Затем реакционную смесь нагревали до 40°C и при этой температуре продолжали реакцию в течение 10 ч. После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровали, растворитель упаривали на роторном испарителе. Остаток перекристаллизовали из гексана. Выход 2.33 г (90%).  $T_{пл} = 168$ – $170^{\circ}\text{C}$ . КР (см<sup>-1</sup>): 2111 (C≡C). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; δ, м. д.): 7.86 (д,  $J = 8.6$  Гц, 4Н,), 7.60 (д,  $J = 8.6$  Гц, 4Н), 0.27 (с, 18Н, SiMe<sub>3</sub>).

Найдено, %: C 70.48; H 6.95; Si 7.35; N 7.31.

Для C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

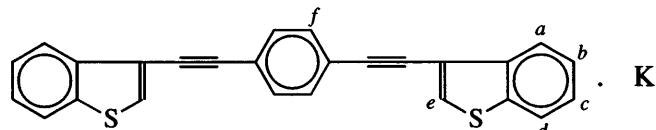
вычислено, %: C 70.54; H 7.00; Si 7.50; N 7.48.

4,4'-Диэтинилазобензол (III). К раствору 4,4'-бис-(триметилсилилэтинил)азобензола (II) 3.000 г (8 ммоля) в ТГФ (60 мл) и MeOH (60 мл) добавляли KOH 0.9 г (16 ммоля) в воде (50 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем после удаления растворителя в вакууме продукт экстрагировали эфиром (100 мл). Раствор эфира дважды промывали дистиллированной водой (100 мл) и сушили сульфатом магния, после чего осадок отфильтровали, а растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученный темно-оранжевый продукт хроматографировали на силикагеле, используя бензол в качестве элюента. Выход 1.1 г (60%).  $T_{пл} = 183$ – $185^{\circ}\text{C}$ . КР (см<sup>-1</sup>): 2110 см<sup>-1</sup> (C≡C), 3259 см<sup>-1</sup> (C≡CH). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; δ, м. д.): 7.88 (д,  $J = 8.2$  Гц, 4Н), 7.63 (д,  $J = 8.2$  Гц, 4Н), 3.24 (с, 2Н, C≡CH). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; δ, м. д.): 152.34, 133.59

(CH), 125.86, 123.54 (CH), 83.44 (C≡C), 82.98 (C≡CH).

Найдено, %: C 83.46; H 4.30; N 11.98.  
Для C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 83.46; H 4.38; N 12.16.

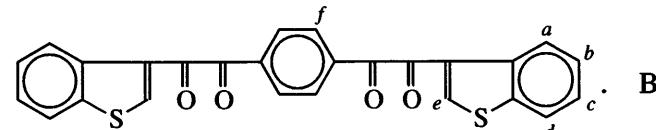
**1,4-Бис-(2-этинилбензотиофен)бензол (IV).**



раствору 0.6308 г (5 ммолей) 1,4-диэтилбензола и 2.1308 г (10 ммолей) бромбензотиофена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоля) PdCl<sub>2</sub> (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>, 0.013 г (0.05 ммоля) Ph<sub>3</sub>P, 0.019 г (0.01 ммоля) CuI. Реакционную массу кипятили 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 10%-ным водным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт белого цвета сушили в вакууме, выход 1.8548 (95%). T<sub>пл</sub> = 197–199°C (из бутанола). КР (см<sup>-1</sup>): 2191 (C≡C). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; δ, м. д.): 7.50 (т, J = 7.2 Гц, 2H, H<sub>c</sub>), 7.58 (т, J = 7.2 Гц, 2H, H<sub>b</sub>), 7.68 (с, 4H, H<sub>f</sub>), 7.78 (с, 2H, H<sub>e</sub>), 7.95 (д, J = 8.0 Гц, 2H, H<sub>d</sub>), 8.13 (д, J = 8.0 Гц, 2H, H<sub>a</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; δ, м. д.): 85.07 (C≡C), 91.62 (C≡C), 118.18, 122.69 (C), 123.07 (C), 123.11 (CH), 124.83 (CH), 125.18 (CH), 130.21 (CH), 131.67 (CH), 131.73 (CH), 138.88 (CH), 139.09 (CH).

Найдено, %: C 80.01; H 3.66; S 16.81.  
Для C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>  
вычислено %: C 79.97; H 3.61; S 16.42.

**1,4-Бис-(2-глиоксалилбензотиофен)бензол (V).**

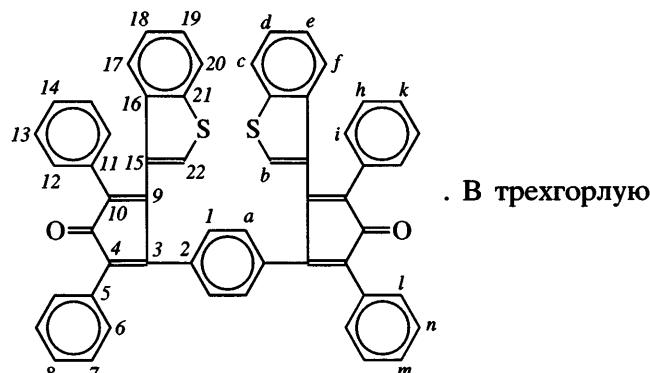


трехгорную колбу загружали 2.3429 г (6 ммоля) 1,4-бис-(2-этинилбензотиофен)бензола (IV), 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды и 3.78 г KMnO<sub>4</sub> и кипятили реакционную массу 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровывали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат

и ацетон от промывки объединили и упаривали на роторном испарителе; остаток промывали водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме и кристаллизовали из бутанола. Получили тетракетон в виде лимонно-желтого порошка; выход 2.4270 г (89%). T<sub>пл</sub> = 238–240°C. КР (см<sup>-1</sup>): 1680 (C=O). ЯМР <sup>1</sup>H (ДМФА; δ, м. д.): 7.65 (т, J = 7.1 Гц, 2H, H<sub>c</sub>), 7.72 (т, J = 7.1 Гц, 2H, H<sub>b</sub>); 8.28 (д, J = 8.0 Гц, 2H, H<sub>d</sub>), 8.36 (с, 4H, H<sub>f</sub>); 8.82 (д, J = 8.0 Гц, 2H, H<sub>b</sub>), 9.14 (с, 2H, H<sub>e</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (ДМФА; δ, м. д.): 124.54, 124.70, 128.32, 129.65, 129.87, 130.08, 132.69 (CH), 135.12 (CH), 135.69, 146.59 (CH), 194.46 (CO), 194.54 (CO).

Найдено, %: C 8.71; H 3.24; S 13.83.  
Для C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
вычислено, %: C 68.71; H 3.10; S 14.11.

**Синтез бисцикlopентадиенона (VIr)**



. В трехгорную

колбу емкостью 1000 мл, снабженную мешалкой, холодильником и капельной воронкой, загружали (26 ммоля) бис-α-дикетона V и 10.9 г (52 ммоля) 1,3-дифенилацетона в 700 мл абсолютного этанола. Смесь доводили до кипения, после чего добавляли по каплям 1 г KOH в 20 мл абсолютно го этанола в течение 1 ч. Реакционную массу охлаждали, выпавший темно-фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме при 80°C в течение 5 ч. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя толуол как элюент. Выход (72.2%), T<sub>пл</sub> = 271–273°C. КР (см<sup>-1</sup>): 1709 (C=O). ЯМР <sup>1</sup>H (ДМФА; δ, м. д.): 7.83 (д, 2H), 7.30–7.00 (м, 28H, Ar-H), 6.74 (с, 4H). ЯМР <sup>13</sup>C (ДМФА; δ, м. д.): 199.98 (C=O), 153.39 (C<sup>3</sup>), 148.03 (C<sup>9</sup>), 139.63 (C<sup>16</sup>), 136.32 (C<sup>21</sup>), 133.35 (C<sup>2</sup>), 130.66 (C<sup>11</sup>), 130.22 (C<sup>15</sup>), 129.93 (CH<sup>6</sup>), 129.30 (CH<sup>12</sup>), 128.93 (C<sup>10</sup>), 128.70 (CH<sup>14</sup>), 127.99 (CH<sup>8</sup>), 127.93 (CH<sup>7</sup>), 127.63 (CH<sup>1</sup>), 127.39 (CH<sup>13</sup>), 126.03

(C<sup>5</sup>), 125.28 (C<sup>4</sup>), 124.45 (CH<sup>19</sup>), 123.95 (CH<sup>18</sup>), 123.77 (CH<sup>20</sup>), 122.45 (CH<sup>22,17</sup>).

Найдено, %: C 83.78; H 4.27; S 7.93.

Для C<sub>56</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 83.76; H 4.27; S 7.99.

Аналогично синтезировали все остальные бисцикlopентадиеноны, характеристики которых соответствуют литературным данным [7, 8].

**Синтез АФПФ (VIIг).** В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, вводом для аргона и обратным холодильником, загружали 0.6908 г (1 ммоль) соединения VIIг, 0.2303 г (1 ммоль) 4,4'-диэтилиазобензола, 2.9 мл трихлорбензола. Реакционную смесь перемешивали при 130–140°C в токе аргона в течение 7–9 ч. После охлаждения выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок отфильтровывали, промывали и сушили в вакууме при 120°C в течение 24 ч. Аналогично синтезировали все АФПФ, характеристики которых приведены в таблице.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar G.S., Neckers D.C. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1915.
2. Xie S., Natansohn A., Rochon P. // Chem. Mat. 1993. V. 5. № 2. P. 403.
3. Nirmal K., Viswanathan L., Kim Yu., Bian Sh., Williams J., Lin W., Li L., Samuelson L., Kumar J., Tripathy S. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 8. P. 1941.
4. Kumar U., Neenan T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 1. P. 124.
5. Кештев М.Л., Русанов А.Л., Киреев В.В., Кирилов А.А., Кештова С.В., Ужинов Б.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 957.
6. Nourreddin N.A., Bellgrade J.W. // Synthesis. 1999. V. 6. № 4. P. 939.
7. Ogliaruso M.A., Romanelli M.G., Becker E.I. // Chem. Rev. 1965. V. 65. № 2. P. 261.
8. Русанов А.Л., Кештев М.Л., Кештова С.В., Петровский П.В., Кундина Ю.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 11. С. 1931.

## Synthesis and Photophysical Properties of Photochromic Phenyl-Substituted Polyphenylenes with Main-Chain Azobenzene Fragments

M. L. Keshtov<sup>a</sup>, O. V. Venidiktova<sup>b</sup>, V. A. Barachevskii<sup>b</sup>, V. A. Vasnev<sup>a</sup>,  
P. V. Petrovskii<sup>a</sup>, and A. R. Khokhlov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences,  
ul. Novatorov 7a, Moscow, 119421 Russia  
e-mail: keshtov@ineos.ac.ru

**Abstract**—New photochromic phenyl-substituted polyphenylenes containing azobenzene fragments in the backbone have been synthesized by the interaction of diacetylenes with bis(cyclopentadienones) via the Diels–Alder reaction. The polymers thus prepared exhibit the photochromic behavior and combine solubility in common organic solvent with high viscosity and thermal characteristics.