

УДК 541.64:678.664

10.15407/polymerj.40.04.254

## Олигомерные силсесквиоксаны, содержащие азобензольные хромофорные фрагменты в органическом обрамлении, на основе силсесквиоксанов с эпоксидными группами

М.А. Гуменная<sup>1</sup>, Н.С. Клименко<sup>1</sup>, А.В. Стрюцкий<sup>1</sup>, О.А. Собко<sup>1</sup>, А.В. Шевчук<sup>2</sup>, В.В. Кравченко<sup>2</sup>, А.В. Кравченко<sup>2</sup>, В.В. Шевченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины

50, Харьковское шоссе, Киев, 02660, Украина

*Предложен метод синтеза хромофорсодержащих амфифильных реакционноспособных олигомерных силсесквиоксанов, основанный на реакции между гидроксильными группами азокрасителей 4-(фенилазо)фенола или 4-[4-(фенилазо)фенилазо]-о-крезола и эпоксидными группами силсесквиоксанов. Строение синтезированных веществ охарактеризовано методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Методом УФ-Вид спектроскопии исследованы оптические свойства исходной смеси олигомерных силсесквиоксанов и синтезированных веществ. Присоединение данных азокрасителей к силсесквиоксановому ядру не оказывает значительного влияния на оптические свойства хромофоров. В то же время, присутствие в органическом обрамлении реакционноспособных групп открывает возможности получения на их основе способных к фотоизомеризации полимеров с ковалентным связыванием хромофоров.*

**Ключевые слова:** олигомерные силсесквиоксаны, функционализация, азокрасители, поглощение света, фотоизомеризация.

### Введение.

Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) общей формулы (RSiO<sub>1.5</sub>)<sub>n</sub> представляют собой наноразмерные гибридные органико-неорганические соединения, которые в последнее время вызывают значительный интерес как исходные вещества для создания нанокомпозитных материалов [1–3] перспективных для применения в медицине, оптике и электронике [3–5]. Внимание к POSS объясняется возможностью сочетания в одной молекуле свойств неорганического силсесквиоксанового ядра и различных органических фрагментов [1–3], среди которых и молекулы хромофоров [6–23].

Введение силсесквиоксанового ядра в материалы, содержащие хромофорные фрагменты, приводит к повышению их термической [6–10] и химической [11] стойкости, фотостабильности [9–12], способности рассеивать тепло [13], улучшению механических свойств [8, 14].

Полифункциональность POSS открывает возможность сочетать в одной молекуле несколько различных хромофоров [6, 15] либо комбинировать их с другими функциональными фрагментами [16, 17] и изменять

свойства полученных материалов. Благодаря звёздообразному строению полученных соединений, хромофорные фрагменты в них являются пространственно разделёнными, что препятствует их агрегации и способствует повышению яркости и квантовой эффективности флуоресценции [6, 15–18].

При этом тип использованных для функционализации POSS хромофоров определяет физические характеристики и область дальнейшего применения синтезированных соединений. Ряд работ посвящён POSS, содержащим в органической составляющей фрагменты азокрасителей [7, 8, 15, 19–22]. Характерной особенностью таких красителей является их способность к фотоизомеризации – обратимым переходам из более стабильной *транс*-формы в менее стабильную *цис*-форму при использовании света определенной длины волны. Изомеризация приводит к переходу между поглощением *n-π\** в видимой области и поглощением *π-π\** в ультрафиолетовом диапазоне. Данные свойства были использованы для электронных переключателей в искусственных мышцах, поверхностно-модифицированных материалах, жидкокристаллических полимерах,

голографических записывающих устройствах, а также в нелинейных оптических устройствах [22].

Наиболее распространёнными способами введения хромофоров в органическое обрамление силесквиоксанового ядра являются гидросилилирование [6, 7, 16, 18–20], Heck reaction [9, 15] (катализируемая палладием реакция между октавинил-POSS и бромсодержащими красителями в присутствии оснований), реакции между аминсодержащими POSS и красителями, в состав которых входят хлор [8], ангидридные [23] либо карбоксильные [10] группы. Использование реакции между эпоксидной и гидроксильной группами с этой целью неизвестно. Вместе с тем, преимуществом данной реакции при введении хромофорных фрагментов в состав POSS является образование в результате раскрытия эпоксидного кольца гидроксильных групп, которые способствуют повышению гидрофильности полученных соединений и делают их реакционноспособными, что открывает возможность вводить их в состав полимеров путём ковалентного связывания.

Следует отметить, что все известные хромофорсодержащие POSS получены на основе индивидуальных октаэдральных силесквиоксанов, отличающихся сложностью синтеза и высокой стоимостью. Сохраняя функцию неорганической составляющей при сочетании с красителями использование смесей олигомерных силесквиоксанов различного строения для введения хромофорных групп позволяет упростить синтез получаемых соединений. С этой целью была использована реакция смеси олигомерных силесквиоксанов, содержащих эпоксидные группы, с гидроксилсодержащими азокрасителями.

#### Экспериментальная часть.

**Материалы.** 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (ГТМС, Aldrich, 98 %), 4-(фенилазо)фенол (Solvent Yellow 7, Aldrich, 98 %), 4-[4-(фенилазо)фенилазо]-*o*-крезол (Disperse yellow 7, Aldrich, 95 %), N, N – диметилбензиламин (БДМА, Aldrich, ≥99 %) и трифенилфосфин (Aldrich, 99 %) использовали без дополнительной очистки. Тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформамид (ДМФА) и гексан были перегнаны перед применением.

**Синтез смеси олигомерных силесквиоксанов, содержащих в органическом обрамлении эпоксидные группы (POSS-Ep),** осуществляли согласно известной методике [24]. К раствору 10 г ГТМС в 25 мл ТГФ при перемешивании прибавляли 15,23 г воды и каплю БДМА. Колбу с реакционной смесью оснащали обратным холодильником. Синтез проводили при температуре 110 °С на протяжении 3 ч. Растворитель и воду удаляли при пониженном давлении. Полученное вещество высушивали в вакууме при температуре 40 °С. Продукт реакции представляет собой твёрдое прозрачное вещество. Выход 5,81 г (82 %). Содержание эпоксидных групп: найдено 25,27 %, рассчитано 25,75 %.

ИК-спектр:  $\nu$  C–O–C и  $\nu$  Si–O–Si-связей (968–1188  $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu$  C–H-связей CH- и  $\text{CH}_2$ -групп (2785–2979  $\text{см}^{-1}$ ),  $\delta$  C–H связей CH- и  $\text{CH}_2$ -групп (1456  $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu$  O–H-связи (3170–3651  $\text{см}^{-1}$ ).

**Синтез смеси олигомерных силесквиоксанов, содержащих в органическом обрамлении фрагменты 4-(фенилазо)фенола (POSS-Pp).** К раствору 1,79 г (0,00882 г-экв) 4-(фенилазо)фенола в 3 мл ДМФА при перемешивании прибавляли раствор 1,50 г (0,00882 г-экв) POSS-Ep в 7 мл ДМФА. Реакцию осуществляли при температуре 100 °С в присутствии катализатора трифенилфосфина до исчезновения эпоксидных групп, которое определяли методом ИК-спектроскопии. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученное вещество промывали гексаном и высушивали в вакууме при температуре 70 °С. Продукт реакции представляет собой твёрдое вещество коричневого цвета. Выход 2,83 г (87 %).

ИК-спектр:  $\nu$  C–O–C и  $\nu$  Si–O–Si-связей (1112  $\text{см}^{-1}$ , 1037  $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu$  C–H-связей CH- и  $\text{CH}_2$ -групп (2821–2985  $\text{см}^{-1}$ ),  $\delta$  C–H-связей CH- и  $\text{CH}_2$ -групп (1465  $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu$  C–H-связей ароматических фрагментов (3064  $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu$  C=C-связей ароматических фрагментов (1475–1631  $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu$  O–H-связей (3108–3689  $\text{см}^{-1}$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ): 0,61 ( $\text{SiO}_{1,5}\text{--CH}_2\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--}$ , 2H); 1,59 ( $\text{SiO}_{1,5}\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--}$ , 2H); 3,38 ( $\text{SiO}_{1,5}\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--CH}_2\text{--O--}$ ;  $\text{SiO}_{1,5}\text{--(CH}_2\text{)}_3\text{--O--CH}_2\text{--}$ ;  $\text{SiO}_{1,5}\text{--(CH}_2\text{)}_3\text{--O--CH}_2\text{--CH(OH)--}$ ;  $\text{SiO}_{1,5}\text{--(CH}_2\text{)}_3\text{--O--CH}_2\text{--CH(OH)--}$ , 6H); 3,97 ( $\text{--CH}_2\text{--O--Ar}$ , 2H); 7,06–7,81 (Ar–H, 9H) м.д.

**Синтез смеси олигомерных силесквиоксанов, содержащих в органическом обрамлении фрагменты 4-[4-(фенилазо)фенилазо]-*o*-крезола (POSS-DY7),** осуществляли по аналогичной методике. К раствору 1,96 г (0,00589 г-экв) 4-[4-(фенилазо)фенилазо]-*o*-крезола в 3 мл ДМФА при перемешивании прибавляли раствор 1,00 г (0,00588 г-экв) POSS-Ep в 5 мл ДМФА. Продукт реакции представляет собой твёрдое вещество чёрного цвета. Выход: 2,72 г (95 %).

ИК-спектр:  $\nu$  C–O–C и  $\nu$  Si–O–Si связей (1105  $\text{см}^{-1}$ , 1035  $\text{см}^{-1}$ );  $\nu$  C–H-связей CH- и  $\text{CH}_2$ -групп (2821–3000  $\text{см}^{-1}$ );  $\delta$  C–H-связей CH- и  $\text{CH}_2$ -групп (1465  $\text{см}^{-1}$ );  $\nu$  C–H-связей ароматических фрагментов (3064  $\text{см}^{-1}$ );  $\nu$  C=C-связей ароматических фрагментов (1475–1627  $\text{см}^{-1}$ );  $\nu$  O–H-связей (3106–3683  $\text{см}^{-1}$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ): 0,60 ( $\text{SiO}_{1,5}\text{--CH}_2\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--}$ , 2H); 1,58 ( $\text{SiO}_{1,5}\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--}$ , 2H); 2,19 ( $\text{CH}_3\text{--Ar}$ , 3H); 3,36 ( $\text{SiO}_{1,5}\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--CH}_2\text{--O--}$ ,  $\text{SiO}_{1,5}\text{--(CH}_2\text{)}_3\text{--O--CH}_2\text{--}$ ,  $\text{SiO}_{1,5}\text{--(CH}_2\text{)}_3\text{--O--CH}_2\text{--CH(OH)--}$ ,  $\text{SiO}_{1,5}\text{--(CH}_2\text{)}_3\text{--O--CH}_2\text{--CH(OH)--}$ , 6H); 3,97 ( $\text{--CH}_2\text{--O--Ar}$ , 2H); 7,60–7,83 (Ar–H, 12H) м.д.

**Методы исследования.** ИК-спектры снимали на спектрофотометре TENSOR 37 FT-IR в спектральной области 600–4000  $\text{см}^{-1}$ ,  $^1\text{H}$  ЯМР спектры – на спектрометре Varian VXR-400 МГц с использованием в качестве растворителя ДМСО- $d_6$ . Спектры MALDI ToF MS были получены на масс-спектрометре

AUTOFLEX®IILRF20 (“Bruker Daltonics”), оснащённым азотным лазером ( $\lambda = 337$  нм). Использовали линейный режим разделения по массам для положительных ионов. Для уменьшения статистической ошибки определение молекулярных масс проводили накоплением сигналов полученных облучением мишени в 50 различных точках. В качестве матрицы использовали 2,4-дигидроксibenзойную кислоту (“Aldrich”, 99 %) и синапиновую кислоту (“Fluka”, >99 %). Образцы для исследований получали смешиванием раствора матрицы (20 мг/мл) и раствора POSS-Ep (10 мг/мл) в ДМФА в объемном соотношении 10:1.

MMP полимеров анализировали методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе “Waters Alliance GPCV 2000” (США), снабженном рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами, а также дополнительным детектором по светорассеянию DAWN HELEOS II. Колонка PLgel 5 mm MIXED-C, элюент – N-метилпирролидон, скорость потока 1 мл/мин, температура 70 °С. Образцы полимеров перед проведением анализа фильтровали через PTFE фильтр Anator25 (“Whatman”) 0,2 мкм. Молекулярные массы полимеров определяли на основе калибровки по полистирольным стандартам с узким MMP. Программное обеспечение Empower.

Зависимость потери массы от температуры, а также температуру начала термоокислительной деструкции, которая отвечает 5 % потери массы ( $T_{d5\%}$ ), определяли методом ТГА с использованием прибора Q50 (TA Instruments, USA) в диапазоне от комнатной до температуры 700 °С.

Спектральный анализ образцов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра проводили на спектрофотометре ULAB 108UV в спектральном диапазоне

250–900 нм с разрешающей способностью  $\pm 0,5$  нм. Для измерений использовали растворы полимеров в ДМФА концентрацией 0,01 мг/мл с применением кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм. В качестве стандарта использовали чистый ДМФА.

### Результаты исследования и их обсуждение.

Введение в состав органического обрамления силсесквиоксанового ядра способных к фотоизомеризации азокрасителей осуществляли реакцией смеси POSS, содержащей эпоксидные группы (POSS-Ep), и красителей с функциональной гидроксильной группой: 4-(фенилазо)фенолом (Solvent Yellow 7) или 4-[4-(фенилазо)фенилазо]-*o*-крезолом (Disperse yellow 7) (рис. 1).

POSS-Ep был получен согласно известной методике [24] путём гидролитической конденсации 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (ГТМС) в присутствии БДМА в разбавленном (концентрация 20 %) растворе при двадцатикратном мольном избытке воды по отношению к ГТМС. Полученный продукт (POSS-Ep) является собой прозрачное стеклообразное вещество, растворимое в ацетоне, ТГФ и ДМФА.

Согласно данным MALDI ToF масс-спектрометрии (рис. 2), POSS-Ep является смесью силсесквиоксановых структур общей формулы  $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$ , среди которых линейные, лестничные, полностью и неполностью конденсированные соединения со степенью полимеризации  $n = 8-13$ .

Поскольку заряд ионов составляет +1, то  $m/z$  характеризует молекулярную массу соединений, которые присутствуют в смеси. Их идентификацию осуществляли делением молекулярной массы на массу звена POSS-Ep ( $-\text{SiO}_{1,5}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ), которая равна 167 г/моль [25].

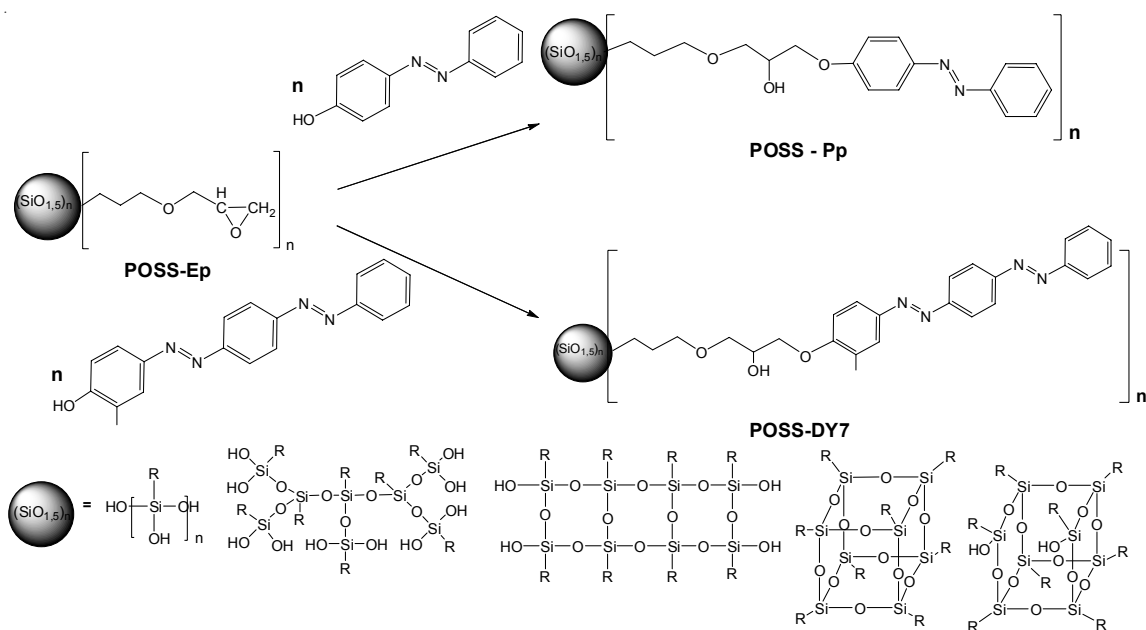


Рис. 1. Схема синтеза хромофорсодержащих олигосилсесквиоксанов

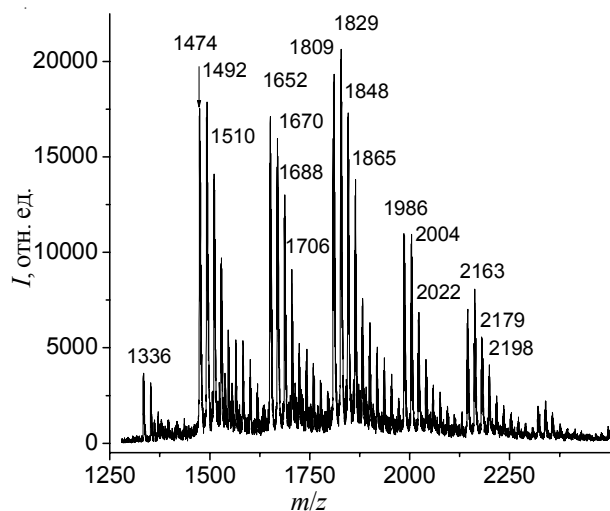


Рис. 2. Масс-спектры положительных ионов POSS-Ep в линейном режиме распределения по массам в интервале  $m/z$  1250 – 2500

Известно, что индивидуальные октаэдральные силесквиоксаны, содержащие эпоксидные группы, используются преимущественно при получении полимеров сшитого строения для повышения термических и механических свойств [26, 27]. В реакциях с красителями данные вещества не использовали. Однако именно при введении хромофорных фрагментов важно то, что образование гидроксильных групп вследствие раскрытия эпоксидного кольца повышает гидрофильность синтезированных соединений и они являются амфифильными. Последнее открывает возможность использования полученных веществ при формировании плёнок по технологии Ленгмюра-Блоджетт [28].

В качестве азобензольных красителей для реакции были выбраны 4-(фенилазо)фенол и 4-[4-(фенилазо)-фенилазо]-*o*-крезол. Данные красители содержат гидроксильные группы и были использованы для введения в органическое обрамление октаэдральных олигомерных силесквиоксанов [7, 20, 22]. При этом в работах [7, 20] реакцией между фенольными группами красителей 4-(фенилазо)фенола либо 4-[4-(фенилазо)-фенилазо]-*o*-крезола и алилбромидом в присутствии оснований были получены соединения, содержащие двойные связи, которые далее использовали для реакции гидросилилирования с октагидридсодержащим силесквиоксаном. Полученные таким образом октаэдральные силесквиоксаны содержат в органическом обрамлении восемь хромофорных фрагментов. Монофункциональный октаэдральный силесквиоксан был синтезирован в [22] реакцией 4-(фенилазо)фенола с монобромсодержащим октаэдральным силесквиоксаном в присутствии оснований.

В данной работе в основе синтеза смесей олигомерных силесквиоксанов, содержащих в органическом обрамлении хромофорные фрагменты, лежит реакция между эпоксидными группами POSS-Ep и

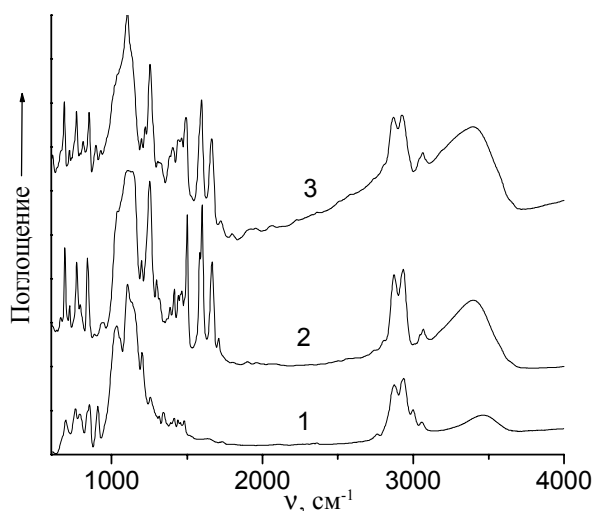


Рис. 3. ИК-спектры POSS-Ep и хромофорсодержащих олигосилесквиоксанов: 1 – POSS-Ep; 2 – POSS-Pr и 3 – POSS-DY7

фенольными группами 4-(фенилазо)фенола или 4-[4-(фенилазо)фенилазо]-*o*-крезола при соотношении эпоксидная группа : гидроксильная группа, равном 1:1. При этом были получены соединения POSS-Pr и POSS-DY7 соответственно. POSS-Pr является коричневым смолообразным веществом, а POSS-DY7 – чёрным порошкообразным. Оба вещества растворимы в ДМФА, ДМСО, ТГФ и ацетоне.

Согласно данным ГПХ, значение  $M_n$  для соединения POSS-Pr составляет 6600 г/моль, а для соединения POSS-DY7 – 8850 г/моль, что соответствует степени полимеризации  $n = 18$ . Значение величины молекулярно-массового распределения составляет 1,3 для POSS-Pr и 1,4 для POSS-DY7.

В ИК-спектре POSS-Ep (рис. 3) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний эфирных и силоксановых связей (968–1188  $\text{cm}^{-1}$ ), валентных (2785–2979  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационных колебаний (1456  $\text{cm}^{-1}$ ) C–H-связей CH- и CH<sub>2</sub>-групп, а также валентных колебаний гидроксильных групп (3170–3651  $\text{cm}^{-1}$ ), участвующих в образовании водородных связей.

Введение в состав органического обрамления силесквиоксанового ядра хромофорных фрагментов сопровождается появлением в ИК-спектрах полученных соединений полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям C–H (3064  $\text{cm}^{-1}$ ) и C=C (1475–1631  $\text{cm}^{-1}$ ) связей бензольных ядер.

В <sup>1</sup>H ЯМР спектрах POSS-Pr и POSS-DY7 (рис. 4) присутствуют сигналы протонов метиленовых групп в α- (0,61 и 0,60 м.д., SiO<sub>1,5</sub>–CH<sub>2</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–O–) и β- (1,59 и 1,58 м.д., SiO<sub>1,5</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–) положениях к силесквиоксановому ядру.

При 3,36–3,38 м.д. наблюдается сигнал, соответствующий протонам метиленовых групп в α-положении к эфирному атому кислорода не связанному с бензольным ядром (SiO<sub>1,5</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–, SiO<sub>1,5</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>–

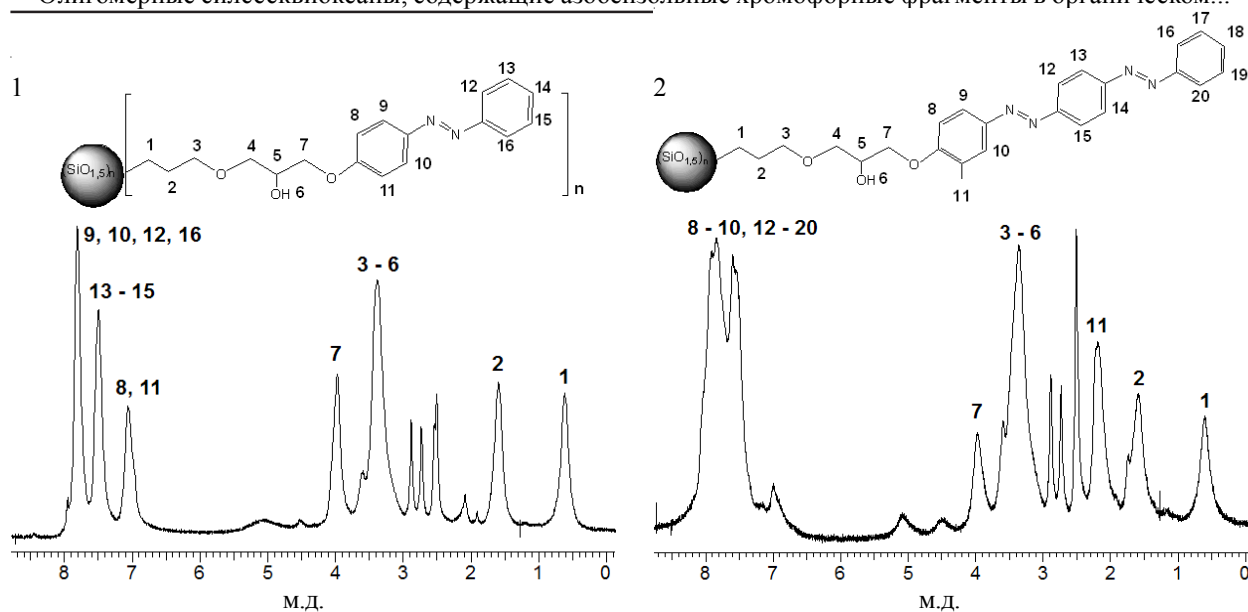


Рис. 4. <sup>1</sup>HЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>) спектр хромофорсодержащих олигосилсесквиоксанов: 1 – POSS-PP; 2 – POSS-DY7

O-CH<sub>2</sub>-) и суперпозиции сигналов метиновых групп в α-положении к гидроксильной группе (SiO<sub>1,5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)). В то же время для протонов метиловых групп в α-положении к эфирному атому кислорода связанному с бензольным ядром (-CH<sub>2</sub>-O-Ar), сигнал наблюдается при 3,97 м.д. Сигналы протонов бензольных ядер находятся в области 7,06–7,83 м.д. Кроме того, в спектре POSS-DY7 присутствует сигнал протонов метильной группы, связанной с бензольным ядром (CH<sub>3</sub>-Ar) при 2,19 м.д.

ТГА показано (рис. 5), что начало разложения синтезированных соединений, соответствующее 5 % потери массы ( $T_{d5\%}$ ), наблюдается при температурах 169 °C для POSS-PP и 178 °C для POSS-DY7. Довольно низкое для силсесквиоксансодержащих олигомеров значение  $T_{d5\%}$  может объясняться наличием способных к

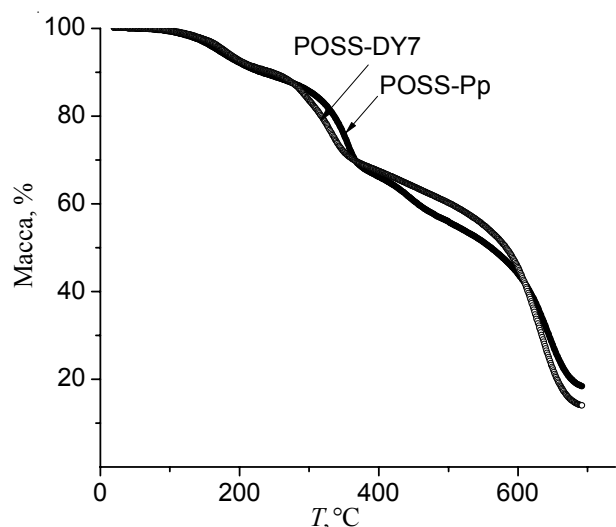


Рис. 5. Кривые зависимости потери массы от температуры для хромофорсодержащих олигосилсесквиоксанов

конденсации гидроксильных групп. Дальнейшее снижение массы происходит довольно медленно и 20 %-ная потеря массы наблюдается при температуре 317–336 °C. При этом можно выделить две основных стадии потери массы: 150–370 и 370–700 °C. Подобное поведение наблюдается для октаэдральных соединений [7], где первый диапазон потери массы при температурах 250–400 °C относят к отщеплению азогрупп, а второй 400–500 °C – к разложению оставшихся у силсесквиоксанового ядра органических фрагментов. В то же время в [22] для индивидуальных октаэдральных POSS, содержащих один хромофорный фрагмент, 1 %-ная потеря массы наблюдается при температуре около 350 °C.

Согласно данным УФ-Вид спектроскопии с использованием в качестве растворителя ДМФА, исходное

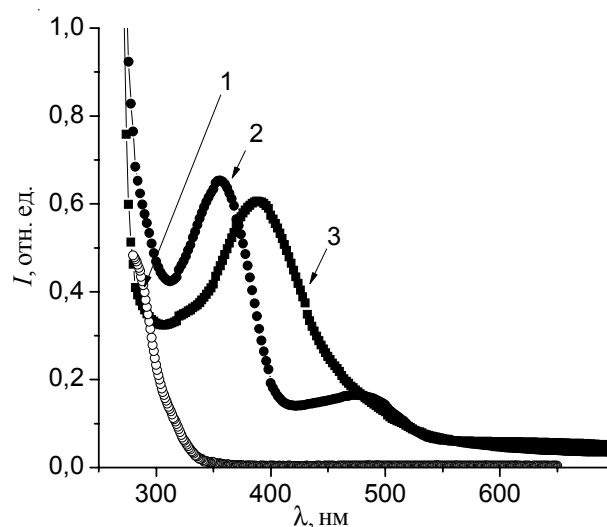


Рис. 6. УФ-Вид спектры поглощения POSS-PP и хромофорсодержащих олигосилсесквиоксанов на его основе: 1 – POSS-PP; 2 – POSS-PP и 3 – POSS-DY7 (DMFA, 0,01 мг/мл)

соединение POSS-Ер не поглощает свет в исследованной области (рис. 6).

Синтезированный на его основе олигомер POSS-Рр характеризуется типичным для 4-(фенилазо)фенольных фрагментов в более стабильной *транс*- форме поглощением [7] (рис. 6) с интенсивной полосой, соответствующей  $\pi$ - $\pi^*$  переходу при 354 нм, и малоинтенсивной полосой, соответствующей *n*- $\pi^*$  переходу при 470 нм. В спектре октаэдрального силсесквиоксана, содержащего в органическом обрамлении один фрагмент 4-(фенилазо)фенола, полученном в  $\text{CHCl}_3$ , соответствующие полосы наблюдаются при 350 и 445 нм [22]. В УФ-Вид спектре (в  $\text{CHCl}_3$ ) октаэдрального POSS, содержащего восемь 4-(фенилазо)фенольных заместителей в *транс*- форме, наблюдаются полосы поглощения, соответствующие  $\pi$ - $\pi^*$  и *n*- $\pi^*$  переходам при 348 нм и 430 нм соответственно [7]. Следовательно, разница в положении основного пика поглощения, соответствующего  $\pi$ - $\pi^*$  переходу, в УФ-Вид спектрах POSS-Рр и октаэдральных POSS незначительна. Расположение пика, характерного для *n*- $\pi^*$  перехода в спектре POSS-Рр, отличается на 25 и 40 нм по сравнению с моно- и октафункциональными POSS соответственно. Последнее может объясняться присутствием в органическом обрамлении POSS-Рр ауксохромных гидроксильных групп. Методом УФ-Вид-спектроскопии показано, что поглощение полученных смесей олигомерных силсесквиоксанов, содержащих хромофорные фрагменты, подобно поглощению индивидуальных силсесквиоксанов октаэдрального строения с такими же хромофорами, то есть строение силсесквиоксанового ядра не оказывает значительного влияния на оптические свойства полученных соединений.

В работе [22] была исследована фотоизомеризация монофункционального октаэдрального POSS. Переход данного соединения из *транс*- формы в менее стабильную *цис*-форму под действием ультрафиолетового излучения сопровождается сдвигом пиков поглощения в УФ-Вид спектре. Максимум поглощения, соответствующий  $\pi$ - $\pi^*$  переходу, находится при 311 нм, а *n*- $\pi^*$  переходу – при 440 нм. Сравнение фотоизомеризации октаэдрального силсесквиоксана, содержащего в органическом обрамлении один фрагмент 4-(фенилазо)фенола, и модельного образца линейного строения, не

содержащего силсесквиоксанового ядра, под действием ультрафиолетового излучения показывает, что кинетика фотоизомеризации не зависит от молекулярной архитектуры синтезированных соединений, а определяется их полярностью. Подобное явление описано в [7] при сравнении фотоизомеризации октаэдрального POSS, содержащего восемь 4-(фенилазо)фенольных заместителей, и исходного соединения, в котором 4-(фенилазо)фенольный фрагмент связан с аллильным. Таким образом подобно октаэдральным аналогам, описанное в данной работе соединение также должно характеризоваться фотоизомеризацией.

В УФ-Вид спектре POSS-DY7 (рис. 6), содержащего в органической составляющей фрагменты 4-[4-(фенилазо)фенилазо]-*о*-крезола, наблюдается максимум поглощения, соответствующий  $\pi$ - $\pi^*$  переходу при 390 нм. В этом случае *n*- $\pi^*$  переход проявляется в виде плеча главного пика при приблизительно 480 нм. Подобный спектр был описан в [7] для индивидуального октаэдрального POSS, содержащего восемь фрагментов 4-[4-(фенилазо)фенилазо]-*о*-крезола. Он характеризуется наличием пика поглощения при 385 нм, характерного для  $\pi$ - $\pi^*$  перехода, и плеча, соответствующего *n*- $\pi^*$  переходу при 470 нм.

#### Выводы.

Разработаны методы синтеза смесей олигомерных силсесквиоксанов, содержащих в органическом обрамлении фрагменты азокрасителей 4-(фенилазо)фенола или 4-[4-(фенилазо)фенилазо]-*о*-крезола, на основе реакции между гидроксильными группами красителей и эпоксидными группами POSS-Ер. Строение полученных соединений исследовано методами ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии. Методом УФ-Вид-спектроскопии показано, что строение силсесквиоксанового ядра не оказывает значительного влияния на оптические свойства полученных соединений. В то же время, присутствие в органическом обрамлении гидроксильных групп придаёт полученным соединениям реакционную способность, что позволяет использовать их для получения хромофорсодержащих, способных к фотоизомеризации полимеров с ковалентным связыванием хромофоров.

## Литература

1. Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers. Adv. Polym. Sci., 2006, **201**: 225-296. [https://doi.org/10.1007/12\\_077](https://doi.org/10.1007/12_077)
2. Zhang W., Muller A.H.E. Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). Progress in Polymer Science, 2013, **38**, no. 8: 1121-1162. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.03.002>
3. Zhou H., Ye Q., Xu J. Polyhedral oligomeric

- silsesquioxane-based hybrid materials and their applications. Mater.Chem.Front, 2017, **1**: 212-230. <https://doi.org/10.1039/C6QM00062B>
4. Tanaka K., Chujo Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). J.Mater.Chem., 2012, **22**: 1733-1746. <https://doi.org/10.1039/C1JM14231C>
5. Zhou Zh., Lu Zh.-R. Dendritic nanoglobules with polyhedral oligomeric silsesquioxane core and their biomedical applications. Nanomedicine (Lond.), 2014, **9**,

- no. 15: 2387-2401. <https://doi.org/10.2217/nmm.14.133>
6. Froehlich J.D., Young R., Nakamura T., Ohmori Y., Li S., Mochizuki A., Lauters M., Jabbour G.E. Synthesis of multi-functional POSS emitters for OLED applications. *Chem. Mater.*, 2007, **19**: 4991-4997. <https://doi.org/10.1021/cm070726v>
7. Ledin P.A., Tkachenko I.M., Xu W., Choi I., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. Star-shaped molecules with polyhedral oligomeric silsesquioxane core and azobenzene dye arms. *Langmuir*, 2014, **30**: 8856-8865. <https://doi.org/10.1021/la501930e>
8. Spoljaric S., Shanks R.A. Novel elastomer dye-functionalised POSS nanocomposites: Enhanced colourimetric, thermomechanical and thermal properties. *eXPRESS Polymer Letters*, 2012, **6**, no. 5: 354-372. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.39>
9. Liras M., Pintado-Sierra, M.; Amat-Guerri, F.; Sastre R. New BODIPY chromophores bound to polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) with improved thermo- and photostability. *J. Mater. Chem.* 2011, **21**: 12803-12811. <https://doi.org/10.1039/c1jm11261a>
10. Olivero F., Carniato F., Bisio C., Marchese L. A novel stable and efficient light-emitting solid based on saponite and luminescent POSS. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**: 25254-25261. <https://doi.org/10.1039/c2jm34230h>
11. Yan Z.Q., Xu H.Y., Guang S.Y., Zhao X., Fan W.L., Liu X.Y. A convenient organicoorganic hybrid approach toward highly stable squaraine dyes with reduced H-aggregation. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, no. 2: 345-52. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101565>
12. Perez-Ojeda M.E., Trastoy B., Lopez-Arbeloa I., Banaelos J., Costela A., Garcia-Moreno I., Chiara J.L. Click assembly of dye-functionalized octasilsesquioxanes for highly efficient and photostable photonic systems. *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**: 13258-13268. <https://doi.org/10.1002/chem.201100512>
13. Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes. *Chem. Rev.*, 2010, **110**, no. 4: 2081-2173. <https://doi.org/10.1021/cr900201r>
14. Sastre R., Martin V., Garrido L., Chiara J.L., Trastoy B., Garcia O., Costela A., Garcia-Moreno I. Dye-doped polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-modified polymeric matrices for highly efficient and photostable solid-state lasers. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, no. 20: 3307-3316. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900976>
15. Ke F., Wang S., Guang S., Liu Q., Xu H. Synthesis and properties of broad-band absorption POSS-based hybrids. *Dyes and Pigments*, 2015, **121**: 199-203. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.024>
16. Yang X., Froehlich J.D., Chae H.S., Li S., Mochizuki A., Jabbour G.E. Efficient light-emitting devices based on phosphorescent polyhedral oligomeric silsesquioxane materials. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**: 2623-2629. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900050>
17. Olivero F., Reno F., Carniato F., Rizzi M., Cannas M., Marchese L. A novel luminescent bifunctional POSS as a molecular platform for biomedical applications. *Dalton Trans*, 2012, **41**: 7467-7473. <https://doi.org/10.1039/c2dt30218g>
18. Cho H., Hwang D., Lee J., Jung Y., Park J., Lee J., Lee S., Shim H. Electroluminescent polyhedral oligomeric silsesquioxane-based nanoparticle. *Chem. Mater.*, 2006, **18**: 3780-3787. <https://doi.org/10.1021/cm061011f>
19. Miniewicz A., Girones J., Krpinski P., Mossety-Leszczak B., Galina H., Dutkiewicz M. Photochromic and nonlinear optical properties of azo-functionalized POSS nanoparticles dispersed in nematic liquid crystals. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, no. 3: 432-440. <https://doi.org/10.1039/C3TC31791A>
20. Ledin P.A., Russell M., Geldmeier J.A., Tkachenko I.M., Mahmoud M.A., Shevchenko V., El-Sayed M.A., Tsukruk V.V. Light-responsive plasmonic arrays consisting of silver nanocubes and a photoisomerizable matrix. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**: 4902-4912. <https://doi.org/10.1021/am508993z>
21. Gultek A. Synthesis and characterization of hybrid congo red from chloro-functionalized silsesquioxanes. *Turk. J. Chem.*, 2010, **34**: 437-445.
22. Chi H., Mya K.Y., Lin T., He C., Wang F.K., Chin W.S. Thermally stable azobenzene dyes through hybridization with POSS. *New J. Chem.*, 2013, **37**: 735-742. <https://doi.org/10.1039/c2nj40977a>
23. Wangatia L.M., Zeng T., Sun B., Zhu M. Synthesis of pyrrolidine substituted perylene imide end capped with POSS nanoparticle and a preliminary study of its electronic properties. *Advanced Materials Research*, 2013, **668**: 701-705. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.668.701>
24. Matejka L., Dukh O., Brus J., Simonsick W.J., Meissner B. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidylxypropyltrimethoxysilane. *Journal of non-crystalline solids*. 2000, **270**, no. 1-3: 34-47. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00074-0)
25. Williams R.J.J., Erra-Balsells R., Ishikawa Y., Nonami H., Mauri A.N., Riccardi C.C. UV-MALDI-TOF and ESI-TOF mass spectrometry characterization of silsesquioxanes obtained by the hydrolytic condensation of (3-glycidoxypropyl)-trimethoxysilane in an epoxidized solvent. *Macromolecular chemistry and physics*, 2001, **202**, no. 11: 2425-2433. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010701\)202:11<2425::AID-MACP2425>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010701)202:11<2425::AID-MACP2425>3.0.CO;2-M)
26. Matejka L., Murias P., Plestil J. Effect of POSS on thermomechanical properties of epoxy-POSS nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, 2012, **48**: 260-274. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.11.009>
27. Wang Y., Tsai H., Ji Z., Chen W. Controlling POSS dispersion in epoxy in nanocomposite by introducing multi-epoxy POSS groups. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**: 7611-7616. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1845-x>
28. Gunawidjaja R., Huang F., Gumenna M., Klimenko N., Nunnery G.A., Shevchenko V., Tannenbaum R.,

*Tsukruk V.V.* Bulk and surface assembly of branched amphiphilic polyhedral oligomer silsesquioxane compounds. *Langmuir*, 2009, **25**, no. 2: 1196-1209. <https://doi.org/10.1021/la803182n>

Поступила в редакцію 23 октября 2018 г.

## Олігомерні силсесквіоксани, що містять азобензолні хромофорні фрагменти в органічному обрамленні, отримані на основі силсесквіоксанів з епоксидними групами

М.А. Гуменна<sup>1</sup>, Н.С. Клименко<sup>1</sup>, О.В. Стрюцький<sup>1</sup>, О.О. Собко<sup>1</sup>, О.В. Шевчук<sup>2</sup>, В.В. Кравченко<sup>2</sup>, О.В. Кравченко<sup>2</sup>, В.В. Шевченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України  
50, Харківське шосе, Київ, 02660, Україна

*Запропоновано метод синтезу хромофорвмісних амфіфільних реакційноздатних олігомерних силсесквіоксанів, який ґрунтується на реакції між гідроксильними групами азобарвників 4-(фенілазо)фенолу або 4-[4-(фенілазо)фенілазо]-о-крезолу і епоксидними групами силсесквіоксанів. Будову синтезованих речовин охарактеризовано методами ІЧ- та <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопії. Методом УФ-Вид-спектроскопії досліджені оптичні властивості вихідної суміші олігомерних силсесквіоксанів і синтезованих речовин. Приєднання таких азобарвників до силсесквіоксанового ядра не має значного впливу на оптичні властивості хромофорів. У той же час, наявність в органічному обрамленні реакційноздатних груп відкриває можливість отримання на їх основі здатних до фотоізомеризації полімерів з ковалентним зв'язуванням хромофорів.*

**Ключові слова:** олігомерні силсесквіоксани, функціоналізація, азобарвники, поглинання світла, фотоізомеризація.



## Oligomeric silsesquioxanes containing azobenzene chromophore fragments in an organic frame based on a mixture of silsesquioxanes with epoxy groups

M.A. Gumenna<sup>1</sup>, N.S. Klimenko<sup>1</sup>, A.V. Stryutsky<sup>1</sup>, O.O. Sobko<sup>1</sup>, A.V. Shevchuk<sup>2</sup>, V.V. Kravchenko<sup>2</sup>, A.V. Kravchenko<sup>2</sup>, V.V. Shevchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

<sup>2</sup> L.M. Litvinenko Institute of Physical-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine  
50, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*A method for the synthesis of chromophore-containing amphiphilic reactive oligomeric silsesquioxanes, based on the reaction between the epoxy groups of silsesquioxane and the hydroxyl groups of azo dyes 4- (phenylazo) phenol or 4- [4- (phenylazo) phenylazo] -o-cresol, was proposed. A characteristic feature of such dyes is their ability to photoisomerization - reversible transitions from a more stable trans form to a less stable cis form when exposed to light of a certain wavelength. The structure of the synthesized substances was characterized by the methods of IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The optical properties of the initial mixture of oligomeric silsesquioxanes and synthesized substances were investigated by the method of UV-Vis spectroscopy using DMF as a solvent. An oligomer containing 4- (phenylazo) phenol fragments is characterized by absorption with a strong band corresponding to the  $\pi-\pi^*$  transition at 354 nm and a weaker band corresponding to the  $n-\pi^*$  transition at 470 nm. In the UV-Vis spectrum of an oligomer containing fragments of 4- [4- (phenylazo) phenylazo] -o-cresol, an absorption maximum at 390 nm corresponding to the  $\pi-\pi^*$  transition is observed. In this case, the  $n-\pi^*$  transition is observed as the shoulder of the main peak at approximately 480 nm. The obtained results indicate that the addition of the described azo dyes to the silsesquioxane core does not significantly affect the optical properties of chromophores. At the same time, the presence of reactive groups in the organic frame opens up the possibility of obtaining, on their basis, polymers capable of photoisomerization with covalent binding of the chromophores.*

**Keywords:** oligomeric silsesquioxanes, functionalization, azo dyes, light absorption, photoisomerization.