

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко, А. В. Дорохин, И. Чой, А. В. Стрюцкий, Н. С. Клименко, В. В. Цукрук

## Синтез амфифильных систем полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов с фенольным азокрасителем Disperse yellow 7

*Описан подход к синтезу функционализированных гидрофильно-гидрофобных хромофорсодержащих полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (POSS), амфифильность которых создается сочетанием в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра хромофоров гидрофильной или гидрофобной природы с соответственно гидрофобными или гидрофильными олигомерными соединениями. Синтезирован первый представитель этого типа амфифильных POSS, в котором в качестве гидрофобной составляющей выступает азокраситель Disperse yellow 7, а в качестве гидрофильной — олигоэтиленоксид. Показана возможность функционализации олигомерной составляющей с целью придания новых свойств.*

Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) привлекают большое внимание при создании органо-неорганических наноструктурированных систем с уникальным комплексом свойств [1]. Ведущее место среди них занимают октаэдральные олигосилсесквиоксаны общей формулы  $R_8Si_8O_{12}$ , в которых центральное неорганическое ядро кубической формы размером  $\sim 1,5$  нм обрамлено органическими заместителями R [2]. Возможность введения различных функциональных групп и фрагментов в состав органического обрамления, приводящее к разнообразию свойств таких соединений, предопределило их использование в качестве молекулярных строительных блоков при создании функциональных наноматериалов [3].

Экстремально низкая полярность октаэдрального силсесквиоксанового ядра открыла путь к созданию амфифильных POSS, способных к самоорганизации в растворе, на поверхности, в твердой фазе [1]. На их основе получен ряд материалов с интересными оптическими, поверхностно-активными, биологическими и другими свойствами [4–8]. Менее разработан путь создания амфифильных POSS, в которых гидрофобные и гидрофильные свойства определяются химической природой органических заместителей и их количественным соотношением. Такое строение производных POSS также обуславливает их способность к самоорганизации с образованием наноструктурированных пленок, например, методом Лэнгмюра–Блоджетт [9].

Известно, что хромофорсодержащие органо-неорганические полимерные материалы представляют большой интерес при создании материалов для оптоэлектроники [10] и лазерной техники [11]. В качестве строительных блоков при создании таких органо-неорганических систем могут быть предложены амфифильные хромофорсодержащие POSS. В научной литературе описан единственный представитель такого типа POSS [4], содержащий в качестве хромофора 5-диметиламинонафталин-1-сульфонильную гидрофобную группу, а гидрофильная составляющая сформирована за счет введения глюконатных фрагментов.

---

© В. В. Шевченко, А. В. Дорохин, И. Чой, А. В. Стрюцкий, Н. С. Клименко, В. В. Цукрук, 2013

Нами развивается направление синтеза функционализированных хромофорсодержащих POSS, амфифильность которых создается сочетанием в органическом обрамлении хромофоров гидрофильной или гидрофобной природы с соответственно гидрофобными или гидрофильными олигомерными соединениями. При этом олигомерной составляющей могут быть приданы и дополнительные функциональные свойства.

В данном сообщении представлен первый представитель такого типа амфифильных POSS, где в качестве гидрофобной составляющей органического обрамления выступает краситель Disperse yellow 7, а в качестве гидрофильной — олигоэтиленоксидная составляющая.

**Экспериментальная часть.** Монометиловый эфир олигооксиэтиленгликоля молекулярной массы 750 г/моль (“Aldrich”) обезвоживали нагреванием в вакууме при 90 °С. Краситель Disperse yellow 7 (“Aldrich”), 3-аминопропилтриэтоксисилан (“Aldrich”, 95%), дициклогексилкарбодиимид (“Aldrich”), 4-диметиламинопиридин (“Aldrich”), диэтиловый эфир (ч. д. а.) применяли без дополнительной очистки. Фталевый ангидрид (“Bayer AG”) сублимировали перед использованием. Толуилендиизоцианат (смесь 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 20 : 80, “Bayer AG”) очищали вакуумной перегонкой перед использованием. Диметилсульфоксид (ДМСО, ч. д. а.) и диметилформамид (ДМФА, ч. д. а.) были осушены перегонкой с полиизоцианатом.

Аминопропилсодержащий октаэдральный олигомерный силсесквиоксан POSS-NH<sub>2</sub> (3,3',3'',3''',3'''' ,3''''' ,3'''''' ,3'''''''-(2,4,6,8,10,12,14,16,17,18,19,20-додекаокса-1,3,5,7,9,11,13,15-октасилапентацикло[9.5.1.13,9.15,15.17,13]икосан-1,3,5,7,9,11,13,15-октаил)октакис(пропан-1-амин)) получали, аналогично описанному в публикации [3].

ИК-спектры с преобразованием Фурье снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H ЯМР спектры снимали на приборе “Varian VXR-400 MHz” с использованием в качестве растворителя ДМСО-d<sub>6</sub>.

Спектры MALDI ToF MS получали с использованием масс-спектрометра AUTOFLEX®IILRF20 (“Bruker Daltonics”), оснащенного азотным лазером (λ = 337 нм). Был использован линейный режим разделения по массам для позитивных ионов, поскольку этот режим наиболее чувствителен к слабым ионным потокам и позволяет регистрировать компоненты с низким содержанием их в смеси [12]. Для уменьшения статистической ошибки определения молекулярных масс проводилось накопление сигналов, полученных путем облучения мишени в 50 разных точках. В качестве матрицы применяли синапиновую кислоту (“Fluka”, >99%). Образцы для изучения получали смешением раствора матрицы (20 мг/мл) и раствора соединений POSS-краситель (10 мг/мл) в ДМФА в объемном соотношении 10 : 1.

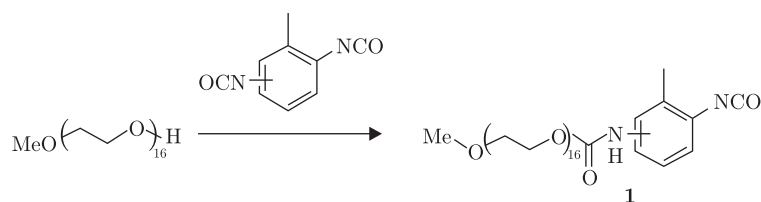
Спектры UV-Vis снимали на спектрофотометре “Cary 300”. Для этого использовали 0,01%-й по массе раствор вещества в хлороформе.

Целевой продукт, содержащий олигоэтиленоксидуретанмочевинную и 2-метил-4-((4-(фенилдиазенил)фенил)диазенил)фенольную составляющие (соединение **4**), синтезировали по следующей методике. Смесь 0,232 г (1,33 ммоль) толуилендиизоцианата и 1 г (1,33 ммоль) монометилового эфира олигооксиэтиленгликоля выдерживали при постоянном перемешивании без доступа влаги воздуха при 80 °С в течение 30 мин. К полученному изоцианатному форполимеру молекулярной массы 950 г/моль (соединение **1**) добавляли раствор 0,293 г (2,66 ммоль-экв) POSS-NH<sub>2</sub> в 5 мл ДМСО и смесь выдерживали в течение 5 мин при 25 °С с образованием соединения **2**. К полученному раствору добавляли раствор 0,197 г (1,33 ммоль) фталевого ангидрида в 5 мл ДМСО и выдерживали при 80 °С в течение 8 ч с образованием соединения **3**. К нему добавляли 0,444 г (1,333 ммоль) красителя Disperse

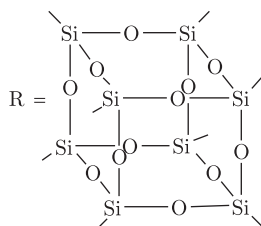
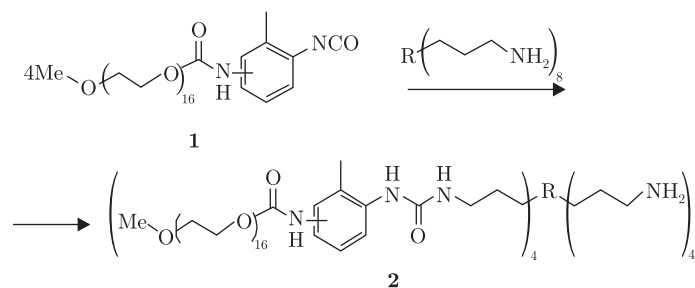
yellow 7, раствор в 5 мл ДМСО, 0,275 г (1,333 ммоль) дициклогексилкарбодиимида и 0,016 г (0,131 ммоль) 4-диметиламинопиридина при 50 °С. Реакцию контролировали по изменению полосы поглощения карбодиимидной группы в ИК-спектре (2117 см<sup>-1</sup>). Выпавший кристаллический осадок N,N-дициклогексилмочевины отфильтровывали, растворитель отгоняли под вакуумом, остаток растворяли в воде и центрифугировали 3 раза (6000 об/мин). Водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром, воду отгоняли под вакуумом с использованием ротационного испарителя. Конечный продукт (соединение **4**) представляет собой очень вязкое масло черного цвета. Выход 1,52 г (71%).

**Результаты и их обсуждение.** Представленное в настоящем исследовании амфифильное производное хромофорсодержащего POSS содержит в своем органическом обрамлении статистически равное количество гидрофобного красителя Disperse yellow 7 ( $\lambda_{\max} = 385$  нм) и олигоэфируретана сегментного строения в качестве гидрофильной составляющей. Синтез его осуществляли в четыре стадии исходя из октаэдрального олигосилсесквиоксана с восемью аминогруппами в органическом обрамлении, связанными с кубическим ядром пропильными радикалами (POSS-NH<sub>2</sub>). При этом проводили последовательное введение в органическое обрамление гидрофильной и далее гидрофобной составляющих.

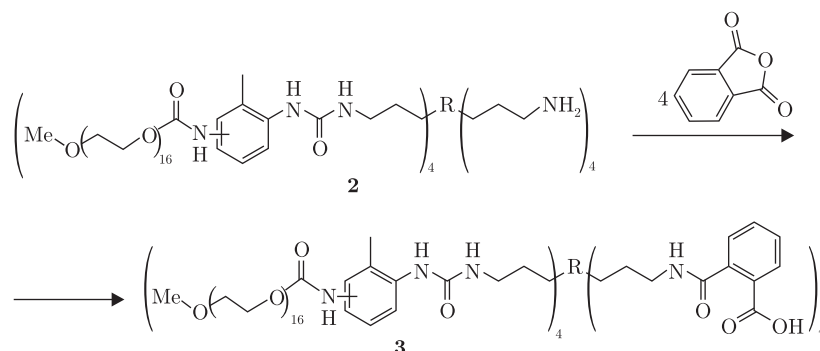
На первой стадии взаимодействием монометилового эфира олигоэтиленгликоля с толуилنديизоцианатом при соотношении NCO : OH = 2 : 1 синтезировали изоцианатный форполимер — олигоэтиленоксидуретанизоцианат (соединение **1**):



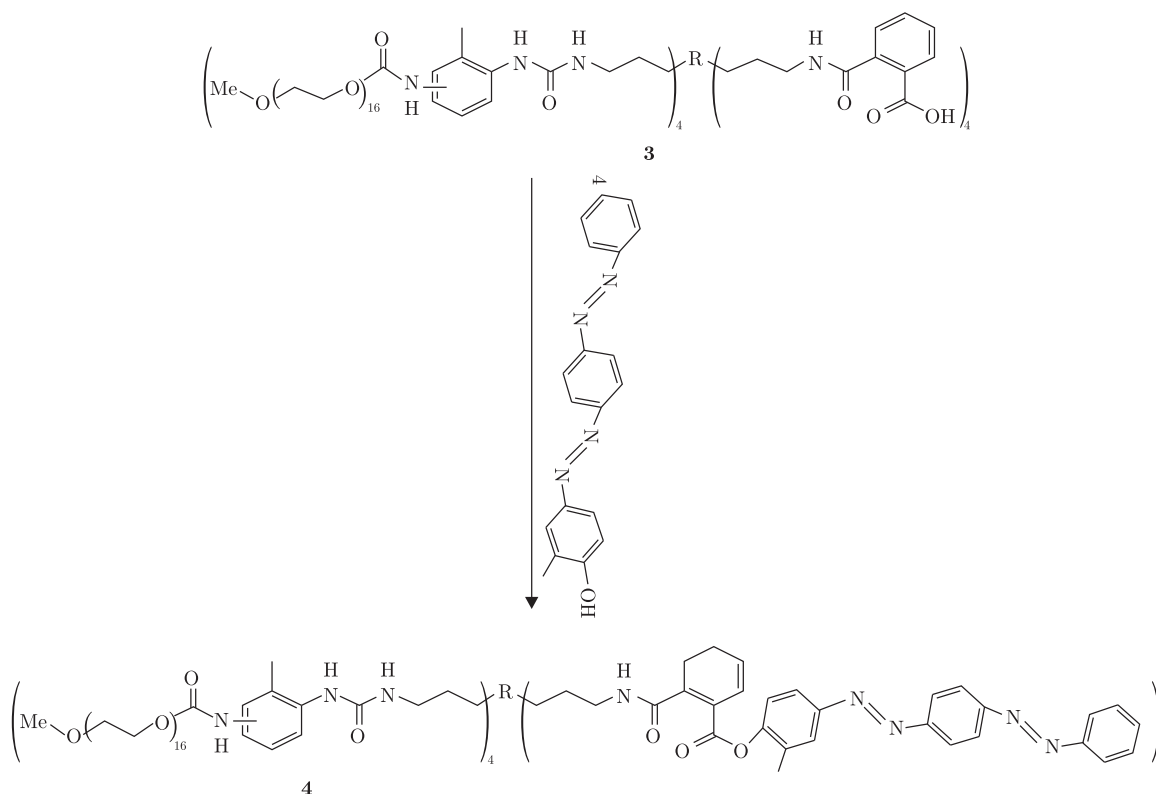
Вторая стадия включала реакцию этого форполимера с POSS-NH<sub>2</sub> при соотношении NH<sub>2</sub> : NCO = 2 : 1 с образованием производного POSS со статистически равным количеством NH<sub>2</sub>-групп и олигомерных фрагментов в органическом обрамлении (соединение **2**):



Третья стадия состояла в ацилировании соединения **2** фталевым ангидридом при соотношении  $\text{NH}_2$  : ангидрид = 1 : 1 с образованием карбоксилсодержащего POSS (соединение **3**):



Введение красителя в POSS проводили путем этерификации соединения **3** по Стерлиху в присутствии 4-диметиламинопиридина в качестве суперкатализатора этерификации [13, 14]. Также следует отметить, что побочный продукт данной реакции N,N-дициклогексилмочевины невозможно отделить обычной фильтрацией. В данном случае эффективно применение лишь центрифугирования:



Синтезированное амфифильное производное POSS (соединение **4**) содержит статистически равное количество гидрофобного красителя Disperse yellow 7 и гидрофильного олигоэтиленоксидного фрагмента с ММ 750, связанного с POSS посредством уретаномочевинной

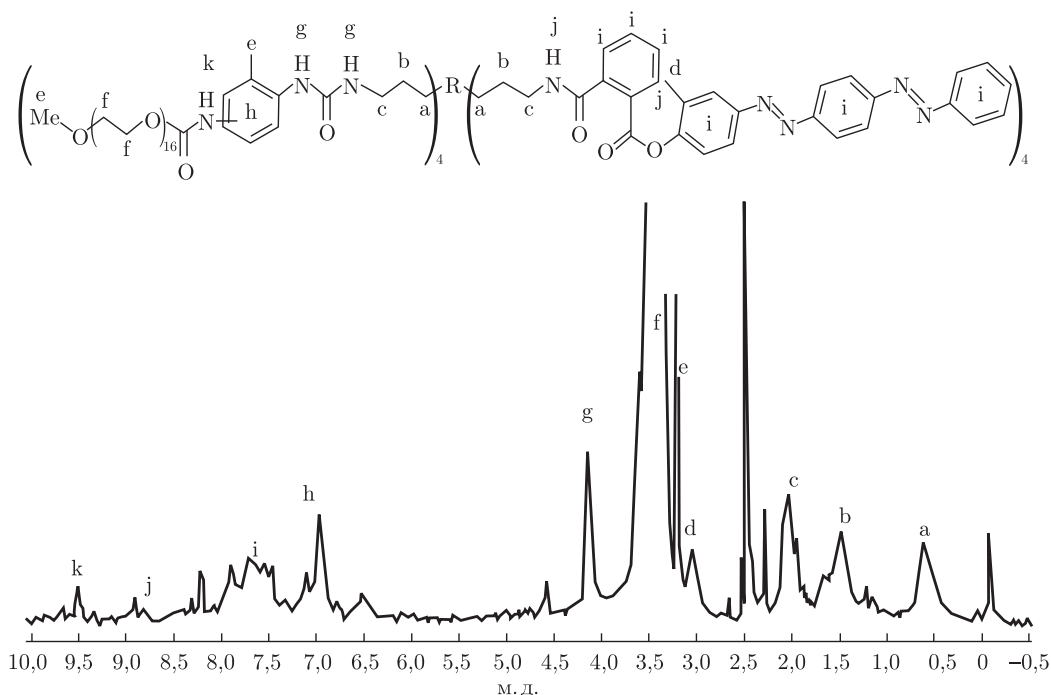


Рис. 1. <sup>1</sup>H ЯМР спектр соединения 4

группировки. Наличие этой жесткой группировки, способной к сильным межмолекулярным взаимодействиям, придает гидрофильной составляющей дополнительную функцию, а именно, склонность к самоассоциации с образованием упорядоченных структур [15]. Данное соединение растворимо в воде и полярных апротонных растворителях.

Структура полученного соединения была охарактеризована методами <sup>1</sup>H ЯМР, MALDI ToF MS спектроскопии. На рис. 1 представлен результат исследования строения системы 4 методом <sup>1</sup>H ЯМР. В спектре наблюдаются следующие сигналы протонов: 0,6 (a), 1,48 (b), 2,05 (c), 3,16 (d), 3,32 (e), 3,49 (f), 4,15 (g), 6,96 (h), 7,66 (i), 8,89 (j), 9,51 (k). В спектре конечного соединения исчезает пик фенольного протона (10,5), что свидетельствует об отсутствии свободного исходного красителя.

Результаты исследований системы POSS–краситель методом MALDI ToF MS (матрица — синапиновая кислота), m/z, основной пик — 6233,47 ([M + H]<sup>+</sup>).

Оптические исследования показали, что ковалентная привязка гидрофобного красителя Disperse yellow 7 к олигоэтиленоксидуретанмочевинсодержащему POSS вызывает незначительный гипсохромный сдвиг максимума абсорбции (375 нм) по сравнению с исходным красителем (385 нм) (рис. 2), а также добавляет дополнительное “плечо” поглощения в ультрафиолетовой части спектра (285 нм).

Таким образом, нами разработан подход к синтезу амфифильных хромофорсодержащих POSS, сочетающих в органическом обрамлении силесквioxанового ядра гидрофобный краситель и функционализированную гидрофильную олигомерную составляющую. Полученное соединение представляет интерес для формирования оптически активных самоорганизующихся пленок методом Лэнгмюра–Блоджетт, а также в качестве органо-неорганического нанонаполнителя для получения оптически активных полимерных нанокомпозитов. Кроме того, он открывает новые возможности синтеза амфифильных POSS с заданным

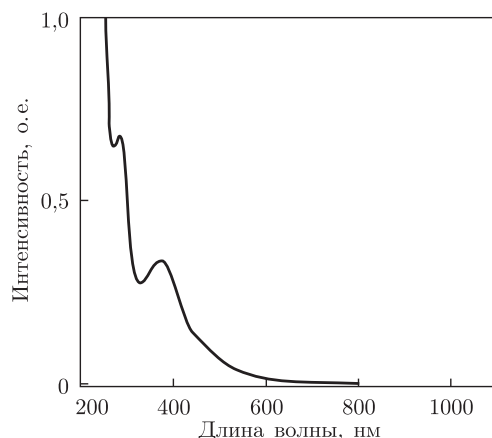


Рис. 2. UV-Vis спектр поглощения соединения 4

химическим строением и контролируемым содержанием гидрофильной и гидрофобной частей, а также изучения типа образуемых данными соединениями иерархических структур и лежащих в основе их образования физических принципов самосборки.

Данная работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий” по проекту № 54-13 “Органо-неорганические наногибриды на основе реакционно-способных полиэдральных наночастиц и органических полимеров”, а также при поддержке National Science Foundation (DMR-1002810, USA).

1. Tanaka K., Chujo Y. Unique properties of amphiphilic POSS and their applications // Polym J. – 2013. – **45**, No 3. – P. 247–254.
2. Sastre R., Martin V., Carrido L. et al. Dye-Doped Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) – Modified Polymeric Matrices for Highly Efficient and Photostable Solid-State Lasers // Adv. Funct. Mater. – 2009. – **25**, No 19. – P. 3307–3316.
3. Zhang Z., Liang G., Lu T. Synthesis and characterization of cage octa(aminopropylsilsesquioxane) // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – **103**, No 4. – P. 2608–2614.
4. Kuwahara S.-Y., Yamamoto K., Kadokawa J.-I. Synthesis of Amphiphilic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Having a Hydrophobic Fluorescent Dye Group and Its Formation of Fluorescent Nanoparticles in Water // Chem. Lett. – 2010. – **39**, No 10. – P. 1045–1047.
5. Li Y., Dong X.-H., Guo K. et al. Synthesis of Shape Amphiphiles Based on POSS Tethered with Two Symmetric / Asymmetric Polymer Tails via Sequential “Grafting-from” and Thiol-Ene “Click” Chemistry // ACS Macro Lett. – 2012. – **1**, No 7. – P. 834–839.
6. Yu X., Zhong S., Li X. et al. A Giant Surfactant of Polystyrene – (Carboxylic Acid-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) Amphiphile with Highly Stretched Polystyrene Tails in Micellar Assemblies // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **132**, No 47. – P. 16741–16744.
7. Wang Z., Li Y., Dong X.-H. et al. Giant gemini surfactants based on polystyrene-hydrophilic polyhedral oligomeric silsesquioxane shape amphiphiles: sequential “click” chemistry and solution self-assembly // Chem. Sci. – 2013. – **4**, No 3. – P. 1345–1352.
8. Zhang W.-B., Tu Y., Sun H.-J. et al. Polymer solar cells with an inverted device configuration using polyhedral oligomeric silsesquioxane – [60]fullerene dyad as a novel electron acceptor // Sci. China Chem. – 2012. – **55**, No 5. – P. 749–754.
9. Gunawidjaja R., Huang F., Gumenna M. et al. Bulk and Surface Assembly of Branched Amphiphilic Polyhedral Oligomer Silsesquioxane Compounds // Langmuir. – 2008. – **25**, No 2. – P. 1196–1209.
10. Costela A., Garcia-Moreno I., Cerdan L. et al. Dye-Doped POSS Solutions: Random Nanomaterials for Laser Emission // Adv. Mater. – 2009. – **21**, No 41. – P. 4163–4166.
11. Reisfeld R., Weiss A., Saraidarov T. et al. Solid-state lasers based on inorganic-organic hybrid materials obtained by combined sol-gel polymer technology // Polym. Adv. Technol. – 2004. – **15**, No 6. – P. 291–301.

12. *Crivello J. V., Lee J. L.* Complex triarylsulphonium salt photoinitiators // *Polym. Photochem.* – 1982. – **2**, No 3. – P. 219–226.
13. *Rao J., Xu J., Luo S. et al.* Cononsolvency-Induced Micellization of Pyrene End-Labeled Diblock Copolymers of N-Isopropylacrylamide and Oligo(ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylate // *Langmuir.* – 2007. – **23**, No 23. – P. 11857–11865.
14. *Nair K. P., Pollino J. M., Weck M.* Noncovalently Functionalized Block Copolymers Possessing Both Hydrogen Bonding and Metal Coordination Centers // *Macromolecules.* – 2006. – **39**, No 3. – P. 931–940.
15. *Michau M., Barboiu M.* Self-organized proton conductive layers in hybrid proton exchange membranes, exhibiting high ionic conductivity // *J. Mater. Chem.* – 2009. – **19**, No 34. – P. 6124–6131.

*Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев  
Технологический институт Джорджии, Атланта,  
Джорджия, США*

*Поступило в редакцию 16.05.2013*

Член-корреспондент НАН України **В. В. Шевченко, А. В. Дорохін, І. Чой, О. В. Стрюцький, Н. С. Клименко, В. В. Цукрук**

### **Синтез амфифільних систем поліедральних олігомерних силсесквіоксанів з фенольним азобарвником Disperse yellow 7**

*Описано підхід до синтезу функціоналізованих гідрофільно-гідрофобних хромофорвмісних поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (POSS), амфифільність яких створюється поєднанням в органічному обрамуванні силсесквіоксанового ядра хромофорів гідрофільної або гідрофобної природи з відповідно гідрофобними або гідрофільними сполуками. Синтезовано перший представник такого типу амфифільних POSS, в котрому як гідрофобні складові виступає азобарвник Disperse yellow 7, а як гідрофільні – олігоетиленоксид. Показано можливість функціоналізації олігомерної складової з метою надання нових властивостей.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko, A. V. Dorokhin, I. Choi, A. V. Stryutskii, N. S. Klimenko, V. V. Tsukruk**

### **Synthesis of amphiphilic systems of polyhedral oligomeric silsesquioxanes with phenolic azo dye Disperse yellow 7**

*The approach to the synthesis of functionalized hydrophilic-hydrophobic chromophore-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), the amphiphilicity of which is created by combination in the organic part of the silsesquioxane core of chromophores of the hydrophilic or hydrophobic nature with, correspondingly, hydrophobic and hydrophilic oligomeric compound, is described. The first specimen of such type of amphiphilic POSS is synthesized. Its hydrophobic part is the azodye Disperse yellow 7, and the hydrophilic one is oligoethyleneoxide. The possibility of functionalization of the oligomeric part to get new properties is shown.*