

М.А.Гуменная¹, Н.С.Клименко¹, А.В.Стрюцкий¹, А.В.Шевчук²,
В.В.Кравченко², А.В.Кравченко², В.В.Шевченко^{1*}

ОЛИГОМЕРНЫЕ СИЛСЕСКВИОКСАНЫ, СОЧЕТАЮЩИЕ АЗО- И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ КРАСИТЕЛИ В ОРГАНИЧЕСКОМ ОБРАМЛЕНИИ

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,

Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

² Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины,

Харьковское шоссе, 50, Киев, 02660, Украина

* e-mail: valpshevchenko@gmail.com

Разработан метод синтеза реакционноспособных олигомерных силсесквиоксанов, сочетающих в органическом обрамлении фрагменты азокрасителя 4-(фенилазо)фенола и флуоресцентного красителя Rhodamine В в их различных соотношениях. Данные соединения получали реакцией олигосилсесквиоксановых наночастиц, состоящих из смеси линейных, разветвлённых, лестничных и полиэдральных структур различного строения и содержащих эпоксидные группы в органическом обрамлении (OSS–Ер) с указанными красителями. Присоединение красителей к силсесквиоксановому ядру не влияет на положение характерных полос поглощения в УФ-Вид спектрах и способствует повышению интенсивности поглощения Rhodamine В в ДМФА, поскольку препятствует его переходу в лактонную форму. Полученные вещества флуоресцентны в растворе ДМФА, при этом положение пика флуоресценции и его интенсивность при одинаковой оптической плотности среды практически не зависят от соотношения фрагментов 4-(фенилазо)фенола и Rhodamine В.

К л ю ч е в ы е с л о в а: олигомерные силсесквиоксаны, функционализация, органо-неорганические нанокомпозиты, азокрасители, родаминовые красители, лактонизация.

ВВЕДЕНИЕ. Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) представляют собой наноразмерные гибридные органо-неорганические соединения общей формулы $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, где $n = 6, 8, 10, \dots$, а R — органический радикал [1–3]. Благодаря сочетанию химической, термической, механической стойкости неорганического силсесквиоксанового ядра $(\text{SiO}_{1.5})_n$ со свойствами различных органических соединений, введённых в оболочку ядра путем ковалентного связывания, POSS и материалы на их основе вызывают значительный научный интерес и являются перспективными для применения в медицине, оптике, электронике [1–3].

Одним из направлений работ, посвящённых POSS, является получение соединений, содержащих в органическом обрамлении сил-

сесквиоксанового ядра хромофорные фрагменты [4–15]. При этом тип использованных хромофоров определяет оптические характеристики и область дальнейшего применения синтезированных соединений. Ряд работ посвящён POSS, содержащим в органической составляющей фрагменты способных к фотоизомеризации азокрасителей [4–6], которые являются перспективными для использования как электронные переключатели в различных материалах [6].

Другим направлением при введении хромофоров в органическое обрамление POSS является присоединение к силсесквиоксановому ядру способных к фото- либо электролюминесценции красителей различного строения [7–11], что делает полученные соединения пер-

© М.А.Гуменная, Н.С.Клименко, А.В.Стрюцкий, А.В.Шевчук, В.В.Кравченко, А.В.Кравченко, В.В.Шевченко, 2019

спективными для применения в светоизлучающих диодных устройствах [7, 8], а также для биомедицинских целей [9].

Известны также POSS, содержащие в органической составляющей сочетание различных красителей. Так, в работе [12] введение двух различных флуоресцентных красителей позволяет повысить эффективность сенсора для определения нитроглицерина. Использование различных люминесцентных хромофоров, отличающихся длиной волны излучаемого света: синий и желтый либо оранжевый для функционализации POSS рассматривается [13] как первый этап получения единого вещества, способного генерировать белый свет в светодиодных устройствах. Сочетание в органическом обрамлении POSS люминесцентных и электронотранспортных заместителей способствует усовершенствованию светодиодных устройств [14]. Комбинация хромофоров, способных к поглощению света в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазоне позволяет повысить эффективность превращения солнечной энергии в сенсibilизированных красителями солнечных элементах [15].

Вместе с тем, функцию неорганической составляющей в ее сочетании с красителями можно осуществить, если заменить POSS олигосилсеквioxановыми наночастицами, состоящими из смеси линейных, разветвленных, лестничных и полиэдральных структур различного строения. Такие соединения, содержащие в органическом обрамлении реакционноспособные группы, отличаются доступностью исходных реагентов и простотой синтеза. В настоящей работе использованы олигосилсеквioxановые наночастицы указанного типа, содержащие в органическом обрамлении эпоксидные группы (OSS-Ep) [16, 17].

Цель данной работы — введение в органическое обрамление силсеквioxанового ядра OSS-Ep двух типов красителей — способного к фотоизомеризации азокрасителя в сочетании с фотолюминесцентным ксантеновым красителем и исследование оптических свойств полученных реакционноспособных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (ГТМС, Aldrich, 98 %), 4-(фенилазо)фенол (Solvent Yellow 7, Aldrich, 98 %), Rhodamine B (Aldrich, 95 %), N, N-диметилбензиламин (БДМА, Aldrich, $\geq 99\%$), трифенилфосфин (Aldrich, 99 %) использовали без дополнительной очистки. Тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформамид (ДМФА), гексан были перегнаны перед применением.

Синтез OSS-Ep осуществляли согласно методике, описанной в работах [16, 17]. К раствору 10 г ГТМС в 25 мл ТГФ при перемешивании прибавляли 15.23 г воды и каплю БДМА. Синтез проводили при температуре 110 °C на протяжении 3 ч. Растворитель и воду удаляли при пониженном давлении. Полученное вещество высушивали в вакууме при температуре 40 °C. Продукт реакции представляет собой твердое прозрачное вещество. Выход 5.81 г (82 %). Содержание эпоксидных групп: найдено 25.27 %, рассчитано 25.75 %.

ИК-спектр: ν C–O–C, ν Si–O–Si (968–1188 cm^{-1}), ν C–H-связей CH- и CH₂-групп (2785–2979 cm^{-1}), δ C–H-связей CH- и CH₂-групп (1456 cm^{-1}), ν O–H-связей (3170–3651 cm^{-1}).

OSS-IPp-2Rh. К раствору 1.27 г (0.00253 моль) Rhodamine B в 6 мл ДМФА добавляли раствор 0.26 г (0.00126 моль) 4-(фенилазо)фенола в 2 мл ДМФА. К полученной смеси при перемешивании прибавляли раствор 0.64 г (0.00379 моль) OSS-Ep в 4 мл ДМФА. Реакцию осуществляли при температуре 100 °C 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 °C. Продукт реакции представляет собой твердое вещество красного цвета. Выход 2.02 г (96 %).

ИК-спектр: ν C–O–C, ν Si–O–Si (985–1166 cm^{-1}), ν C–H-связей CH- и CH₂-групп (2813–3004 cm^{-1}), δ C–H-связей CH- и CH₂-групп (1465 cm^{-1}), ν ar C–H (3062 cm^{-1}), ν ar C–C (1475–1625 cm^{-1}), ν O–H-связей (3145–3685 cm^{-1}).

¹H NMR (DMSO-d₆), м.д.: 0.59 (SiO_{1.5}-CH₂

$-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}$), 1.11 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N=}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+=$), 1.56 ($\text{SiO}_{1.5}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 3.35 ($\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-}$, $-\text{CH}_2\text{-OOC-Ar}$, $-\text{CH}_2\text{-O-Ar}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N=}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+=$), 6.46–7.97 (Ar-H).

Синтез *OSS-1Pp-1Rh* и *OSS-2Pp-1Rh* осуществляли по аналогичной методике.

OSS-1Pp-1Rh. К раствору 1.02 г (0.00202 моль) Rhodamine В в 6 мл ДМФА прибавляли раствор 0.41 г (0.00202 моль) 4-(фенилазо)фенола в 4 мл ДМФА. К полученной смеси при перемешивании добавляли раствор 0.69 г (0.00404 моль) *OSS-Ep* в 4 мл ДМФА. Продукт реакции — твердое вещество красного цвета. Выход 1.92 г (93 %).

ИК-спектр: ν C–O–C, ν Si–O–Si (983–1166 cm^{-1}), ν C–H-связей CH- и CH_2 -групп (2815–3006 cm^{-1}), δ C–H-связей CH- и CH_2 -групп (1465 cm^{-1}), ν ar C–H (3064 cm^{-1}), ν ar C–C (1475–1625 cm^{-1}), ν O–H-связей (3137–3679 cm^{-1}).

^1H NMR (DMSO- d_6), м.д.: 0.58 ($\text{SiO}_{1.5}\text{-CH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-}$), 1.09 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N=}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+=$), 1.54 ($\text{SiO}_{1.5}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 3.34 ($\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-}$, $-\text{CH}_2\text{-OOC-Ar}$, $-\text{CH}_2\text{-O-Ar}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N=}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+=$), 6.44–7.98 (Ar-H).

OSS-2Pp-1Rh. К раствору 0.84 г (0.00166 моль) Rhodamine В в 5 мл ДМФА прибавляли раствор 0.67 г (0.00332 моль) 4-(фенилазо)фенола в 4 мл ДМФА. К полученной смеси при перемешивании добавляли раствор 0.85 г (0.00498 моль) *OSS-Ep* в 4 мл ДМФА. Продукт реакции представляет собой твердое вещество красного цвета. Выход 2.09 г (91 %).

ИК-спектр: ν C–O–C, ν Si–O–Si (983–1169 cm^{-1}), ν C–H-связей CH- и CH_2 -групп (2813–3002 cm^{-1}), δ C–H-связей CH- и CH_2 -групп (1465 cm^{-1}), ν ar C–H (3064 cm^{-1}), ν ar C–C (1475–1625 cm^{-1}), ν O–H-связей (3126–3683 cm^{-1}).

^1H NMR (DMSO- d_6), м.д.: 0.59 ($\text{SiO}_{1.5}\text{-CH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-}$), 1.09 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N=}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+=$), 1.55 ($\text{SiO}_{1.5}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 3.34

($\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-}$, $-\text{CH}_2\text{-OOC-Ar}$, $-\text{CH}_2\text{-O-Ar}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N=}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+=$), 6.43–7.96 (Ar-H).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре Tensor 37 FT-IR в спектральной области 600–4000 cm^{-1} , ^1H ЯМР спектры — на спектрометре Varian VXR-400 МГц с использованием в качестве растворителя DMSO- d_6 .

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 температуры до 700 °С.

Спектральный анализ образцов в ультрафиолетовой и видимой области спектра проводили на спектрофотометре Ulab 108UV в спектральном диапазоне 250–900 нм с разрешающей способностью 0.5 нм. Для измерений брали растворы полимеров в ДМФА концентрацией 0.01 мг/мл с применением кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм, стандарт — чистый ДМФА.

Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре CM2203 (Solar, Беларусь) в спектральном диапазоне 220–820 нм с разрешающей способностью 0.4 нм. Для измерений использовали растворы соединений в этаноле и ДМФА с применением кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В представленном исследовании синтез олигосилсесквиоксана, сочетающего азо- и флуоресцентный красители, базировался на реакции эпоксидных групп *OSS-Ep* с реакционными группами способного к фотоизомеризации 4-(фенилазо)фенола и флуоресцентного Rhodamine В. Азобензольный краситель 4-(фенилазо)фенол содержит гидроксильную группу, его применяли для введения в органическое обрамление октаэдральных олигосилсесквиоксана одного [4] либо восьми [5, 6] хромофорных фрагментов. С этой целью использовали соответственно реакцию между монобромпроизводным октаэдраль-

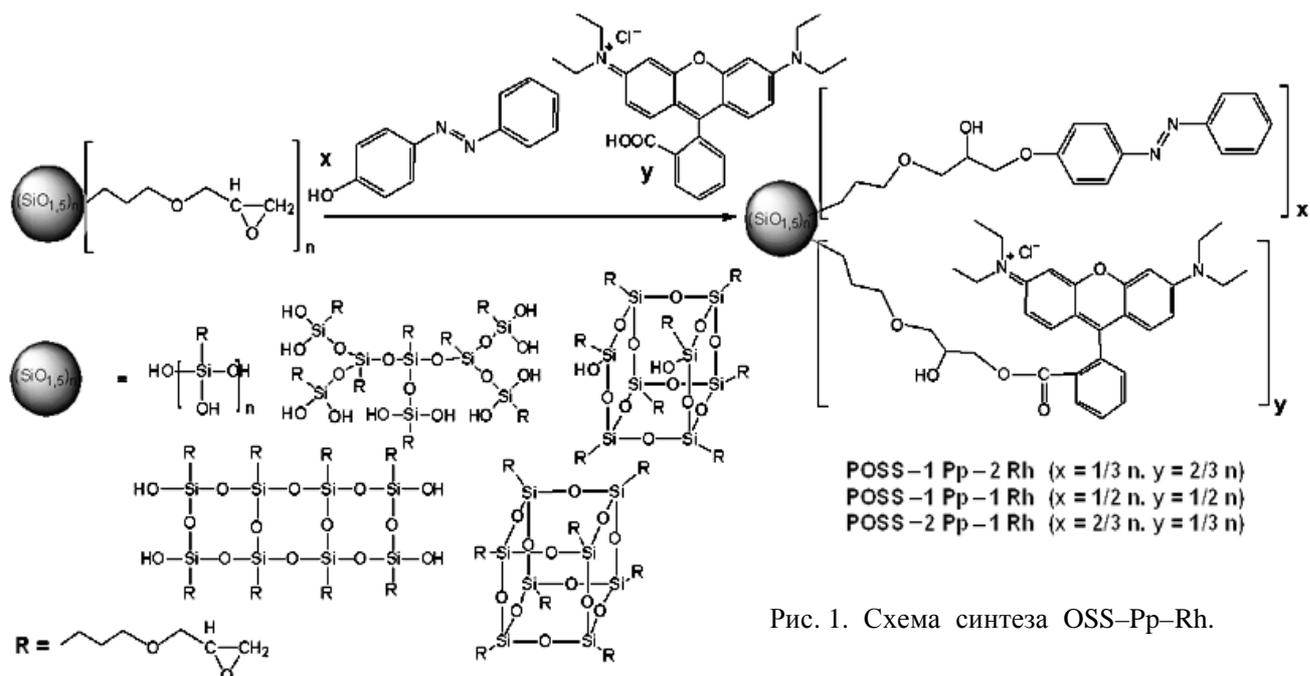


Рис. 1. Схема синтеза OSS-Pp-Rh.

ного олигосилескквиоксана и 4-(фенилазо)фенолом [4] или силилирование аллилпроизводного 4-(фенилазо)фенола октагидридным производным олигосилескквиоксана [5, 6].

Rhodamine B является одним из наиболее изученных родаминовых красителей — флуорофоров, которые принадлежат к семейству ксантенов наряду с флуоресцеином и эозиновыми красителями [18]. Однако его использование для синтеза силескквиоксановых соединений упоминается только в работе [11], где фрагменты красителя вводились в органическое обрамление декаэдрального олигосилескквиоксана реакцией гидразидного производного Rhodamine B с альдегидными группами указанного олигосилескквиоксана.

Ранее нами на основе OSS-Ep были получены соединения, в органическом обрамлении которых присутствует один из указанных красителей: 4-(фенилазо)фенол [19] либо Rhodamine B [20]. В данном исследовании разработан метод сочетания в органическом обрамлении силескквиоксанового ядра двух различных типов красителей (OSS-Pp-Rh). При этом были использованы следующие соотношения способных к фотоизомеризации фрагментов 4-(фенилазо)фенола и флуоресцентных групп Rhoda-

mine B: 1:2 (OSS-1Pp-2Rh), 1:1 (OSS-1Pp-1Rh) и 2:1 (OSS-2Pp-1Rh) (рис. 1). Полученные соединения представляют собой твердые порошкообразные вещества различных оттенков красного цвета, растворимые в ДМФА, ДМСО, спирте.

Исходный OSS-Ep был получен в соответствии с методиками [16, 17]. Согласно данным MALDI ToF масс-спектрометрии [19, 20], OSS-Ep является смесью силескквиоксановых структур общей формулы $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$, среди которых линейные, лестничные, полностью и не полностью конденсированные соединения со степенью полимеризации $n = 8-13$.

В ИК-спектре OSS-Ep (рис. 2) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний эфирных и силоксановых связей ($968-1188 \text{ см}^{-1}$), валентных ($2785-2979 \text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний (1456 см^{-1}) C-H-связей CH- и CH₂-групп, а также валентных колебаний гидроксильных групп ($3170-3651 \text{ см}^{-1}$). Введение в состав органического обрамления силескквиоксанового ядра хромофорных фрагментов отражается в появлении в ИК-спектрах полученных соединений полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям C-H (3064 см^{-1}) и C-C ($1475-1625 \text{ см}^{-1}$) связей бензольных ядер.

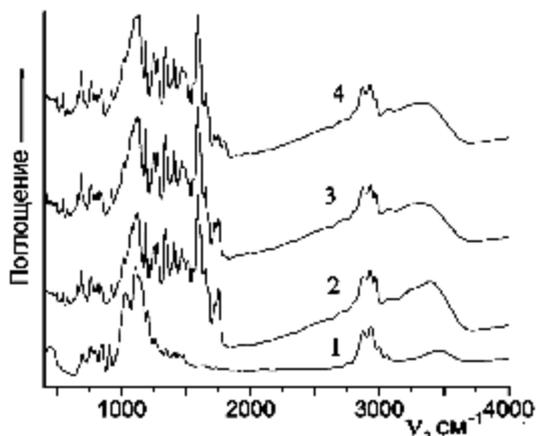


Рис. 2. ИК-спектры OSS-Ep и OSS-Pp-Rh на его основе: 1 — OSS-Ep; 2 — OSS-1Pp-2Rh; 3 — OSS-1Pp-1Rh; 4 — OSS-2Pp-1Rh.

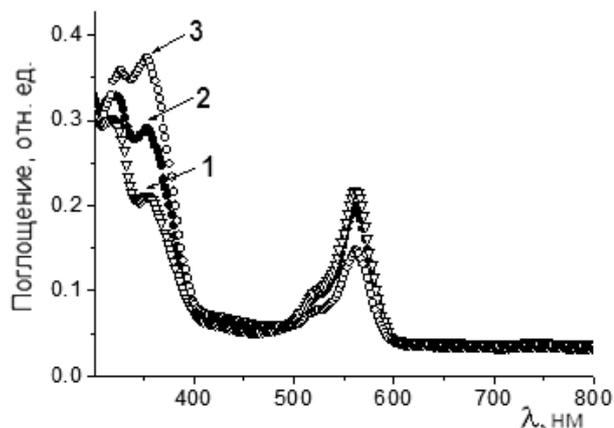


Рис. 4. УФ-Вид спектры поглощения OSS-Pp-Rh: 1 — OSS-1Pp-2Rh; 2 — OSS-1Pp-1Rh; 3 — OSS-2Pp-1Rh (ДМФА, 0.01 мг/мл).

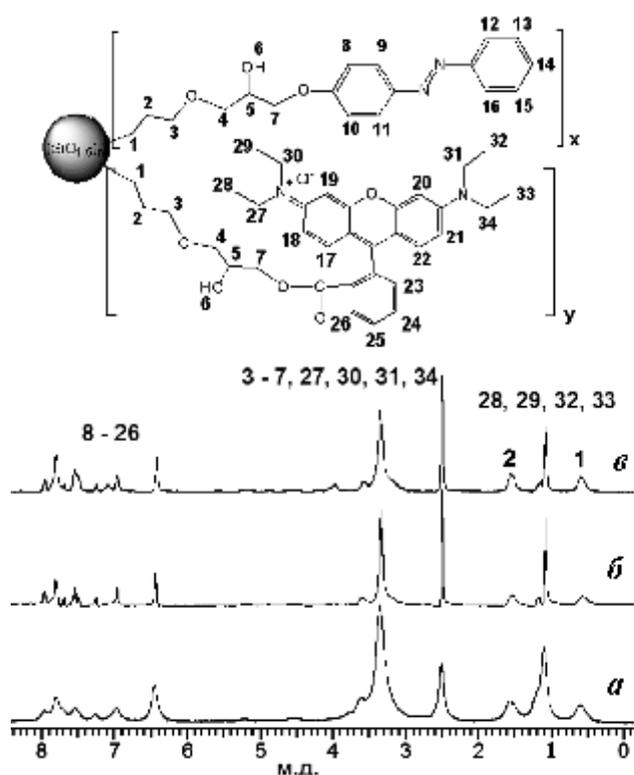


Рис. 3. ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) спектр OSS-Pp-Rh: а — OSS-1Pp-2Rh ($x=1/3n$, $y=2/3n$); б — OSS-1Pp-1Rh ($x=1/2n$, $y=1/2n$); в — OSS-2Pp-1Rh ($x=2/3n$, $y=1/3n$).

В ЯМР ^1H спектрах (рис. 3) всех синтезированных OSS-Pp-Rh присутствуют сигналы протонов метиленовых групп в α - (0.58–0.59

м.д., $\text{SiO}_{1.5}\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-O-}$) и β - (1.54–1.56 м.д., $\text{SiO}_{1.5}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$) положениях к силсесквиоксановому ядру. Сигнал протонов метиленовых групп в β -положении к атому азота хромофора ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N=}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+=$) находится в диапазоне 1.09–1.11 м.д. При 3.34–3.35 м.д. наблюдается широкий сигнал, соответствующий протонам метиленовых групп в α -положении к эфирному атому кислорода ($\text{SiO}_{1.5}\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, $\text{SiO}_{1.5}\text{-(CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-OOC-Ar}$, $\text{-CH}_2\text{-O-Ar}$), суперпозиции сигналов протонов метиленовых групп в α -положении к гидроксильной группе ($\text{SiO}_{1.5}\text{-(CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)}$), а также метиленовых групп в α -положении к третичному атому азота ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N=}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+=$). Сигналы протонов бензольных ядер наблюдаются в области 6.43–7.98 м.д.

Согласно данным ТГА, начало разложения синтезированных OSS-Pp-Rh, соответствующее 5 % потери массы (T_{d5}), наблюдается при температурах 150 °C для OSS-1Pp-2Rh, 200 °C — для OSS-1Pp-1Rh и 167 °C — для OSS-2Pp-1Rh.

В УФ-Вид спектрах поглощения OSS-Pp-Rh (рис. 4) в растворе ДМФА присутствуют полосы поглощения, характерные как для кислотной (560 и 350 нм), так и для лактонной (в области 318–326 нм) форм Rhodamine B [21]. Полоса поглощения фрагментов 4-(фенилазо)фенола, соответствующая $\pi\text{-}\pi^*$ -переходу, наблюдается при 348 нм [4] и перекры-

вается с полосой поглощения Rhodamine В при 350 нм. Интенсивность полос поглощения фрагментов различных красителей зависит от их содержания в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра. При повышении содержания 4-(фенилазо)фенола возрастает интенсивность полосы поглощения при 348, а при повышении содержания Rhodamine В — при 560 нм.

Следует отметить, что полоса поглощения кислотной формы Rhodamine В при 560 нм в УФ-Вид спектрах OSS–Pp–Rh, полученных в ДМФА, является более интенсивной, чем аналогичная полоса в спектре исходного Rhodamine В. Данное явление описано в работе [20] для соединения OSS–Rh, содержащего в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра Rhodamine В. Повышение интенсивности полосы поглощения кислотной формы Rhodamine В в УФ-спектре OSS–Rh по сравнению с таковой в спектре исходного красителя объясняется тем [20], что присоединение к силсесквиоксановому ядру препятствует переходу фрагментов красителя в составе синтезированного соединения из кислотной в лактонную форму в таком полярном растворителе как ДМФА.

В спектрах флуоресценции OSS–Pp–Rh (рис. 5), полученных с использованием в качестве растворителя ДМФА, наблюдается пик при $\lambda_{\max} = 592$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм), тогда как в спектре соединения OSS–Rh [20] — при $\lambda_{\max} = 586$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм). Следовательно, введение в органическое обрамление силсесквиоксанового ядра фрагментов фенилазофенола совместно с фрагментами Rhodamine В сопровождается незначительным батохромным сдвигом пика флуоресценции последнего. Положение пика флуоресценции и его интенсивность в спектрах, полученных в ДМФА, при одинаковой оптической плотности среды практически не зависят от соотношения фрагментов 4-(фенилазо)фенола и Rhodamine В в органическом обрамлении OSS–Pp–Rh. Следует отметить, что в растворе ДМФА исходный Rhodamine В переходит в лактонную форму [22] и не является флуоресцентным при $\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм.

Таким образом, разработан метод синтеза

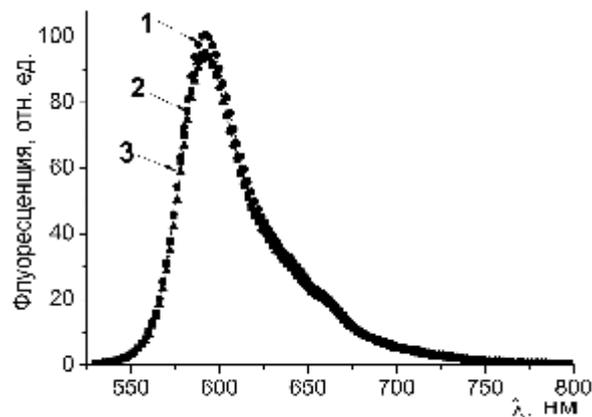


Рис. 5. Спектры флуоресценции OSS–Pp–Rh при одинаковой оптической плотности среды: 1 — OSS–1Pp–2Rh; 2 — OSS–1Pp–1Rh; 3 — OSS–2Pp–1Rh (ДМФА, $\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм).

олигомерных силсесквиоксанов, содержащих в органическом обрамлении сочетание фрагментов 4-(фенилазо)фенола и Rhodamine В. Согласно данным УФ-Вид-спектроскопии в ДМФА, полосы поглощения в спектрах полученных соединений находятся в тех же диапазонах, что и в спектрах исходных красителей. Присоединение Rhodamine В к силсесквиоксановому ядру способствует повышению интенсивности его поглощения в ДМФА, поскольку препятствует переходу красителя в лактонную форму.

Синтезированные соединения флуоресцентны в растворе ДМФА. Положение пика флуоресценции и его интенсивность в спектрах, полученных при использовании ДМФА, при одинаковой оптической плотности среды практически не зависят от соотношения фрагментов указанных красителей в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра.

Сочетание в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра фрагментов фенилазофенола совместно с фрагментами Rhodamine В расширяет диапазон поглощаемого света, а их количественное соотношение позволяет регулировать интенсивность поглощения в определенной области. Благодаря наличию гидроксильных групп возможно введение полученных соединений в состав полимерных органо-неорганических нанокомпозитов путем ковалентного связывания.

ОЛІГОМЕРНІ СИЛСЕСКВІОКСАНИ, ЩО ПОЄДНУЮТЬ АЗО- і ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ БАРВНИКИ В ОРГАНІЧНОМУ ОБРАМЛЕННІ

М.А.Гуменна¹, Н.С.Клименко², О.В.Стрюцький¹,
О.В.Шевчук², В.В.Кравченко², О.В.Кравченко²,
В.В.Шевченко^{1*}

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна

* e-mail: valpshevchenko@gmail.com

Розроблено метод синтезу реакційноздатних олігомерних силсесквиоксанів, що поєднують в органічному обрамленні фрагменти азобарвника 4-(фенілазо) фенолу і флуоресцентного барвника Rhodamine B в їх різних співвідношеннях (OSS–Pp–Rh). Дані сполуки одержували реакцією олігосилсесквиоксанових наночастинок, що складаються з суміші лінійних, розгалужених, сходових і полієдральних структур різної будови і містять епоксидні групи в органічному обрамленні (OSS–Ep) із зазначеними барвниками. Будову синтезованих речовин характеризували методами ІЧ- та ЯМР ¹H спектроскопії.

В УФ-Вид спектрах OSS–Pp–Rh в розчині ДМФА присутні смуги поглинання, характерні як для кислотної (560 і 350 нм), так і для лактонної (в області 318–326 нм) форм Rhodamine B. Смуга поглинання фрагментів 4-(фенілазо) фенолу, що відповідає π–π*-переходу, спостерігається при 348 нм і перекривається зі смугою поглинання Rhodamine B при 350 нм. Інтенсивність смуг поглинання фрагментів різних барвників залежить від їх вмісту в органічному обрамленні силсесквиоксанового ядра. При збільшенні вмісту 4-(фенілазо) фенолу зростає інтенсивність смуги поглинання при 348 нм, а зі збільшенням вмісту родаміну B — смуги поглинання при 560 нм.

Слід зазначити, що при використанні ДМФА в якості розчинника смуга поглинання кислотної форми Rhodamine B при 560 нм в УФ-Вид спектрах отриманих сполук є більш інтенсивною, ніж аналогічна смуга в спектрі вихідного Rhodamine B. Таким чином, приєднання родаміну B до ядра силсесквиоксану суміші олігомерних силсесквиоксанів не має істотного впливу на положення максимумів поглинання в УФ-спектрі і запобігає переходу фрагментів барвника у безбарвну лактонну форму.

У спектрах флуоресценції OSS–Pp–Rh, отриманих з використанням ДМФА як розчинника,

спостерігається пік при $\lambda_{\text{max}} = 592$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм). Положення піку флуоресценції і його інтенсивність у спектрах, отриманих в ДМФА за однакової оптичної густини середовища, практично не залежать від співвідношення фрагментів 4-(фенілазо) фенолу і Rhodamine B в органічному обрамленні OSS–Pp–Rh.

Поєднання двох різних хромофорів в органічному обрамленні силсесквиоксанового ядра розширює діапазон світла, що поглинається, а їх кількісне співвідношення дозволяє регулювати інтенсивність поглинання в певному діапазоні. Наявність гідроксильних груп відкриває можливість введення отриманих сполук до складу полімерних органо-неорганічних нанокомпозитів шляхом ковалентного зв'язування.

К л ю ч о в і с л о в а: олігомерні силсесквиоксани, функціоналізація, органо-неорганічні нанокомпозити, азобарвники, родамінові барвники, лактонізація.

OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES COMBINING AZO- AND FLUORESCENT DYES IN ORGANIC SHELL

М.А.Гуменна¹, Н.С.Клименко², А.В.Стрюцький¹,
О.В.Шевчук², В.В.Кравченко², А.В.Кравченко²,
В.В.Шевченко^{1*}

¹ Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

² L.M.Litvinenko Institute of Physical-organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 50 Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: valpshevchenko@gmail.com

A method for the synthesis of reactive oligomeric silsesquioxanes, combining fragments of azo dye 4-(phenylazo)phenol and fluorescent dye Rhodamine B in various proportions in an organic shell was developed. These compounds were obtained by the reaction between the oligosilsesquioxane nanoparticles consisting of a mixture of linear, branched, ladder and polyhedral structures with epoxy groups in an organic frame (OSS–Ep) and the dyes. The structure of the synthesized substances was characterized by the methods of IR and ¹H NMR spectroscopy.

The UV-Vis spectra of OSS–Pp–Rh in DMF solution contain absorption bands characteristic of both acidic (560 and 350 nm) and lactone (in the range of 318–326 nm) forms of Rhodamine B. The absorption band of 4-(phenylazo) phenol fragments corres-

ponding to π - π * transition is observed at 348 nm and overlaps the absorption band of Rhodamine B at 350 nm.

The intensity of the absorption bands of fragments of various dyes depends on their content in organic frame of the silsesquioxane core. The intensity of the absorption bands at 348 nm and at 560 nm increases with an increase in the content of 4-(phenylazo) phenol and Rhodamine B correspondingly.

It should be noted that when using DMF as a solvent the absorption band corresponding to acidic form of Rhodamine B at 560 nm in the UV-Vis spectra of the compounds obtained is more intense than similar band in the spectrum of the original Rhodamine B. Therefore, the attachment of Rhodamine B to the silsesquioxane core of oligomeric silsesquioxanes mixture does not have a significant effect on the position of absorption maxima in the UV-spectrum and prevents dye's fragments from converting to the colorless lactone form.

In the fluorescence spectra of OSS-Pp-Rh obtained using DMF as a solvent a peak at $\lambda_{\text{max}} = 592$ nm ($\lambda_{\text{ex}} = 520$ nm) is observed. The position of the fluorescence peak and its intensity in the spectra at the same optical density of the medium practically do not depend on the ratio of fragments of 4-(phenylazo)phenol and Rhodamine B in organic frame of OSS-Pp-Rh.

The combination of two different chromophores in organic shell of the silsesquioxane core broadens the range of absorbed light and the change of their ratio allows to adjust the absorption intensity in a certain area. The presence of hydroxyl groups makes it possible to introduce the obtained compounds into the composition of polymeric organic-inorganic nanocomposites by covalent bonding.

Key words: oligomeric silsesquioxanes, functionalization, organic-inorganic nanocomposites, azo dyes, rhodamine dyes, lactonization.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tanaka K., Chujo Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) // *J. Mater. Chem.* -2012. -**22**. -P. 1733–1746.
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**, № 8: -P. 1121–1162.
3. Zhou H., Ye Q., Xu J. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications // *Mater. Chem. Front.* -2017. -**1**. -P. 212–230.
4. Chi H., Mya K.Y., Lin T. et al. Thermally stable azobenzene dyes through hybridization with POSS // *New J. Chem.* -2013. -**37**. -P. 735–742.
5. Ledin P.A., Russell M., Geldmeier J.A. et al. Light-responsive plasmonic arrays consisting of silver nanocubes and a photoisomerizable matrix // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* -2015. -**7**. -P. 4902–4912.
6. Ledin P.A., Tkachenko I.M., Xu W. et al. Star-shaped molecules with polyhedral oligomeric silsesquioxane core and azobenzene dye arms // *Langmuir.* -2014. -**30**. -P. 8856–8865.
7. 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**. -P. 25254–25261.
8. Lo M.Y., Zhen C., Lauters M. et al. Organic-inorganic hybrids based on pyrene functionalized octavinylsilsesquioxane cores for application in OLEDs // *J. Am. Chem. Soc.* -2007. -**129**. -P. 5808–5809.
9. Tutov M.V., Sergeev A.A., Zadorozhny P.A. et al. Dendrimeric rhodamine based fluorescent probe for selective detection of Au // *Sens. Actuators. B.* -2018. -**273**. -P. 916–920.
10. Kunthom R., Piyanuch P., Wanichacheva N., Ervithayasuporn V. Cage-like silsesquioxanes bearing rhodamines as highly sensitive and selective fluorescence Hg^{2+} sensors // *J. Photochem. Photobiol. A.* -2017. -**356**. -P. 248–255.
11. Arap W., Pasqualini R., Montalti M. et al. Luminescent silica nanoparticles for cancer diagnosis // *Curr. Med. Chem.* -2013. -**20**. -P. 2195–2211.
12. Gao Y., Xu W., Zhang X. et al. Dual functional and multiple substituted fluorescent star-shaped POSS for a 1+1>2 explosive vapour detection // *RSC Adv.* -2016. -**6**, № 56. -P. 51403–51406.
13. Froehlich J.D., Young R., Nakamura T. et al. Synthesis of multi-functional POSS emitters for OLED applications // *Chem. Mater.* -2007. -**19**. -P. 4991–4997.
14. Yang X., Froehlich J.D., Chae H.S. et al. Efficient light-emitting devices based on phosphorescent polyhedral oligomeric silsesquioxane materials // *Adv. Funct. Mater.* -2009. -**19**. -P. 2623–2629.
15. Ke F., Wang S., Guang S. et al. Synthesis and properties of broad-band absorption POSS-based hybrids // *Dyes and Pigments.* -2015. -**121**. -P. 199–203.
16. Matejka L., Dukh O., Brus J. et al. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidylxypropyltrimethoxysilane // *J.*

- Non-Cryst. Solids. -2000. -**270**, № 1–3. -P. 34–47.
17. Williams R.J.J., Erra-Balsells R., Ishikava Y. et al. UV-MALDI-TOF and ESI-TOF mass spectrometry characterization of silsesquioxanes obtained by the hydrolytic condensation of (3-glycidoxypropyl)-trimethoxysilane in an epoxidized solvent // *Macromol. Chem. Phys.* -2001. -**202**, № 11. -P. 2425–2433.
 18. Beija M., Afonso C.A.M., Martinho J.M.G. Synthesis and applications of rhodamine derivatives as fluorescent probes // *Chem. Soc. Rev.* -2009. -**38**, № 8. -P. 2410–2433.
 19. Гуменная М.А., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В. и др. Олигомерные силсесквиоксаны, содержащие азобензольные хромофорные фрагменты в органическом обрамлении, на основе силсесквиоксанов с эпоксидными группами // *Полимер. журн.* -2018. -**40**, № 4. -С. 254–262.
 20. Гуменная М.А., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В. и др. Олигомерные силсесквиоксаны, содержащие в органическом обрамлении краситель Rhodamine B // *Укр. хім. журн.* -2019. -**85**, № 1. -С. 47–57.
 21. Heltunen K., Prus P., Luostarinen M., Nissinen M. Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B // *New J. Chem.* -2009. -**33**. -P. 1148–1154.
 22. Rosenthal I., Peretz P., Muszkat K.A. Thermochromic and hyperchromic effects in rhodamine B solutions // *J. Phys. Chem.* -1979. -**83**, № 3. -P. 350–353.
- REFERENCES
1. Tanaka K., Chujo Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *J. Mater. Chem.* 2012. **22**: 1733.
 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** (8): 1121.
 3. Zhou H., Ye Q., Xu J. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications. *Mater. Chem. Front.* 2017. **1**: 212.
 4. 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.
 5. 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.
 6. 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.
 7. 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.
 8. Lo M.Y., Zhen C., Lauters M., Jabbour G.E., Sellinger A. Organic-inorganic hybrids based on pyrene functionalized octavinylsilsesquioxane cores for application in OLEDs. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129**: 5808.
 9. Tutov M.V., Sergeev A.A., Zadorozhny P.A., Bratskaya S.Yu., Mironenko A.Yu. Dendrimeric rhodamine based fluorescent probe for selective detection of Au. *Sens. Actuators. B.* 2018. **273**: 916.
 10. Kunthom R., Piyanuch P., Wanichacheva N., Ervithayasuporn V. Cage-like silsesquioxanes bearing rhodamines as highly sensitive and selective fluorescence Hg²⁺ sensors. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2017. **356**: 248.
 11. Arap W., Pasqualini R., Montalti M., Petrizza L., Prodi L., Rampazzo E., Zaccheroni N., Marchio S. Luminescent silica nanoparticles for cancer diagnosis. *Curr. Med. Chem.* 2013. **20**: 2195.
 12. Gao Y., Xu W., Zhang X., Y. Fu, Zhu D., He Q., Cao H., Cheng J. Dual functional and multiple substituted fluorescent star-shaped POSS for a 1+1>2 explosive vapour detection. *RSC Adv.* 2016. **6** (56): 51403.
 13. 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.
 14. 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.
 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.
 16. Matejka L., Dukh O., Brus J., Simonsick W.J., Meissner B. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidylxypropyltrimethoxysilane. *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. **270** (1–3): 34.
 17. Williams R.J.J., Erra-Balsells R., Ishikava 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. *Macromol. Chem. Phys.* 2001. **202** (11): 2425.
18. Beija M., Afonso C.A.M., Martinho J.M.G. Synthesis and applications of rhodamine derivatives as fluorescent probes. *Chem. Soc. Rev.* 2009. **38** (8): 2410.
19. Gumenna M.A., Klimenko N.S., Strytsky A.V., Sobko O.O., Shevchuk A.V., Kravchenko V.V., Kravchenko A.V., Shevchenko V.V. Oligomeric silsesquioxanes containing azobenzene chromophore fragments in an organic frame based on a mixture of silsesquioxanes with epoxy groups. *Polymer Journal.* 2018. **40** (4): 254. [in Russian].
20. Gumenna M.A., Klimenko N.S., Strytsky A.V., Shevchuk A.V., Kravchenko V.V., Shevchenko V.V. Oligomeric silsesquioxanes containing dye Rhodamine B in an organic shell. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2019. **85** (1): 47. [in Russian].
21. Helttunen K., Prus P., Luostarinen M., Nissinen M. Interaction of aminomethylated resorcinarenes with Rhodamine B. *New J. Chem.* 2009. **33**: 1148.
22. Rosenthal I., Peretz P., Muszkat K.A. Thermochromic and hyperchromic effects in Rhodamine B solutions. *J. Phys. Chem.* 1979. **83** (3): 350.

Поступила 17.04.2019