

И. М. Ткаченко, Я. Л. Кобзарь, А. В. Сидоренко, О. В. Шекера,
член-корреспондент НАН Украины **В. В. Шевченко**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

E-mail: valshevchenko@yandex.ru

Синтез полиэдрального олигомерного силсесквиоксана, содержащего в органической оболочке ядра азобензольный хромофор с гидроксиметиленовой группой

Разработан метод синтеза аллилсодержащего азобензольного хромофора с гидроксиметиленовой группой путем восстановления альдегидной группы 5-[2-фенилдиазен-1-ил]-2-(проп-2-ен-1-илокси)бензальдегида. Взаимодействием синтезированного азохромофора с октакис(диметилсилилокси)силсесквиоксаном получены гибридные органо-неорганические наночастицы, содержащие в органической оболочке ядра хромофор с гидроксиметиленовым фрагментом в качестве SIG-группы. Синтезированные соединения охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C ЯМР, ИК и УФ спектроскопии и представляют интерес для создания фотопереключателей, сенсоров, нелинейно-оптических и жидкокристаллических систем.

Ключевые слова: полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны, азохромофоры, фотоизомеризация, SIG-группы.

При создании гибридных органо-неорганических наноструктурированных систем особое внимание привлекают полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS). При этом наиболее интенсивно в данной области развиваются исследования по октаэдральным POSS общей формулы $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$. Такие молекулы состоят из центрального неорганического ядра кубической формы размером $\sim 1,5$ нм, которое обрамлено различными органическими функциональными заместителями (R) [1, 2].

Введение в состав органической оболочки POSS различных хромофорных молекул позволяет улучшить термо- и фотостабильность полученных систем [3, 4]. Более того, объемное неорганическое ядро позволяет изолировать хромофоры друг от друга и тем самым предотвратить их меж- и внутримолекулярную агрегацию, которая негативно сказывается на оптических и электрооптических свойствах материалов [5, 6]. Наночастицы, содержащие в органической оболочке ядра POSS азобензольные фрагменты (Азо-POSS), привлекают особое внимание, что связано со способностью азогрупп подвергаться обратимым переходам в результате поглощения УФ или видимой части света из более стабильной *транс*-формы в менее стабильную *цис*-форму [7, 8]. На основе систем Азо-POSS, которые используются в качестве допантов для полимерных пленок и покрытий, получен ряд материалов с оптическими, электрооптическими и другими свойствами [3–5, 9, 10].

В то же время, если в разбавленных растворах наночастицы Азо-POSS способны к *цис-транс*-фотоизомеризации, то в пленочных материалах на основе Азо-POSS фотоизомеризация не всегда осуществима, вследствие агрегации хромофоров. Так, например, было показано, что в ультратонких пленках Азо-POSS, содержащего длинный (гексанэтоксипропановый) спейсер между неорганическим ядром POSS и азобензольным фрагментом, фотоизомеризация не происходит. К *цис-транс*-фотоизомеризации как в растворе, так и в ультратонкой пленке оказался способен Азо-POSS, содержащий короткий (пропановый) спейсер. Однако уменьшение длины спейсера приводит к увеличению кристалличности систем Азо-POSS, что усложняет формирование ультратонких однородных пленочных материалов на их основе [3, 10].

Очевидно, что для сохранения необходимых оптических характеристик и способности к формированию ультратонких однородных пленок нужно регулировать длину и химическую природу спейсера между ядром POSS и хромофором либо аморфизировать частично кристаллическую систему Азо-POSS при сохранении постоянной (оптимальной) длины спейсера. Последнее возможно за счет введения в состав азохромофора достаточно объемных групп, которые могут служить и так называемыми подходящими изолирующими группами (Suitable Isolation Groups (SIG) [7, 11]. Одним из критериев, предъявляемых к выбору SIG-групп, является их способность за счет различных взаимодействий (водородных связей, $\pi-\pi$ стековых взаимодействий) дополнительно структурировать материал, а с целью регулирования оптических свойств данного материала SIG-группы должны быть способными к дальнейшей модификации. С этой точки зрения перспективной является гидроксиметиленовая группа, которая может образовывать водородные связи, а также легко подвергаться дальнейшей функционализации. На данный момент указанный подход для систем Азо-POSS в литературе не описан.

Цель данного исследования состояла в разработке способа синтеза реакционноспособного азохромофора, содержащего гидроксиметиленовый фрагмент в качестве SIG-группы, и получение на его основе звездообразных гибридных органо-неорганических наночастиц азохромофор-POSS с пропановым спейсером.

Экспериментальная часть. *Материалы.* Исходный 5-[2-фенилендиазен-1-ил]-2-(проп-2-ен-1-илокси)бензальдегид (1) получали согласно [12]. Октакис(диметилсилилокси)силсесквиоксан (POSS-H), платина(0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан комплекс раствор (катализатор Карстеда) в ксилоле (Pt ~2%) (“Sigma-Aldrich”), NaBH_4 (98%), хлортриметилсилан (98%) (“Acros Organics”) применяли без дополнительной очистки. Используемые в работе растворители были очищены общепринятыми методами.

Синтез {5-[2-фенилдиазен-1-ил]-2-(проп-2-ен-1-илокси)фенил}метанола (2). К раствору 1,000 г (3,755 ммоль) соединения 1 в 10 мл этанола порциями вносили 0,213 г (5,633 ммоль) NaBH_4 при охлаждении реакционной смеси ледяной водой. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Затем к смеси добавляли 1 н раствор HCl до прекращения выделения водорода. Продукт экстрагировали этилацетатом. Органический слой промывали водным раствором соли, водой, сушили над MgSO_4 . После удаления этилацетата получали продукт 2 в виде оранжевого порошка.

Выход 0,921 г (92%).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц), δ , м.д.: 2,15 (уш. с, 1H, $-\text{OH}$), 4,67 (д, 2H, $J = 5,0$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 4,80 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$), 5,34 (д, 1H, $J_{\text{цис}} = 10,6$ Гц, $=\text{CH}_{2a}$), 5,44 (д, 1H, $J_{\text{транс}} = 17,4$ Гц, $=\text{CH}_{2b}$), 6,01...6,14 (м, 1H, $=\text{CH}-$), 6,98 (д, 1H, $J = 8,7$ Гц, Ph), 7,41–7,52 (м, 3H, Ph), 7,86–7,89 (м, 3H, Ph), 7,95 (с, 1H, Ph).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100,62 МГц), δ , м. д.: 61,37 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 68,99 ($-\text{CH}_2-$), 111,29 ($\text{Ar}-\text{C}$), 117,96 ($=\text{CH}_2$), 121,91, 122,52, 125,13, 128,95 ($\text{Ar}-\text{C}$), 130,21 ($\text{Ar}-\text{C}-\text{CH}_2-$), 130,37 ($\text{Ar}-\text{C}$), 132,42 ($-\text{CH}=\text{C}$), 146,71, 152,63 ($\text{Ar}-\text{C}-\text{N}=\text{C}$), 158,45 ($\text{Ar}-\text{C}-\text{O}$).

ИК спектр, cm^{-1} : 3100–3400 ($-\text{OH}$), 2800–3100 (CH), 1607, 1497 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1256 ($\text{C}-\text{O}$), 924 ($\text{C}=\text{C}_{\text{алкен}}$).

УФ спектр: $\lambda_{\text{max}} = 348$ нм.

Синтез фенил[4-(проп-2ен-1-илокси)-3-[[триметилсилил]окси]метил]фенил]дiazена (3). К раствору 0,800 г (2,982 ммоль) соединения 2 в 8 мл толуола добавляли 0,360 г (3,578 ммоль) триэтиламина. Затем раствор охлаждали до 0 °С и прикапывали 0,356 г (3,280 ммоль) хлортриметилсилана. После этого температуру реакции постепенно поднимали до 70 °С и при этой температуре реакцию вели 6 ч. Образовавшийся во время реакции осадок отфильтровывали, а после удаления вакуумной отгонкой растворителя получали продукт 3 в виде оранжевого порошка, который далее сразу же использовали для получения соединения POSS-1.

Выход 0,964 г (95%).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц), δ , м. д.: 0,20 (с, 9H, $-\text{SiCH}_3$), 4,64 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4,80 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$), 5,31 (д, 1H, $J_{\text{цис}} = 10,4$ Гц, $=\text{CH}_{2\text{a}}$), 5,43 (д, 1H, $J_{\text{транс}} = 17,0$ Гц, $=\text{CH}_{2\text{b}}$), 6,02–6,13 (м, 1H, $=\text{CH}-$), 6,93 (д, 1H, $J = 8,8$ Гц, Ph), 7,43 (уш. с, 1H, Ph), 7,49 (уш. с, 2H, Ph), 7,82 (д, 1H, $J = 8,8$ Гц, Ph), 7,88 (д, 2H, $J = 5,5$ Гц, Ph), 8,09 (с, 1H, Ph).

ИК спектр, cm^{-1} : 2800–3100 (CH), 1601, 1491 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1254 ($\text{C}-\text{O}$), 918 ($\text{C}=\text{C}_{\text{алкен}}$), 873 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Синтез Азо-POSS-1. Смесь 0,200 г (0,587 ммоль) синтезированного хромофора 3 и 0,074 г (0,073 ммоль) POSS-Н растворяли в 4 мл толуола. Затем в раствор добавляли 40 мкл катализатора Карстеда. Реакцию вели при 40 °С в течение 48 ч. После окончания реакции толуол отгоняли под вакуумом, а полученный порошок растворяли в CH_2Cl_2 и раствор пропускали через небольшой слой силикагеля. После удаления CH_2Cl_2 продукт дважды переосаждали из диэтилового эфира в гексан. Во время очистки и хранения Азо-POSS-1 (~3 сут до анализа Азо-POSS-1 методами ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии), согласно результатам ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, происходит частичный гидролиз триметилсилильных (TMC) групп хромофорного фрагмента.

Выход 0,160 г (59 % — из расчета 8-замещенного POSS-Н и без учета десилилирования).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц), δ , м. д.: 0,15–0,20 (м, $-\text{SiCH}_3$), 0,71 (уш. с, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,84 (уш. с, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2,07 (уш. с, $-\text{OH}$), 3,94 (уш. с, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,70 (уш. с, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 6,83 (уш. с, Ph), 7,43 (уш. с, Ph), 7,83 (уш. с, Ph).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100,62 МГц), δ , м. д.: -0,37 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 13,67 ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 22,89 ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 59,50 ($-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 61,26 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 70,59 ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 110,86, 121,71, 122,57, 125,33, 128,98 ($\text{Ar}-\text{C}$), 130,02 ($\text{Ar}-\text{C}-\text{CH}_2-$), 130,35 ($\text{Ar}-\text{C}$), 146,60, 152,67 ($\text{Ar}-\text{C}-\text{N}=\text{C}$), 158,84 ($\text{Ar}-\text{C}-\text{O}$).

ИК спектр, cm^{-1} : 3100–3600 ($-\text{OH}$), 2800–3000 (CH), 1601, 1493 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1254 ($\text{C}-\text{O}$), 1097 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), 872 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Синтез Азо-POSS-2. Для полного гидролиза TMC-групп 0,120 г соединения Азо-POSS-1 перемешивали в 5,0 мл метанола, содержащего 0,2 мл CH_3COOH , в течение 2 ч при комнатной температуре. После упаривания метанола полученный продукт переосаждали из диэтилового эфира в гексан.

Выход 0,106 г.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц), δ , м.д.: 0,16–0,20 (с, $-\text{SiCH}_3$), 0,71 (уш. с, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,86 (уш. с, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2,28 (уш. с, $-\text{OH}$), 3,94 (уш. с, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,70 (уш. с, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 6,85 (уш. с, Ph), 7,43 (уш. с, Ph), 7,83 (уш. с, Ph).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100,62 МГц), δ , м.д.: $-0,36$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 13,64 ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 22,87 ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 61,18 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 70,57 ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 110,82, 121,63, 122,56, 125,36, 128,97 (Ar-C), 129,98 (Ar-C-CH₂-), 130,34 (Ar-C), 146,54, 152,61 (Ar-C-N=), 158,82 (Ar-C-O-).

ИК спектр, cm^{-1} : 3100–3600 ($-\text{OH}$), 2800–3000 (CH), 1601, 1495 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1254 (C-O), 1094 (Si-O-Si).

УФ спектр: $\lambda_{\text{max}} = 348$ нм.

Методы исследования. ^1H ЯМР спектры сняты на спектрометре Varian VXR-300 на частоте 300 МГц, а ^{13}C ЯМР спектры сняты на спектрометре Bruker Avance 400 на частоте 100,62 МГц при 25 °С в CDCl_3 . Химические сдвиги для ЯМР спектров приведены относительно остаточного сигнала хлороформа в CDCl_3 ($\delta = 7,25$ для ^1H и $\delta = 77,00$ для ^{13}C). ИК спектры синтезированных соединений регистрировали с помощью ИК спектрометра с фурье-преобразованием “TENSOR 37” в области поглощения 600–4000 cm^{-1} в таблетках KBr. УФ спектры сняты на приборе Specord 210 (Analytikjena) в растворе CHCl_3 .

Результаты и их обсуждение. Настоящее исследование включало в себя стадии синтеза реакционноспособного азокрасителя, содержащего в качестве SIG-группы гидроксиметиленовый фрагмент, с последующим использованием данного красителя для формирования органической оболочки ядра POSS. Исходным красителем выбран аллилсодержащий азохромофор 1 с альдегидной группой в своем составе, а в качестве исходного реагента для получения звездообразных органо-неорганических наночастиц — POSS, содержащий в органическом обрамлении гидридные группы (POSS-H).

Введение гидроксиметиленовой SIG-группы осуществлено путем восстановления альдегидной группы хромофора 1 с использованием NaBH_4 (рис. 1). Благодаря присутствию аллильного фрагмента в хромофоре 2, такое соединение может вступать в реакцию гидросилилирования по гидридным группам POSS-H. Однако известно, что гидроксильные группы также легко взаимодействуют с группами Si-H с образованием связи Si-O (О-силилирование). Поэтому для защиты OH-групп взаимодействием триметилхлорсилана с азохромофором 2 получен хромофор 3, содержащий триметилсилоксиметиленовый фрагмент (см. рис. 1).

Синтезированные соединения 2 и 3 представляют собой оранжевые порошки, которые хорошо растворимы в большинстве органических растворителей. Химическое строение полученных соединений изучено методами ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ИК и УФ спектроскопии (см. экспериментальную часть).

Звездообразная наночастица Азо-POSS-2 с гидроксиметиленовыми группами получена в результате реакции гидросилилирования POSS-H азохромофором 3, с последующим гидролизом ТМС-групп полученного Азо-POSS-1. Реакцию гидросилилирования проводили в среде толуола и присутствии катализатора Карстеда, а десилилирование — в среде метанола с добавлением уксусной кислоты. Соединения Азо-POSS-1 и Азо-POSS-2 — темно-оранжевые порошки, растворимые в толуоле, хлороформе и нерастворимы в гексане. Отметим, что отсутствие четкой температуры плавления Азо-POSS-2, который переходит в жидкое состояние при значениях температуры в интервале 33–52 °С, указывает на его аморфную структуру.

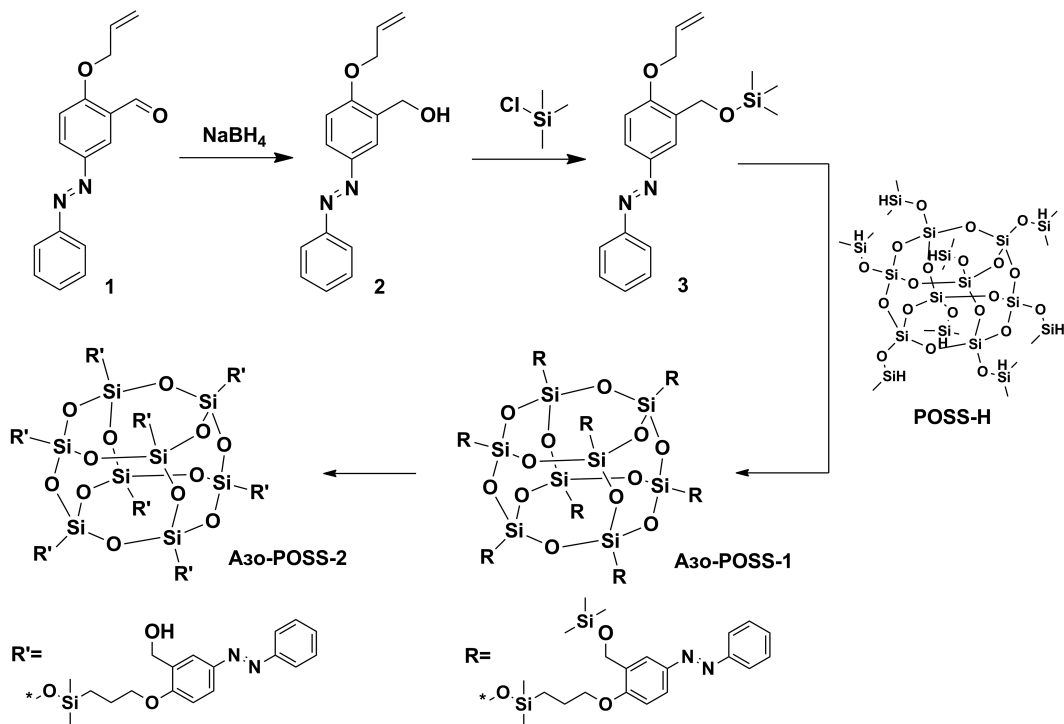


Рис. 1. Схема синтеза азохромофоров 2 и 3 и соединений Азо-POSS-1 и Азо-POSS-2

Как доказательство прохождения реакции между POSS-H и азохромофором 2, в ИК спектре Азо-POSS-1 отсутствуют полосы поглощения при 2140 и 918 см^{-1} , характерные для Si-H связей POSS-H и винильных групп азохромофора 2. При этом в ^1H ЯМР спектре Азо-POSS-1 также отсутствуют химические сдвиги, отвечающие аллильным протонам соединения 2, но содержатся сдвиги, характерные для протонов пропанового спейсера между POSS ядром и хромофорным фрагментом (рис. 2).

При этом отметим, что, согласно результатам ИК (наличие широкой полосы в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$), ^1H ЯМР (наличие уширенного синглета слабой интенсивности при $2,07$ м. д.) и ^{13}C ЯМР (наличие сдвига при $61,26$ м. д.) спектроскопии, во время очистки и хранения Азо-POSS-1 происходит частичный гидролиз его ТМС-групп (см. рис. 2, 3). Полное десилилирование ТМС-групп подтверждается отсутствием в ^{13}C ЯМР спектре Азо-POSS-2 химического сдвига при $59,50$ м. д., характерного для атома С, связанного с окситриметилсилильной группой (см. рис. 3).

Остальные химические сдвиги в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрах соединений Азо-POSS соответствуют предложенным структурам (см. рис. 2 и 3). При сравнении подынтегральных интенсивностей в ^1H ЯМР спектре Азо-POSS-2 сигналов, отвечающих протонам CH_3 -групп POSS-H, и всех протонов азохромофорного фрагмента (учитывая и пропановый спейсер) было найдено, что степень функционализации POSS-H составляет около 83%. Очевидно, в результате контакта с влагой непрореагировавших гидридных групп образуются силанольные группы, что подтверждается наличием в ^{13}C ЯМР спектрах Азо-POSS-1 и Азо-POSS-2 химического сдвига при $1,31$ м. д. (см. рис. 3, химический сдвиг отмечен звездочкой). Уменьшение степени функционализации связано, очевидно, со стерическими препятствиями при реакции гидросилилирования.

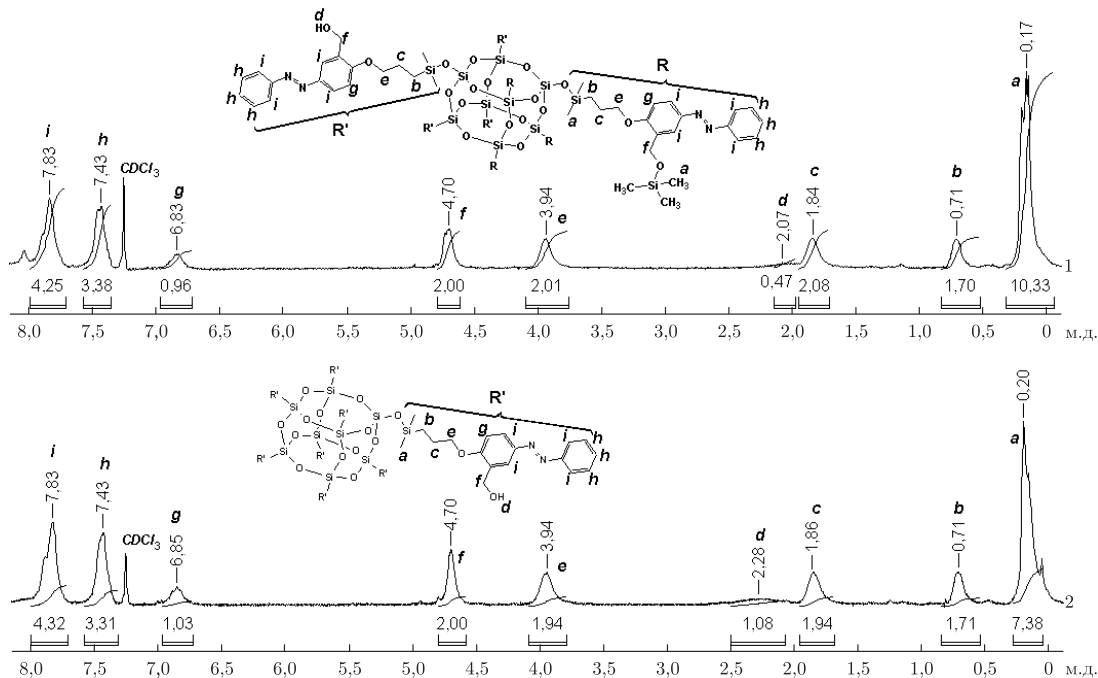


Рис. 2. ¹H ЯМР спектры соединений Азо-POSS-1 (спектр 1) и Азо-POSS-2 (спектр 2)

В УФ спектре синтезированного азохромофора 2 наблюдается максимум поглощения

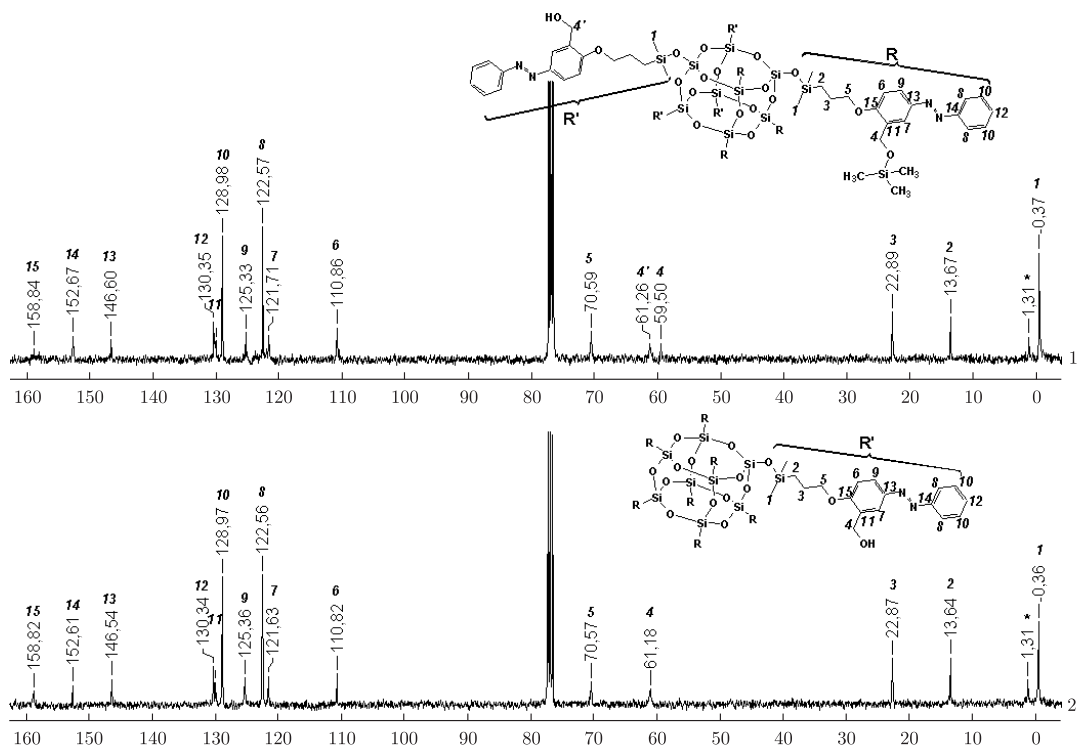


Рис. 3. ¹³C ЯМР спектры соединений Азо-POSS-1 (спектр 1) и Азо-POSS-2 (спектр 2)

($\lambda_{\text{макс}}$) при 348 нм, который относится к $\pi-\pi^*$ -переходам азобензольных фрагментов, а также поглощение слабой интенсивности при 433 нм, которое относится к $n-\pi^*$ -переходам. Аналогичная картина наблюдается и в УФ спектре системы Азо-POSS-2.

Таким образом, предложен способ синтеза гидроксиметиленсодержащего азокромофора и на его основе звездообразного полиэдрального олигомерного силесквиоксана, гидроксиметиленовые группы которого перспективны как SIG-группы для дополнительного препятствования агрегации азобензольных фрагментов. Возможность дополнительной функционализации по ОН-группам открывает новые пути дизайна SIG-группы и, соответственно, регулирования электрооптических и оптических свойств материалов на основе систем Азо-POSS. Полученная звездообразная система Азо-POSS представляет интерес для различного применения в фоточувствительных системах (оптические переключатели, сенсоры, дисплеи, голографические решетки, нелинейно-оптические и жидкокристаллические системы).

Работа выполнена в рамках Гранта НАН Украины для молодых ученых (№ 0115U005242).

Цитированная литература

1. *Tanaka K., Chujo Y.* Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) // *J. Mater. Chem.* – 2012. – **22**, Iss. 5. – P. 1733–1746.
2. *Kuo S. W., Chang F. C.* POSS related polymer nanocomposites // *Prog. Polym. Sci.* – 2011. – **36**, No 12. – P. 1649–1696.
3. *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**, No 29. – P. 8856–8865.
4. *Chi H., Mya K. Y., Lin T., He C., Wang F., Chin W. S.* Thermally stable azobenzene dyes through hybridization with POSS // *New J. Chem.* – 2013. – **37**, No 3. – P. 735–742.
5. *Ke F., Wang S., Guang S., Liu Q., Xu H.* Synthesis and properties of broad-band absorption POSS-based hybrids // *Dyes Pigm.* – 2015. – **121**. – P. 199–203.
6. *Cho H. J., Hwang D. H., Lee J. I., Jung Y. K., Park J. H., Lee J., Lee S. K., Shim H. K.* Electroluminescent polyhedral oligomeric silsesquioxane-based nanoparticle // *Chem. Mater.* – 2006. – **18**, No 16. – P. 3780–3787.
7. *Shevchenko V. V., Sidorenko A. V., Bliznyuk V. N., Tkachenko I. M., Shekera O. V.* Azo-containing polyurethanes with nonlinear-optical properties // *Polym. Sci. Ser. A.* – 2013. – **55**, No 1. – P. 1–31.
8. *Merino E.* Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – **40**, No 7. – P. 3835–3853.
9. *Miniewicz A., Girones J., Karpinski 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**, Iss. 3. – P. 432–440.
10. *Ledin P. A., Russell M., Geldmeier J. A., Tkachenko I. M., Mahmoud M. A., Shevchenko V. 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**, No 8. – P. 4902–4912.
11. *Li Z., Li Z., Di C., Zhu Z., Li Q., Zeng Q., Zahg K., Liu Y., Ye C., Qin J.* Structural control of the side-chain chromophores to achieve highly efficient nonlinear optical polyurethanes // *Macromolecules.* – 2006. – **39**, No 20. – P. 6951–6961.
12. *Parmar N. J., Teraiya S. B., Patel R. A., Talpada N. P.* Tetrabutylammonium hydrogen sulfate mediated domino reaction: synthesis of novel benzopyran-annulated pyrano[2, 3-c]pyrazoles // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – **52**, No 22. – P. 2853–2856.

References

1. Tanaka K., Chujo Y. J. Mater. Chem., 2012, **22**, Iss. 5: 1733–1746.
2. Kuo S. W., Chang F. C. Prog. Polym. Sci., 2011, **36**, No 12: 1649–1696.
3. Ledin P. A., Tkachenko I. M., Xu W., Choi I., Shevchenko V. V., Tsukruk V. V. Langmuir, 2014, **30**, No 29: 8856–8865.
4. Chi H., Mya K. Y., Lin T., He C., Wang F., Chin W. S. New J. Chem., 2013, **37**, No 3: 735–742.
5. Ke F., Wang S., Guang S., Liu Q., Xu H. Dyes Pigm., 2015, **121**: 199–203.
6. Cho H. J., Hwang D. H., Lee J. I., Jung Y. K., Park J. H., Lee J., Lee S. K., Shim H. K. Chem. Mater., 2006, **18**, No 16: 3780–3787.
7. Shevchenko V. V., Sidorenko A. V., Bliznyuk V. N., Tkachenko I. M., Shekera O. V. Polym. Sci. Ser. A., 2013, **55**, No 1: 1–31.
8. Merino E. Chem. Soc. Rev., 2011, **40**, No 7: 3835–3853.
9. Miniewicz A., Girones J., Karpinski P., Mossety-Leszczak B., Galina H., Dutkiewicz M. J. Mater. Chem., C., 2014, **2**, Iss. 3: 432–440.
10. Ledin P. A., Russell M., Geldmeier J. A., Tkachenko I. M., Mahmoud M. A., Shevchenko V. V., El-Sayed M. A., Tsukruk V. V. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, **7**, No 8: 4902–4912.
11. Li Z., Li Z., Di C., Zhu Z., Li Q., Zeng Q., Zahg K., Liu Y., Ye C., Qin J. Macromolecules, 2006, **39**, No 20: 6951–6961.
12. Parmar N. J., Teraiya S. B., Patel R. A., Talpada N. P. Tetrahedron Lett., 2011, **52**, No 22: 2853–2856.

Поступило в редакцію 07.12.2015

І. М. Ткаченко, Я. Л. Кобзар, О. В. Сидоренко, О. В. Шекера,
член-кореспондент НАН України **В. В. Шевченко**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

E-mail: valshevchenko@yandex.ru

Синтез поліедраального олігомерного силсесквіоксану, що містить в органічній оболонці ядра азобензольний хромофор з гідроксиметиленовою групою

Розроблено метод синтезу алільмісного азобензольного хромофора з гідроксиметиленовою групою шляхом відновлення альдегідної групи 5-[2-фенілдіазен-1-іл]-2-(проп-2-ен-1-ілокси) бензальдегіду. Взаємодією синтезованого азохромофора з октакіс(диметилсилілокси)силсесквіоксаном отримані гібридні органо-неорганічні наночастинки, що містять в органічній оболонці ядра хромофор з гідроксиметиленовим фрагментом як SIG-групу. Синтезовані сполуки охарактеризовані методами ^1H , ^{13}C ЯМР, ІЧ і УФ спектроскопії та становлять інтерес для створення фотоперемикачів, сенсорів, нелінійно-оптичних і рідкокристалічних систем.

Ключові слова: поліедраальні олігомерні силсесквіоксани, азохромофори, фотоізомеризація, SIG-групи.

I. M. Tkachenko, Ya. L. Kobzar, A. V. Sidorenko, O. V. Shekera,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. V. Shevchenko

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: valshevchenko@yandex.ru

Synthesis of polyhedral oligomeric silsesquioxane containing azobenzene chromophore with hydroxymethylene group in the organic part of the core

A method of synthesis of the allyl-containing azobenzene chromophore with a hydroxymethylene group is developed by the reduction of an aldehyde group of 5-[2-phenyldiazene-1-yl]-2-(prop-2-en-1-yloxy)benzaldehyde. Organic-inorganic hybrid nanoparticles containing the azobenzene chromophore with a hydroxymethylene group in the organic part of the core are obtained by the interaction of the synthesized azochromophore with octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane. The synthesized compounds were characterized by ^1H , ^{13}C NMR, IR and UV-vis spectroscopy techniques and can be considered for photoswitches, sensing devices, nonlinear optic and liquid crystal materials.

Keywords: polyhedral oligomeric silsesquioxane, azochromophores, photoisomerization, SIG-groups.