



УДК 678.84

© 2008

Н. С. Клименко, М. А. Гуменная, А. В. Шевчук, Н. К. Дордий,
член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко

Синтез полиэдральных олигосилсесквиоксанов, содержащих изоцианатные группы в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра

A mixture of polyhedral oligosilsesquioxanes containing isocyanate groups in the organic shell of a silsesquioxane core (POSS-NCO) is synthesized by the reaction of a mixture of polyhedral oligosilsesquioxanes with tertiary amine, primary and secondary hydroxylic groups in the organic part of the molecule (POSS-M) with excess of toluene diisocyanate. Its derivative is obtained by the reaction of POSS-NCO with N,N-dimethylaminoethanol. The structure of the synthesized compounds is characterized by GPC, ¹H NMR, and IR spectroscopy.

Поиск новых наноструктурирующих наполнителей, способных ковалентно связываться с полимерной матрицей при создании органо-неорганических композитов, является актуальной задачей полимерной химии [1]. В качестве наноструктурирующих наполнителей для полимерных систем особое внимание привлекают реакционноспособные полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS), среди которых ведущее место занимают октаэдральные олигосилсесквиоксаны [1, 2]. Ранее нами было показана перспективность использования в этом качестве смеси олигомерных силсесквиоксанов, содержащей POSS структуры (POSS-M), которая отличается от октаэдральных олигосилсесквиоксанов легкостью синтеза [3, 4]. Установлено также, что введение различного типа заместителей в органическое обрамление POSS-M является эффективным путем регулирования структуры данного типа соединений [5]. Известно, что изменение химической природы органического обрамления неорганического каркаса может существенным образом сказаться на структуре и свойствах получаемого наноструктурированного композита [1, 2].

В настоящем сообщении описан разработанный авторами метод введения в органическое обрамление POSS-M такой высокорекционноспособной группы, как изоцианатная.

Экспериментальная часть. Синтез исходного POSS-M осуществляли в соответствии с методикой, описанной в статьях [3, 4], содержание ОН-групп, %: найдено 21,4; рассчитано 25,5. В реакциях использовали толуилендиизоцианат (ТДИ, смесь 2,4-, 2,6-изомеров

в соотношении 20 : 80, Bayer AG), N,N-диметиламиноэтанол (ДМАЭ), которые перегоняли перед применением. В качестве растворителя брали очищенный диметилформамид (ДМФА).

Реакцию POSS-M с ТДИ проводили при соотношении $\text{OH} : \text{NCO} = 1 : 20$. Концентрация раствора в ДМФА составляла 6%. Реакционную смесь выдерживали при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч и оставляли на ночь, после чего при пониженном давлении удаляли основную часть ДМФА и излишек ТДИ. Полученный продукт (**POSS-NCO**) осаждали сухим бензолом, осадок отфильтровывали и затем несколько раз декантировали бензолом с целью удаления остатков ТДИ, после чего высушивали в вакууме. Выход **POSS-NCO** 61%; содержание NCO-групп, %: найдено 14,60, рассчитано 16,53.

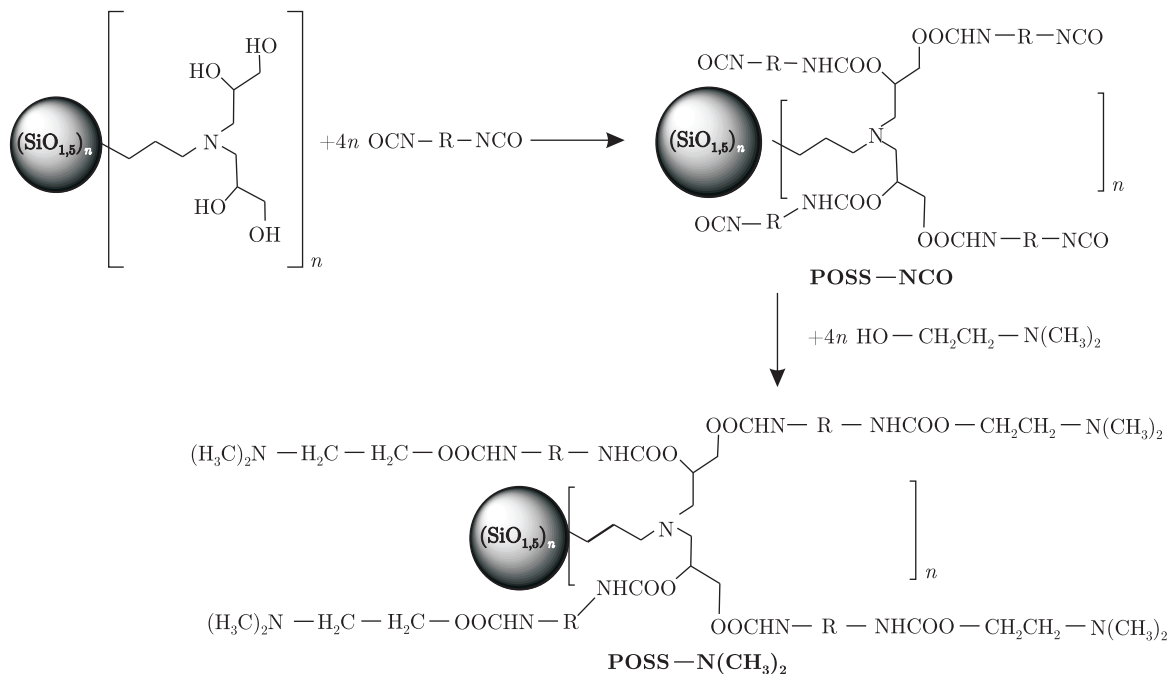
Реакцию **POSS-NCO** с ДМАЭ при соотношении $\text{NCO} : \text{OH} = 1 : 4$ проводили в ДМФА, концентрация раствора составляла 20%. Реакционную смесь выдерживали при $40\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч и оставляли на ночь, затем при пониженном давлении удаляли основную часть растворителя и избыток ДМАЭ. Синтезированную смесь полиэдральных олигосилсесквиоксанов с концевыми N,N-диметиламиногруппами в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра (**POSS-N(CH₃)₂**) высаждали эфиром. Полученный осадок отфильтровывали, несколько раз промывали эфиром и высушивали в вакууме. Выход **POSS-N(CH₃)₂** 95%.

ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре “TENSOR 37”. ¹H ЯМР-спектры снимали на приборе “Varian VXR-400 MHz” в ДМСO-d₆. Молекулярно-массовые характеристики **POSS-N(CH₃)₂** определяли с помощью гелипроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием хроматографа Waters системы Breeze 1515.

Результаты и их обсуждение. К настоящему времени известно лишь два представителя изоцианатсодержащих POSS — октаэдральные олигосилсесквиоксаны с одной [6] и восемью изоцианатными группами в органическом обрамлении [7]. Первый получен исходя из неполностью конденсированного октаэдрального олигосилсесквиоксана [6]. Второй синтезировали с использованием кубического октагидридсодержащего октаэдрального олигосилсесквиоксана путем его реакции с *m*-изопропенил- α,α' -диметилбензилоизоцианатом [7]. Моноизоцианатсодержащий октаэдральный олигосилсесквиоксан использовали для получения амфифильных телехелевых олигоуретанов с концевыми POSS фрагментами [6], тогда как на основе октаизоцианатсодержащего октаэдрального олигосилсесквиоксана в качестве сшивающего агента были синтезированы сшитые полиуретаны [7].

В отличие от POSS, использованный POSS-M является полидисперсным веществом [4]. Молекулярная масса его, по данным ГПХ, составляет 4000 г/моль, а степень полидисперсности $M_w/M_n = 1,55$. Отличительная особенность данного соединения — наличие в органическом обрамлении около 50 первичных и вторичных гидроксильных групп, а также примерно 15 третичных аминных групп. Наличие последних, являющихся катализатором реакций изоцианатов, может влиять как на синтез, так и на устойчивость целевого продукта. Большое число гидроксильных групп в POSS-M определяет возможность протекания побочных реакций разветвления, циклизации и образования сшитых структур.

С учетом вышесказанного, нами разработан способ синтеза **POSS-NCO**, основанный на реакции POSS-M с ТДИ при соотношении $\text{OH} : \text{NCO} = 1 : 20$. Ранее такой подход был успешно использован нами при синтезе гиперразветвленных полиэфируретанов с примерно 16, 32, 64 изоцианатными группами на внешней оболочке [8]. Схему синтеза **POSS-NCO** и последующей его реакции с ДМАЭ с образованием **POSS-N(CH₃)₂** можно представить следующим образом:



R=2,4-, 2,6-C₆H₃(CH₃).

В состав образовавшегося соединения **POSS-NCO** входит силсесквиоксанный каркас, состоящий из линейных, разветвленных, лестничных и полиэдральных структур [3, 4], уретановые фрагменты, третичные атомы азота и изоцианатные группы, содержание которых было несколько ниже рассчитанного (см. экспериментальную часть). Это может быть обусловлено либо неполнотой прохождения реакции по OH-группам исходного POSS-M, либо протеканием побочных реакций, что должно приводить к отклонениям молекулярной массы от рассчитанной для **POSS-NCO**.

В конденсированном состоянии **POSS-NCO** представляет собой белое порошкообразное вещество, растворимое в ДМФА, диметилсульфоксиде и нерастворимое в растворителях кетонного типа и неполярных средах. В ИК-спектре **POSS-NCO** (рис. 1, кривая 1) наблюда-

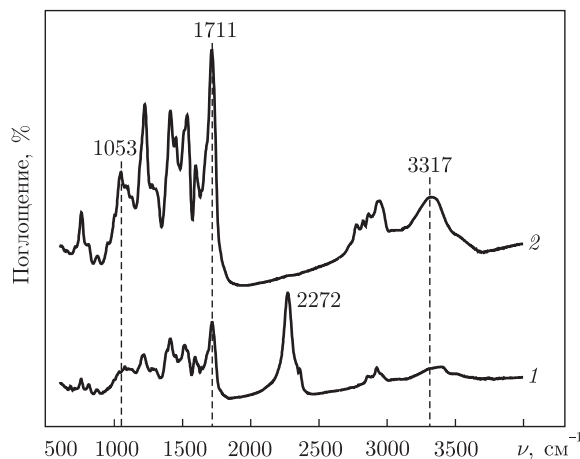


Рис. 1. ИК-спектр **POSS-NCO** (1) и **POSS-N(CH₃)₂** (2)

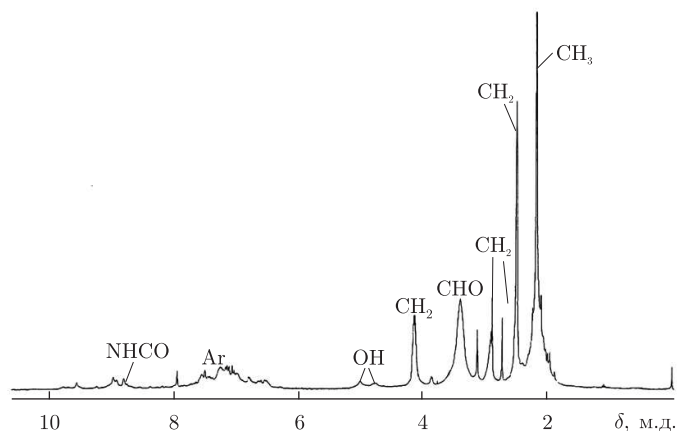


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр $\text{POSS-N}(\text{CH}_3)_2$

ется интенсивная полоса поглощения с максимумом при 2272 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям NCO-групп. Полосы поглощения в области $1000\text{--}1180\text{ см}^{-1}$, соответствуют валентным колебаниям Si–O–Si-связей различных структур силсексквиоксанового каркаса. Имеются также полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям C=O-групп ($1695\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) и N–H-связей ($3232\text{--}3450\text{ см}^{-1}$) уретановой группы.

Наличие в одной молекуле третичных атомов азота и изоцианатных групп сказывается на устойчивости полученного соединения. Так, после хранения при температуре $5\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток содержание NCO-групп в полученном спектре POSS-NCO уменьшилось на 30%. Ввиду этого, POSS-NCO непосредственно после его получения вводили в реакцию с ДМАЭ. Продукт $\text{POSS-N}(\text{CH}_3)_2$ представляет собой порошкообразное вещество, устойчивое при хранении и растворимое в ДМФА, диметилсульфоксиде.

ИК-спектр $\text{POSS-N}(\text{CH}_3)_2$ (см. рис. 1, кривая 2) характеризуется отсутствием полосы поглощения при 2272 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям NCO-групп, что свидетельствует о прохождении реакции между изоцианатными и гидроксильными группами. Остальные полосы, присутствующие в ИК-спектре POSS-NCO , сохраняются и в спектре $\text{POSS-N}(\text{CH}_3)_2$.

В ^1H ЯМР-спектре $\text{POSS-N}(\text{CH}_3)_2$ (рис. 2) присутствует сигнал протонов метильной группы при 2,32 м. д. Сигналы протонов метиленовых групп находятся при 4,13, 2,89, 2,73 и 2,35 м. д. Пик при 3,39 м. д. относится к сигналу H(CHO). Сигналы CH-групп ароматического кольца резонируют в области 7,06–8,49 м. д. и проявляются в виде отдельных пиков, протоны уретановых фрагментов (NHCO) характеризуются пиком с максимумом при 9,55 м. д. Кроме того, присутствуют сигналы, принадлежащие протонам OH-групп, не вступивших в реакцию с ТДИ, которые проявляются при 4,76, 5,00 м. д. Очевидно, с этим и связано в первую очередь заниженное значение содержания NCO-групп в POSS-NCO .

Из данных ГПХ следует, что $\text{POSS-N}(\text{CH}_3)_2$ является, как и исходный POSS-M, полидисперсным соединением с $M_n = 16540\text{ г/моль}$ и степенью полидисперсности $M_w/M_n = 2,58$. Следует отметить близость величины M_n к теоретическому значению M_n для $\text{POSS-N}(\text{CH}_3)_2$ ($17\,130\text{ г/моль}$), рассчитанному исходя из величины M_n исходного POSS-M с прибавлением значений молекулярных масс соответствующих заместителей. Следовательно, при выбранном соотношении OH : NCO и условиях проведения синтеза POSS-NCO практически не происходит реакций удлинения цепи.

Таким образом, нами разработан способ синтеза POSS, содержащего около 50 изоцианатных групп в органическом обрамлении силесквиоксанового ядра реакцией смеси полиэдральных олигосилесквиоксанов с избытком толуилендиизоцианата.

1. *Kickelbick G.* Concepts for the incorporating of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // *Progr. Polym. Sci.* – 2003. – **28**, No 1. – P. 83–114.
2. *Phillipps S. H., Haddad T. S., Tomczak S. J.* Development in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2004. – **8**, No 1. – P. 21–29.
3. *Mori H., Lanzendörfer M. G., Müller A. H. E., Klee J. E.* Silsesquioxane-based nanoparticles formed via hydrolytic condensation of organotriethoxysilane containing hydroxy groups // *Macromolecules.* – 2004. – **37**, No 14. – P. 5228–5238.
4. *Клименко Н. С., Гуменная М. А., Шевчук А. В. и др.* Исследование смеси олигомерных силесквиоксанов методами гелипроникающей хроматографии и матричной лазерно-активированной десорбционно/ионизационной масс-спектрометрии // *Доп. НАН України.* – 2007. – № 12. – С. 132–138.
5. *Гуменная М. А., Шевчук А. В., Бойчук В. В. и др.* Влияние химической природы концевых групп на структуру и свойства amino- и гидроксилсодержащих олигомерных силесквиоксанов // *Там само.* – 2007. – № 10. – С. 127–133.
6. *Kim B. S., Mather P. T.* Amphiphilic telechelics incorporating polyhedral oligosilsesquioxane: 1. Synthesis and characterization // *Macromolecules.* – 2002. – **35**, No 22. – P. 8378–8384.
7. *Neumann D., Fisher M., Tran L., Matison J. G.* Synthesis and characterization of an isocyanate functionalized polyhedral oligosilsesquioxane and the subsequent formation of an organic-inorganic hybrid polyurethane // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – **124**, No 47. – P. 13998–13999.
8. *Клименко Н. С., Шевчук А. В., Вортман М. Я. и др.* Синтез гиперразветвленных полиэфируретан-изоцианатов и их производных // *Высокомолекул. соединения. Сер. А.* – 2008. – **50**, № 2. – С. 268–275.

*Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 24.04.2008