
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ВИСОКОРОЗГАЛУЖЕНОЇ БУДОВИ ТА ОСОБЛИВОСТІ ЇХ САМООРГАНІЗАЦІЇ

*В.В. Шевченко, О.В. Стрюцький,
М.А. Гуменна, Н.С. Клименко, В.В. Кленко*

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.199>

У полімерному матеріалознавстві інтерес до створення та дослідження структури і властивостей ієрархічних супрамолекулярних полімерних наноансамблів, у тому числі здатних до відгуку їх структурної організації на дію певних фізичних факторів (stimuli-responsive), постійно зростає як в аспекті фундаментальних досліджень, так і в плані практичного використання [1]. Такі самоасоційовані структури перспективні для отримання нового типу функціональних наноматеріалів і можуть бути використані як ефективні полімерні електроліти для електрохімічних пристроїв та мікроелектроніки, для отримання фоточутливих матеріалів, різних світловипромінювальних пристроїв (LED), адгезивів, функціональних покриттів, хемота біосенсорів, систем доставки фармакологічних препаратів, біоміметичних систем тощо [1, 2].

Особливу увагу привертають структури на основі олігомерних іонних рідин (ОІР) та їх полімерних аналогів (ПІР) [1, 3—5]. Слід зазначити, що ОІР як окремий напрям у синтезі іономерів уперше було запропоновано нами в роботах [3, 5]. Цей тип сполук поєднує унікальні властивості іонних рідин (ІР), а саме: високу іонну провідність, хімічну, термічну та електрохімічну стабільність з притаманною олігомерам і полімерам високою варіабельністю хімічної будови, молекулярної архітектури та різноманітністю самоасоційованих агрегативних утворень [1, 3—6].

ОІР та ПІР високорозгалуженої будови — гребнеподібної, зіркоподібної, дендритної (гіперрозгалужені полімери, дендрони, дендримери) — є перспективними матеріалами завдяки їх здатності до самоорганізації з реалізацією широкої різноманітності супрамолекулярних ієрархічних структур [1]. Загальною характеристикою сполук цього типу є наявність в їх складі розгалуженого ядра та кінцевих функціональних, у тому числі іонних груп, яка забезпечує можливість їх подальшої модифікації. Висока густина кінцевих іонних груп для таких сполук забезпечує переважно електростатичну міжмолекулярну взаємодію, яка в поєднанні з направленою функціоналізацією є рушійною силою контрольованої самоасоціації [1, 4].

Серед відомих ОІР та ПІР цього типу на особливу увагу заслуговують кремнійорганічні сполуки [7, 8], з яких найбільш дослідженими є поліедральні олігосилсесквіоксани (POSS-IL) загальної формули $(R-SiO_{1,5})_n$, де $(SiO_{1,5})_n$ — неорганічне силсесквіоксанове ядро ($n = 8, 10, 12, \dots$) і R — органічні замісники, що містять іонні групи [9—12]. Введення силсесквіоксанових ядер сприяє підвищенню термічної, хімічної і механічної стабільності отриманих на їх основі матеріалів [13, 14], а зіркоподібна будова POSS відкриває можливість введення в органічне обрамлення різної кількості просторово розділених іонних груп певного функціонального призначення [7, 8].

Водночас відомо лише кілька робіт, присвячених вивченню самоасоціації апротонних імідазолійвмісних POSS-IL [15—17]. Встановлено формування цими сполуками таких супрамолекулярних наноансамблів, як везикули [15, 16], та показано можливість регулювання процесу агрегації первинних міцел типу «ядро—корона» залежно від рН середовища з формуванням ієрархічних кубічних, тетраедричних та ланцюгоподібних структур [17], а в присутності перехідного металу (Zn) — утворення дендритних наноструктур. Показано перспективність POSS-IL для застосування як флуоресцентних сенсорів нітроароматичних вибухових речовин [15], у лігієвих джерелах струму, паливних елементах, сенсibilізованих барвником сонячних батареях [16].

Одним з напрямів подальшого розвитку хімії таких орґано-неорґанічних ОІР є спрощення синтезу їхньої неорґанічної складової. Зокрема, було запропоновано неорґанічну складову не у вигляді індивідуальних октаедральних POSS, а у формі їх суміші зі сполуками завершеної та незавершеної поліедральної (клітинної) структури та відкритоланцюговими аналогами, отриманої за допомогою золь-гель процесу [18—24]. Змінюючи будову органічного обрамлення і умови проведення золь-гель процесу можна регулювати співвідношення клітинних і відкритоланцюгових структур [18—26], для яких ми вводимо позначення OSS.

У літературі описано реакційноздатні OSS, які містять в органічному обрамленні епоксидну [20, 21] або метакрилатну [21] групи, а також фрагменти, що поєднують аліфатичні третинні амініні групи з гідроксильними $OSS(N+OH)$ [18, 19, 25, 26]. Ці сполуки перспективні для використання як самі по собі, так і для отримання на їх основі наноструктурованих полімерних матеріалів різного призначення [18, 19].

У пропонованій роботі розглянуто використання сполуки $OSS(N + OH)$ як вихідного об'єкта для отримання реакційноздатних орґано-неорґанічних апротонних ОІР катіонного типу, що містять в органічній складовій четвертинні аміногрупи в поєднанні з алкільними замісниками різної довжини [27]. Досліджено структуру, деякі властивості отриманих сполук та особливості їх самоорґанізації.

Результати та їх обговорення

Вибрана як вихідний реагент сполука $\text{OSS}(\text{N} + \text{OH})$ являє собою набір силесквіоксанових наночастинок розміром близько 3 нм [18, 19, 25, 26], неорганічна складова яких є поєднанням клітчастих та відкритоланцюгових структур, а органічна складова містить аліфатичні гідроксильні та третинні аміногрупи у співвідношенні $\text{N}:\text{OH} = 1:4$ (рис. 1).

Для синтезу амфіфільних реакційноздатних катіонних апротонних ОІР на його основі використовували реакцію кватернізації третинних аміногруп 1-бромпропаном та 1-бромдеканом при співвідношенні $\text{N}:\text{Br} = 1:1$ (рис. 1). З досить високим виходом було отримано відповідно сполуки $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ та $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ різного ступеня амфіфільності, зумовленої довжиною алкільного замісника. Це в'язкі рідини коричневого кольору, розчинні у воді, ДМФА, ДМСО, нерозчинні в ацетонітрилі, ацетоні, етилацетаті, гексані, хлороформі, ТГФ, діетиловому етері, толуолі. Сполука $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ при нагріванні розчиняється в етанолі.

Згідно з даними диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) (швидкість нагрівання/охолодження $-20^\circ\text{C}/\text{хв}$), вихідний $\text{OSS}(\text{N} + \text{OH})$ та OSS-II на його основі є аморфними речовинами. Температура склування (T_g) $\text{OSS}(\text{N} + \text{OH})$ становить 25°C , а отриманих на його основі $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ та $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ відповідно: -25 і -4°C (див. табл.), що пов'язано з впливом довжини алкільного радикала.

Кватернізація третинного атома азоту $\text{OSS}(\text{N} + \text{OH})$ приводить до значного зниження T_g , що, ймовірно, пов'язано з ослабленням когезійних взаємодій у системі при введенні гнучких алкільних замісників і, відповідно, зниженням жорсткості й щільності упаковки [9, 11]. При цьому сполука $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$, що містить довший алкільний замісник, характеризується вищим значенням T_g унаслідок більш інтенсивних гідрофобних міжмолекулярних взаємодій між алкільними фрагментами [12, 28].

Подібне явище спостерігалось і для октаедральних апротонних амонієвих POSS-II. Так, алкільювання октапропіламоній хлоридного октаедрального POSS, що містить кристалічну фазу з температурою плавлення (T_m) 277°C йодметаном, 1-йодбутаном або 1-йодоктаном із заміною протиіона на біс(трифторметансульфоніл)імід або ібупрофен приводило до зникнення кристалічних утворень [9]. Залежно від будови іонних груп значення T_g зазначених сполук становили від $2,73$ до $24,6^\circ\text{C}$. При цьому збільшення довжини алкільного замісника біля четвертинного атома азоту від C1 до C4 у складі POSS-II з біс(трифторметансульфон)імід-аніоном приводило до значного зниження значення T_g (з $24,6$ до $2,73^\circ\text{C}$), а подальше зростання його довжини до C8 супроводжувалося взагалі зникненням температурного переходу склування внаслідок його високої гнучкості [9]. Подібне явище спостерігалось для сполук, отриманих унаслідок заміни катіонів амоніє-

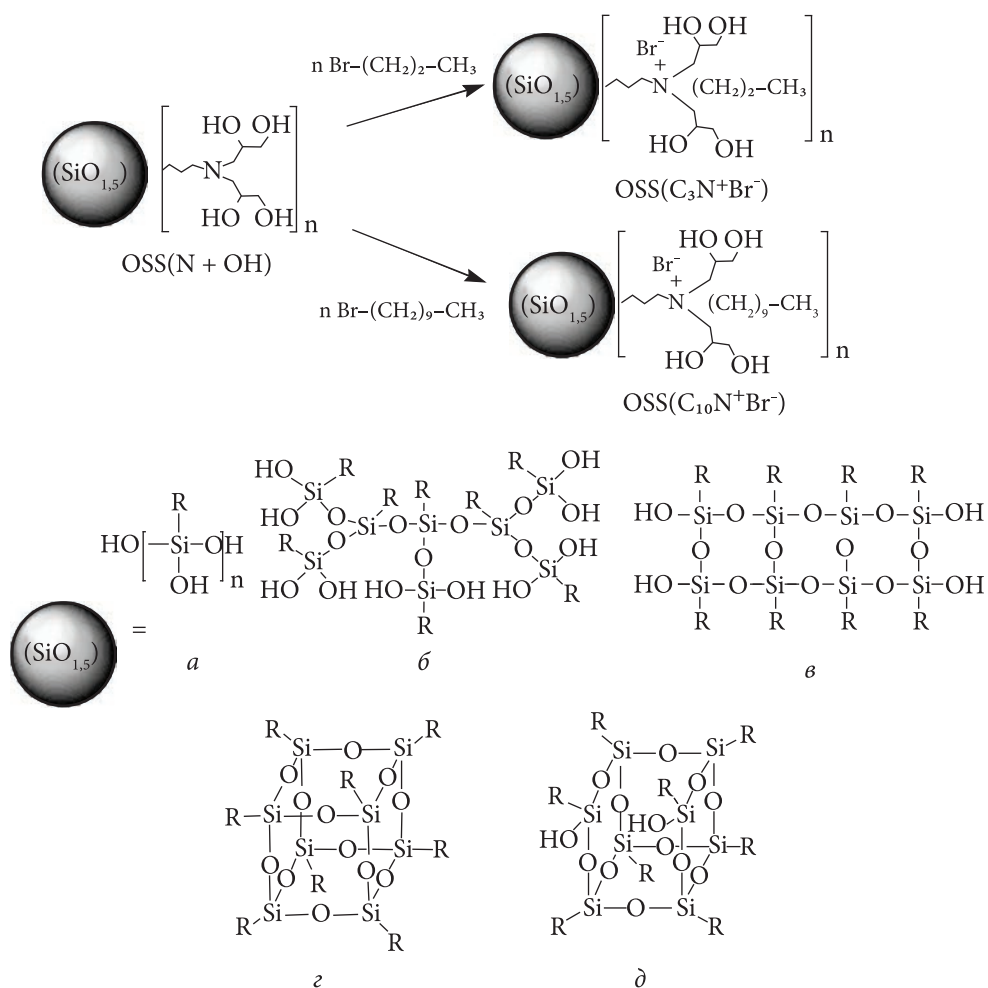


Рис. 1. Схема синтезу реакційноздатних катіонних OIP на основі OSS(N + OH) та структури силсесквіоксанового каркасу: *a* — лінійні; *b* — розгалужені; *c* — драбинчасті; *d* — повністю конденсовані поліедральні структури; *e* — неповністю конденсовані поліедральні структури (на прикладі октаедральних)

вого типу у складі останніх на N-алкілзаміщені імідазолієві катіони [11]. Зокрема, значення T_g зменшувалося від $-21,4$ до $-33,2$ °C зі збільшенням довжини алкільного замісника нормальної будови від C1 до C4 відповідно. Описане в статтях [9, 11] зниження значень T_g POSS-OIL зі збільшенням довжини алкільних замісників біля четвертинних атомів азоту незалежно від типу катіонної групи свідчить на користь припущення про визначальну роль гнучкості введених алкільних замісників і зумовлених ними додаткових стеричних перешкод, які зменшують когезійні взаємодії. Однак така за-

кономірність справедлива для відносно коротких (до С4) алкільних замісників. Разом з тим для лінійних апротонних N-метил-N'-алкілімідазолієвих та N,N'-діалкілімідазолієвих іонних рідин з біс-трифлімід-аніонами (Ntf₂) спостерігається зростання T_g з подовженням алкільних замісників від С2 до С6 унаслідок збільшення ван-дер-ваальсових взаємодій, після чого значення T_g виходить на плато і не змінюється при довжині алкільних замісників до С10 [12]. Для систем, розглянутих у цій роботі, при переході від замісника С3 до С10 біля четвертинного атома азоту спостерігається описане в [12] зростання T_g . Водночас значення їх T_g не перевищують T_g вихідного OSS (див. табл.).

Вплив заміни октаедрального ядра в POSS-IL з триметиламоній біс(трифторметансульфоніл)імідною групою в органічному обрамленні на вказану суміш олігосилесквіоксанів досліджено в [22, 23]. Октаедральний POSS-IL є кристалічною сполукою з температурою плавлення 172 °С, а його аналог OSS-IL з ядром у вигляді суміші олігосилесквіоксанів — аморфною сполукою з температурою склування 15 °С. Однак у разі заміни амонієвого катіону на імідазолієвий температура плавлення октаедрального POSS-IL знижується до 105 °С і з'являється аморфна фаза з температурою склування -22 °С, а OSS-IL залишається аморфним з температурою склування -25 °С [23]. Поєднання зазначених іонних груп у поліедральних POSS-IL перешкоджає процесу кристалізації, підвищуючи значення T_g до -8 °С [24]. У випадку OSS-IL з таким самим поєднанням вказаних іонних груп сполука залишається аморфною з підвищенням величини T_g до -10 °С [24].

На відміну від відомих на сьогодні апротонних амонієвих POSS-IL та OSS-IL [9, 22—24], які є кристалічними або аморфними сполуками зі значенням T_g у додатній області, синтезовані в цій роботі OSS-IL є аморфними сполуками зі значенням T_g в області від'ємних температур (див. табл.).

Зазначимо, що введення коротких алкілуретанових фрагментів до складу органічного обрамлення OSS(N + OH) шляхом реакції гідроксильних груп з *n*-бутилізоціанатом приводило до зниження T_g від 25 до 17 °С [28] подібно до кватернізації третинного азоту бромпропаном, як описано вище. Збільшення довжини алкільних ланцюгів при введенні *n*-октадецилуретанових фрагментів у роботу [28] приводило до підвищення значення T_g до 53 °С унаслідок посилення гідрофобних взаємодій. Крім того, поряд з аморфною формувалася кристалічна мікрофаза. В цій роботі для OSS-IL також спостерігалось зростання T_g зі збільшенням довжини введених кватернізацією алкільних ланцюгів. Однак це зростання виражене меншою мірою внаслідок меншої довжини замісника.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу (ТГА) (див. табл.), кватернізація третинного атома азоту OSS(N + OH) галогеналканом, який містить короткий алкільний замісник, не значно впливає на температуру початку розкладання ($T_{d5\%}$). Значення $T_{d5\%}$ для OSS(C₁₀N⁺Br⁻) становить 195 °С, тоді як

для вихідного $\text{OSS}(\text{N} + \text{OH})$ — $190\text{ }^\circ\text{C}$. Водночас використання для кватернізації галогеналкану з довгим фрагментом приводить до істотного зниження стійкості до термоокиснювальної деструкції сполуки $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$, для якої значення $T_{d5\%}$ становить $158\text{ }^\circ\text{C}$. Однак загальна будова органічного обрамлення в синтезованих нами сполуках приводить до більш низької їх термо-стабільності порівняно зі згаданими вище POSS-IL та OSS-IL [23].

Для OSS, до складу органічного обрамлення яких алкільні замісники вводили шляхом реакції уретаноутворення [28], характерне підвищення стійкості до термоокиснювальної деструкції порівняно з вихідним $\text{OSS}(\text{N} + \text{OH})$. При цьому довжина алкільного замісника не має значного впливу на значення $T_{d5\%}$, яке є дещо вищим для OSS, що містить короткі бутилуретанові фрагменти ($255\text{ }^\circ\text{C}$), ніж для OSS, що містить довгі октадецилуретанові фрагменти ($245\text{ }^\circ\text{C}$).

Одним з напрямів використання ІІ є отримання електролітів для різних електрохімічних пристроїв [29]. Синтезовані OSS-IL можна віднести до електролітів з одноіонним механізмом провідності, що забезпечується значною молекулярною масою утвореного макрокатиона.

У цій роботі ми досліджували іонну провідність (σ_{dc}) синтезованих сполук у безводних умовах у температурному діапазоні $40\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$. Значення їх σ_{dc} зростає з підвищенням температури, що свідчить про її іонний характер (див. табл.) [30]. Провідність $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ вища, ніж $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$, що пов'язано, очевидно, з більшою рухливістю носіїв зарядів у його складі. Водночас при підвищенні температури провідність $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ зростає більш інтенсивно порівняно з $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$. Так, різниця значень σ_{dc} для цих сполук за температури $40\text{ }^\circ\text{C}$ становить три порядки, а за температури $120\text{ }^\circ\text{C}$ — усього лише один порядок. Досягнуте максимальне значення σ_{dc} становить $1,4 \cdot 10^{-3}$ См/см у випадку $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$. Слід зазначити, що між значеннями T_g і провідністю синтезованих OSS-IL спостерігається кореляція. Сполука $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ характеризується більш високою провідністю і низьким значенням T_g порівняно з $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$.

Описана в роботі [24] октафункціональна POSS-IL, яка містить в органічному обрамленні октаедрального силсесквіоксанового ядра три-

Деякі характеристики $\text{OSS}(\text{N} + \text{OH})$, OSS-IL на його основі та їх водних розчинів

Сполука	Параметри								
	M_n , г/моль	T_g , $^\circ\text{C}$	$T_{d5\%}$, $^\circ\text{C}$	Розмір (DLS), нм	ζ -потенціал, мВ	σ_{dc} , С/см			
						$40\text{ }^\circ\text{C}$	$80\text{ }^\circ\text{C}$	$100\text{ }^\circ\text{C}$	$120\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{OSS}(\text{N} + \text{OH})$	4040	25	190	—	—	—	—	—	—
$\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$	6000	-25	195	100 ± 20	$+62,9 \pm 3,4$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$	7570	-4	158	$3 \pm 0,5$	$+52,0 \pm 3,5$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

метилзаміщені *n*-пропіламонієві фрагменти з протиіонами біс(трифторметансульфоніл)іміду, через високу температуру плавлення (172 °С) не розглядалася як перспективна для дослідження провідності матеріалу. Її аналог з таким самим органічним обрамленням, який містить неорганічну складову, представлений набором силсесквіоксанових структур (Am-Random-SQ-IL), виявився іонною рідиною, провідність якої в області 20—100 °С становила від 10^{-8} до 10^{-4} См/см [23]. Більш висока провідність синтезованих в цій роботі OSS-IL порівняно з описаними в [24] амонієвими OSS-IL [23], імовірно, пов'язана з більшою рухливістю заряду в системі, про що свідчать менші значення їх T_g . Для представлених OSS-IL значення T_g перебуває в області від'ємних значень, а для описаних Kaneko [23] — в області додатних значень.

Для згаданих вище POSS-IL та OSS-IL з імідазолій біс(трифторметансульфоніл)імідними групами [23] практично не спостерігається відмінності в іонній провідності при переході від поліедральної структури до суміші. За температури 100 °С значення іонної провідності зазначених сполук перебувають у діапазоні 10^{-4} — 10^{-3} См/см і близькі до отриманих у цій роботі. При цьому значення T_g (–25, –22 °С) також близькі до значення T_g для сполуки OSS($C_3N^+Br^-$). У статті [23] зазначено, що досягнута величина провідності відповідає такій для звичайних іонних рідин.

Поведінка іонних рідин у розчинах і на межі поділу фаз привертає увагу у зв'язку з їх здатністю до самоорганізації [1]. Це явище відкриває можливість для створення на основі POSS-IL високоефективних носіїв для терапевтичної внутрішньоклітинної доставки РНК [31], сенсорів для ідентифікації вибухонебезпечних нітроароматичних сполук, у тому числі 4-нітрофенолу, 2,4-динітрофенолу, пікринової кислоти [15]. З іншого боку, агрегація є небажаною при створенні антимікробних матеріалів на основі POSS-IL оскільки перешкоджає зв'язуванню молекул цих сполук з клітинною стінкою мікроорганізмів [10]. Дослідження поведінки синтезованих OSS-IL в водному розчині дозволяє визначити напрям їх потенційного застосування. У цій роботі для досліджень використовували водні розчини OSS-IL концентрацією 5 мг/мл за температури $25 \pm 0,5$ °С. Встановлення розподілу розмірів асоціатів OSS-IL у водному середовищі ґрунтувалося на дослідженні інтенсивності розсіяного світла, яке здійснювали методом динамічного світлорозсіювання (DLS). Дослідження їх морфології здійснювали методом атомної силової мікроскопії (AFM) після нанесення відповідного водного розчину на кремнієву пластину і упарювання води.

Згідно з даними DLS, для OSS($C_3N^+Br^-$) характерне утворення в водному розчині агрегатів середнього розміру 100 ± 20 нм (рис. 2а).

Водночас OSS($C_{10}N^+Br^-$) формує унімолекулярні міцели середнім розміром $3 \pm 0,5$ нм (рис. 2б). Згідно з літературними даними [32], на відміну від традиційних полімерних міцел, які формуються в процесі самооргані-

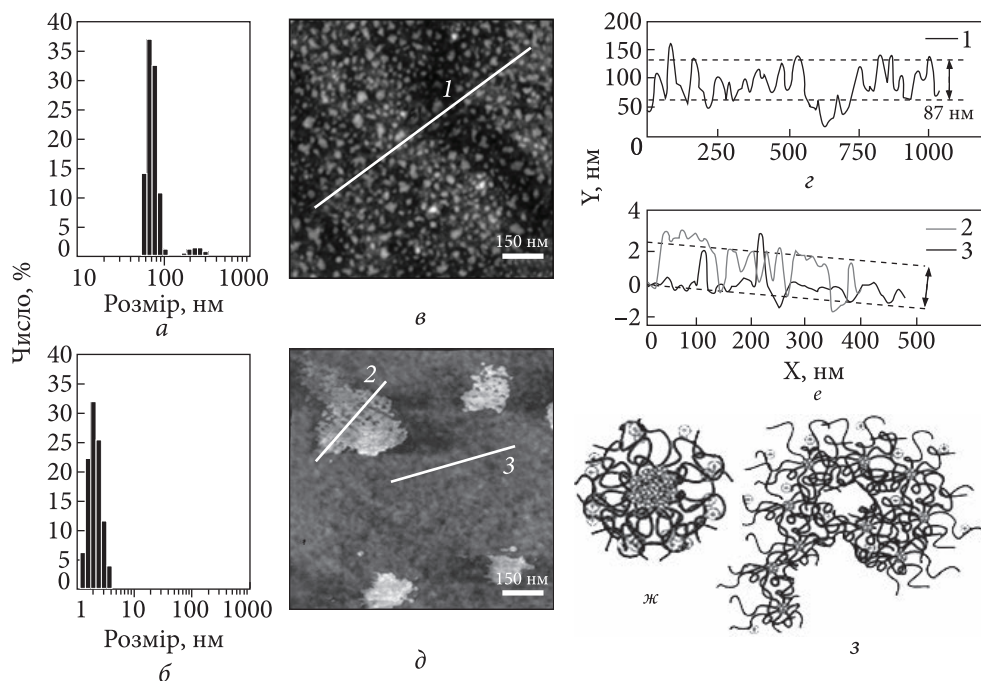


Рис. 2. Розподіл розмірів агрегатів OSS(C₃N⁺Br⁻) (а) та OSS(C₁₀N⁺Br⁻) (б), сформованих у водному середовищі. АСМ-зображення (в, д), отримані з крапель водних розчинів OSS-IL, і розподіл агрегатів за висотою (з, е) для OSS(C₃N⁺Br⁻) (в, з) та OSS(C₁₀N⁺Br⁻) (д, е). Схематичне зображення агрегатів OSS(C₃N⁺Br⁻) (ж) та OSS(C₁₀N⁺Br⁻) (з)

зації, унімолекулярні міцели — індивідуальні сполуки, у складі яких є ядро і оболонка гідрофільної або гідрофобної природи, ковалентно зв'язані між собою [53, 54]. Завдяки такій будові для унімолекулярних міцел характерна задовільна стабільність і рівномірний розподіл за розмірами в розбавлених розчинах. Цей тип міцел є перспективним для доставки ліків, діагностики, в каталізі. Для їх створення використовують індивідуальні POSS [33], тоді як про використання OSS з цією метою не відомо.

Розміри частинок, встановлені методом AFM (рис. 2в—е), були близькі до розмірів, встановлених методом DLS. Різницю в розмірах частинок OSS-IL можна пояснити тим, що довгі алкільні замісники у складі OSS(C₁₀N⁺Br⁻) перешкоджають агрегації силсесквіоксанових ядер (рис. 2з), тоді як довжина алкільних замісників у сполуці OSS(C₃N⁺Br⁻), очевидно, для цього недостатня, внаслідок чого спостерігається агрегація і формування частинок більшого розміру (рис. 2ж).

Розмір частинок OSS(C₁₀N⁺Br⁻) узгоджується з даними, отриманими в роботах [18, 19], згідно з якими розмір частинок OSS(N + OH) становить 3 нм. Індивідуальні POSS-IL [10], отримані алкілуванням октаедрального

POSS октапропіламоніум хлориду різними кількостями йодалканів з довжиною алкільного ланцюга від C1 до C18 (C1, C4, C8, C12, C16, C18), формують у водних розчинах частинки розміром від 10 до 80 нм.

Значення ζ — потенціалу частинок OSS-II у розчині отримували методом електрофоретичного світлорозсіювання (ELS). Для OSS(C₃N⁺Br⁻) та OSS(C₁₀N⁺Br⁻) вони становлять $+62,9 \pm 3,4$ та $+52,0 \pm 3,5$ мВ відповідно (див. табл.), що зумовлено наявністю на їх поверхні значної кількості позитивно заряджених четвертинних амонієвих груп. При цьому величина ζ -потенціалу частинок OSS(C₃N⁺Br⁻) вища, ніж для OSS(C₁₀N⁺Br⁻), що, ймовірно, пов'язано з більшою довжиною алкільних замісників біля четвертинного атома азоту у складі останнього. Замісник C10 більшою мірою екранує поверхневий заряд частинок і знижує його концентрацію завдяки більшим розмірам порівняно з C3. Як відомо, величина ζ -потенціалу є важливою характеристикою, яка визначає колоїдну стабільність високодисперсних систем з водним дисперсійним середовищем, зокрема міцел і полімерних агрегатів [34]. При цьому колоїдні системи, величина ζ -потенціалу частинок яких перевищує за модулем 30 мВ, характеризуються високою стабільністю. Згідно зі значеннями ζ -потенціалу, сформовані частинки OSS(C₃N⁺Br⁻) та OSS(C₁₀N⁺Br⁻) є агрегативно високостійкими у водному розчині.

Наявність в органічному обрамленні OSS(C₁₀N⁺Br⁻) четвертинних амонієвих груп, зв'язаних з довгими аліфатичними ланцюгами, і низька агрегація частинок зумовлює перспективність цієї сполуки як антимікробного матеріалу.

Отже, в роботі запропоновано метод отримання органо-неорганічних амфіфільних реакційноздатних катіонних ОІР кватернізацією 1-бромпропаном або 1-бромдеканом атомів третинного азоту органічного обрамлення олігомерних аміно- та гідроксилвмісних силсесквіоксанів, у яких неорганічна складова є сумішшю полієдральних структур та їх відкритоланцюгових аналогів.

Отримані OSS-II є аморфними, кватернізація третинних атомів азоту алкілгалогенідами приводить до зниження температури склування отриманих сполук від 25 °С для вихідного олігомеру до -7 °С для OSS-II з довгим ланцюгом та -25 °С для OSS-OIL з коротким ланцюгом. Остання OSS-II характеризується вищою провідністю, максимальне значення якої в безводних умовах становить $1,4 \cdot 10^{-3}$ См/см за температури 120 °С.

У розбавлених водних розчинах OSS-II з пропільними замісниками формує агрегати розміром до 100 нм. Збільшення довжини алкільного замісника у складі OSS-II перешкоджає агрегації силсесквіоксанових ядер, що зумовлює формування унімолекулярних міцел розміром близько 3 нм. Високі значення ζ -потенціалів для таких супрамолекулярних утворень свідчать про їх високу агрегативну стійкість.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V. et al. The architecture, assembly, and emerging applications of branched functional polyelectrolytes and poly(ionic liquids). *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7, No. 23. P. 12570—2596.
2. Tsukruk V.V. Dendritic macromolecules at interfaces. *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10, No. 3. P. 253—257.
3. Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A. et al. Assembly of amphiphilic hyperbranched polymeric ionic liquids in aqueous media at different pH and ionic strength. *Macromolecules*. 2016. Vol. 49, No. 22. P. 8697—8710.
4. Korolovych V.F., Erwin A., Stryutsky A. et al. Thermally responsive hyperbranched poly(ionic liquid)s: Assembly and phase transformations. *Macromolecules*. 2018. Vol. 51, No. 13. P. 4923—4937.
5. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S. et al. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer*. 2014. Vol. 55, No. 16. P. 3349—3359.
6. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Sobko O.A. et al. Amphiphilic protic anionic oligomeric ionic liquids of hyperbranched structure. *Polymer Sci. B*. 2017. Vol. 59, No. 4. P. 379—391.
7. Tanaka K., Chujo Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, No. 5. P. 1733—1746.
8. Tanaka K., Chujo Y. Chemicals-inspired biomaterials: developing biomaterials inspired by material science based on POSS. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2013. Vol. 86, No. 11. P. 1231—1239.
9. Manickam S., Cardiano P., Mineo P.G. and et al. Star-shaped quaternary alkylammonium polyhedral oligomeric silsesquioxane ionic liquids. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 2014, No. 16. P. 2704—2710.
10. Majumdar P., Lee E., Gubbins N. et al. Synthesis and antimicrobial activity of quaternary ammonium-functionalized POSS (Q-POSS) and polysiloxane coatings containing Q-POSS. *Polymer*. 2009. Vol. 50, No. 5. P. 1124—1133.
11. Maeda D., Ishii T., Kaneko Y. Effect of lengths of substituents in imidazolium groups on the preparation of imidazolium-salt-type ionic liquids containing polyhedral oligomeric silsesquioxane structures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2018. Vol. 91, No. 7. P. 1112—1119.
12. Esperança J.M.S.S., Tariq M., Pereira A.B. et al. Anomalous and not-so-common behavior in common ionic liquids and ionic liquid-containing systems. *Front. Chem.* 2019. Vol. 7. Article number 450.
13. Dong F., Lu L., Ha C. Silsesquioxane-containing hybrid nanomaterials: fascinating platforms for advanced applications. *Macromol. Chem. Phys.* 2019. Vol. 220, No. 3. Article number 1800324.
14. Chen F., Lin F., Zhang Q. et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid polymers: well-defined architectural design and potential functional applications. *Macromol. Rapid Commun.* 2019. Vol. 40, No. 17. Article number 1900101.
15. Li W., Wang D., Han D. et al. New polyhedral oligomeric silsesquioxanes-based fluorescent ionic liquids: synthesis, self-assembly and application in sensors for detecting nitroaromatic explosives. *Polymers*. 2018. Vol. 10, No. 8. Article number 917.
16. Li L., Liu H. Rapid preparation of silsesquioxane-based ionic liquids. *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22, No. 14. P. 4713—4716.
17. Dule M., Biswas M., Paira T.K. et al. Hierarchical nanostructures of tunable shapes through self-aggregation of POSS end-functional polymer and poly(ionic liquid) hybrids. *Polymer*. 2015. Vol. 77. P. 32—41.

18. Mori H., Lanzendörfer M.G., Müller A.H.E. et al. Silsesquioxane-based nanoparticles formed via hydrolytic condensation of organotriethoxysilane containing hydroxy groups. *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. No. 14. P. 5228—5238.
19. Mori H., Müller A.H.E., Klee J.E. Intelligent colloidal hybrids via reversible pH-induced complexation of polyelectrolyte and silica nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, No. 13. P. 3712—3713.
20. Matějka L., Dukh O., Brus J. et al. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidyoxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. Vol. 270, No. 1—3. P. 34—47.
21. Eisenberg P., Erra-Balsells R., Ishikawa Y. et al. Cagelike precursors of high-molar-mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilanes. *Macromolecules*. 2000. Vol. 33, No. 6. P. 1940—1947.
22. Ishii T., Mizumo T., Kaneko Y. Facile preparation of ionic liquid containing silsesquioxane framework. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2014. Vol. 87, No. 1. P. 155—159.
23. Ishii T., Enoki T., Mizumo T. et al. Preparation of imidazolium-type ionic liquids containing silsesquioxane frameworks and their thermal and ion-conductive properties. *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, No. 20. P. 15226—15232.
24. Harada A., Koge S., Ohshita J. et al. Preparation of a thermally stable room temperature ionic liquid containing cage-like oligosilsesquioxane with two types of side-chain groups. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2016. Vol. 89, No. 9. P. 1129—1135.
25. Tereshchenko T.A., Shevchuk A.V., Shevchenko V.V. et al. Alkoxysilyl derivatives of polyhedral oligosilsesquioxanes containing amino and hydroxyl groups and sol-gel hybrid materials on their basis. *Polymer Sci. Ser A.* 2006. Vol. 48, No. 12. P. 1248—1256.
26. Bliznyuk V.N., Tereshchenko T.A., Gumenna M.A. et al. Structure of segmented poly(ether urethane)s containing amino and hydroxyl functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). *Polymer*. 2008. Vol. 49, No. 9. P. 2298—2305.
27. Shevchenko V.V., Gumenna M., Lee H., Klimenko N., Strytsky O., Trachevsky V., Korolovych V., Tsukruk V.V. Reactive amphiphilic aprotic ionic liquids based on functionalized oligomeric silsesquioxanes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2021. Vol. 94, No. 9. P. 2263—2271.
28. Shevchenko V.V., Gumennaya M.A., Shevchuk A.V. et al. The effect of terminal groups on the structure and properties of oligosilsesquioxanes. *Polymer Sci. B.* 2009. Vol. 51, No. 1—2. P. 46—54.
29. Shaplov A.S., Marcilla R., Mecerreyes D. Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly (ionic liquid)s. *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 175. P. 18—34.
30. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels. *J. Polym. Sci. B.* 1995. Vol. 33, No. 12. P. 1737—1750.
31. Gao B., Zhang Q., Wang X. and et al. A “self-accelerating endosomal escape” siRNA delivery nanosystem for significantly suppressing hyperplasia via blocking the ERK2 pathway. *Biomater. Sci.* 2019. Vol. 7, No. 8. P. 3307—3319.
32. Wu Y., Li Z. The perspectives of using unimolecular micelles in nanodrug formulation. *Ther. Deliv.* 2019. Vol. 10, No. 6. P. 333—335.
33. Liu X., Fan X., Jiang L. et al. Biodegradable polyester unimolecular systems as emerging materials for therapeutic applications. *J. Mater. Chem. B.* 2018. Vol. 6, No. 35. P. 5488—5498.
34. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential — What they are and what they are not? *J. Contr. Release.* 2016. Vol. 235. P. 337—351.