

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФЕРРОЦЕНОМ СИЛОКСАНОВЫЕ АЭРОГЕЛИ

Л.В. Панова — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-0937-7539. Эл. почта ludaerkh@gmail.com (для переписки)

Д.А. Леменовский — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-7380-3136. Эл. почта: dali@org.chem.msu.ru

М.И. Афанасов — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-6984-5114. Эл. почта: miafanosov@yahoo.com

М.А. Попков — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-9811-6241. Эл. почта: matya2001@list.ru

Р.О. Бурлуцкий — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0009-0008-4421-5659. Эл. почта: rb.chem.msu@gmail.com

М.М. Брусова — Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0009-0003-9460-9748. Эл. почта: zti1212@icloud.com

В.Н. Таланова — Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0009-0004-2316-1189. Эл. почта: vanta@inbox.ru

Д.Н. Холодков — Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-2669-2557. Эл. почта: dima_holodkov@mail.ru

© 2024 г. Поступила в редакцию 28.12.2023 г. Прошла рецензирование 30.01.2024 г.
Принята к публикации 30.01.2024 г.

Разработан эффективный метод синтеза силоксановых аэрогелей гибридного строения с встроенными в их полимерную структуру ферроценовыми фрагментами. На начальном этапе получали гель путем поликонденсации тетраэтоксисилана и ферроценосодержащих алкоксисиланов, катализируемой $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в ацетоне. Превращение гелей в аэрогели проводилось с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2). Образцы аэрогелей были подробно охарактеризованы методами мессбауэровской спектроскопии и адсорбции азота, определена плотность материалов. Содержание железа в полученных аэрогелях находится в пределах 3,6–8,7 мас. % железа (или 11,9–28,7 мас. % ферроценовых звеньев).

Ключевые слова: СК-CO_2 , силоксановые аэрогели, ферроцен.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает наши исследования возможностей формирования аэрогелей различной химической природы с включением в их состав координационных соединений металлов. Так, ранее нами было успешно получено целое семейство ферроценосодержащих резорцинформальдегидных аэрогелей [1, 2].

Аэрогели на сегодняшний день являются самыми легкими твердыми материалами, известными и производимыми в промышленных масштабах. Как правило, они представляют собой наноструктурированные открытые пористые системы с низкой плотностью (обычно $< 0,2 \text{ г/см}^3$) и высокой пористостью ($> 90 \%$ по объему) [3, 4].

В 1930-х г.г. С. Кистлер (США) впервые получил кремнеземные аэрогели. Сегодня аэрогели на основе оксида кремния производятся в промышленности

и имеют реальное применение. Очень низкая теплопроводность (~0,01 Вт/м·К) этого вида аэрогелей, связанная с негорючими характеристиками, делает их подходящими материалами для систем теплоизоляции [5]. Также данный вид аэрогелей широко используется в катализе [6–8], физике [9], оптических устройствах [10] и при улавливании высокоскоростных частиц [11].

В настоящее время наиболее часто используемыми прекурсорами для получения аэрогелей являются алкоксисиланы типа $\text{Si}(\text{OR})_4$, в которых R обозначает алкильные группы — метильную (прекурсор TMOS) [12] или этильную группу (прекурсор TEOS) [13], к которым для корректировки структуры прибавляют другие алкоксисиланы, например полиэтоксидисилоксан (PEDS) [14], метилтриметоксисилан (MTMS) [15], метилтриэтоксисилан (MTES) [16], 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилан (EDAS) [17], ноктилтриэтоксисилан [18], диметилдиэтоксисилан и перфторалкисилан (PFAS) [19].

Известны примеры введения металлов в структуру силоксановых аэрогелей, которые позволяют получать материалы с уникальными физико-химическими свойствами. Металлсодержащие соединения обычно вводятся пропиткой сформированного геля растворами солей или наночастиц металлов или введением модифицирующих компонентов на этапе формирования геля. Полученные материалы могут содержать соли никеля [20, 21] и кобальта [22], оксиды кобальта и молибдена [23, 24], наночастицы палладия [25] и могут быть использованы, например, в качестве катализаторов. Примеры введения металлоорганических веществ единичны [26, 27] и пока такие аэрогели не нашли своего применения.

Нашим новым шагом является разработка путей синтеза силоксановых аэрогелей с включением в их состав металлокомплексных соединений. Силоксановые аэрогели, получаемые низкотемпературным гидролитическим расщеплением алкоксисиланов, представляют собой самостоятельное семейство материалов с широким спектром применений [3, 28, 29]. Используемая нами в данной работе стратегия синтеза основывается на совместном гидролитическом расщеплении соединений состава $\text{Y-Si}(\text{OR}')_3$ и $\text{Si}(\text{OR}')_4$, где Y представляет собой требуемый для встраивания в полимерную структуру аэрогеля металлоорганический фрагмент. Перспективность этого подхода была успешно протестирована нами и упомянута в публикации [30].

Как и в наших работах по резорцинформальдегидным аэрогелям, в качестве встраиваемой металлоорганической группировки были выбраны производные ферроцена [1, 2]. Ферроцен по совокупности своих физико-химических свойств является исключительно «удобной» металлоорганической системой. Химия ферроцена широко развита. Сам ферроцен термически устойчив, окрашен и допускает многократные обратимые ред/окс-превращения [31–35]. Кроме того, ферроценовая система надежно детектируется в уже готовом материале методом Мессбауэровской спектроскопии. Этим методом безошибочно определяются как валентное состояние железа, так и его координационное окружение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение содержания железа в аэрогелях было проведено рентгенофлуоресцентным методом на портативном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН-МАКС GVM» (НПО «Спектрон», Санкт-Петербург) с родиевым анодом в режиме 40 кВ/0,5 мА.

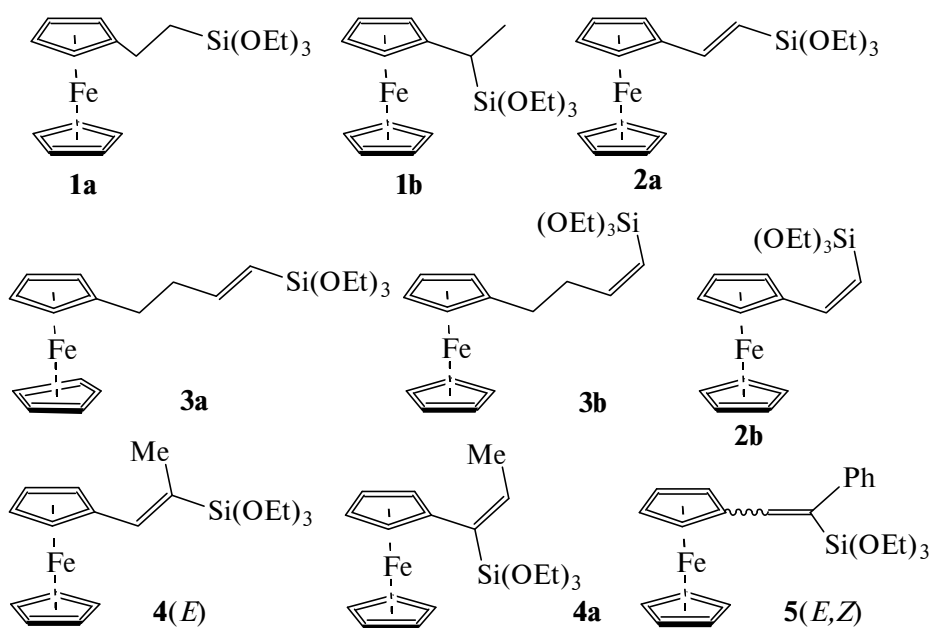
Был использован метод внешнего стандарта с разбавлением пробы (5–10 мг) эмульсионным полистиролом в 100–200 раз [36].

Удельную площадь поверхности аэрогелей ($S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ-06 (Катакон, Россия). Перед анализом образцы были дегазированы при 120°C в вакууме в течение 2 ч. Удельную площадь поверхности для образцов рассчитывали по методу Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) в диапазоне парциальных давлений азота 0,05–0,25. Расчет распределения пор по размерам проводили по изотерме десорбции азота методом Барретта—Джойнера—Халенды (БВХ) в диапазоне парциальных давлений азота 0,05–0,97.

Мессбауэровские спектры получены на спектрометре электродинамического типа MS-1104 с источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, находившимся при комнатной температуре. Исследуемые образцы находились в криостате при 78 К. Значения изомерных сдвигов δ приведены относительно эталонного образца $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре. Для обработки спектров использовалась программа SpectrRelax [37].

Сверхкритическую сушку в среде CO_2 проводили в проточном термостатируемом реакторе высокого давления объемом 70 мл, аналогичному применяемому нами ранее [2, 38], с использованием насоса высокого давления TharSFC.

Необходимые для работы ферроценсодержащие алкоксисиланы: **1** [смесь изомеров $\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**1a**) и $\text{FeCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**1b**) в мольном соотношении 6,1 : 1], **2** [смесь $\text{FeCH}=\text{CHSi}(\text{OEt})_3$ (*транс*-) (**2a**) и $\text{FeCH}=\text{CHSi}(\text{OEt})_3$ (*цис*-) (**2b**) в мольном соотношении 3,2 : 1], **3** [смесь $\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OEt})_3$ (*транс*-) (**3a**) и $\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{OEt})_3$ (*цис*-) (**3b**) в мольном соотношении 3,4 : 1], **4** [смесь $\text{FeCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**4(E)**) и $\text{Fe}(\text{Si}(\text{OEt})_3)\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$ (**4a**) в мольном соотношении 5,5 : 1], **5** [смесь $\text{FeCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**5(E,Z)**) в мольном соотношении основного и минорного изомеров 2,2 : 1], где $\text{Fe}=\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$ были синтезированы по опубликованным методикам [30]:



Общая методика получения аэрогелей. К $\text{Si}(\text{OEt})_4$ прибавляли ферроценосодержащий алкоксисилан, ацетон, воду и тщательно перемешивали, затем прибавляли $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и снова перемешивали. Раствор переливали в емкость для гелеобразования и выдерживали при температуре 60°C до гелеобразования, а затем еще 2 суток при комнатной температуре. Гели перемещали в проточный реактор высокого давления и высушивали в токе СК-CO_2 (45°C , 15 МПа, 4 ч, 2 мл/мин). Полученные образцы имели цилиндрическую форму диаметром ~ 7 мм и высотой $\sim 15\text{--}20$ мм).

Аэрогель **Si-0**. Получали по общей методике из 2174 мкл (9,73 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 2,5 мл ацетона, 438 мкл (24,33 ммоль) воды и 120 мкл (0,98 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-1**. Получали по общей методике из 609 мкл (2,73 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 114 мг (0,30 ммоль) **1**, 880 мкл ацетона, 133 мкл (7,38 ммоль) воды и 36 мкл (0,29 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-2**. Получали по общей методике из 814 мкл (3,65 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 343 мг (0,91 ммоль) **1**, 1275 мкл ацетона, 195 мкл (10,82 ммоль) воды и 53 мкл (0,43 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-3**. Получали по общей методике из 530 мкл (2,38 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 385 мг (1,19 ммоль) **1**, 840 мкл ацетона, 147 мкл (8,17 ммоль) воды и 40 мкл (0,33 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-4**. Получали по общей методике из 762 мкл (3,41 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 142 мг (0,38 ммоль) **2**, 1100 мкл ацетона, 166 мкл (9,25 ммоль) воды и 46 мкл (0,37 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-5**. Получали по общей методике из 348 мкл (1,59 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 146 мг (0,39 ммоль) **2**, 540 мкл ацетона, 83 мкл (4,63 ммоль) воды и 23 мкл (0,19 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-6**. Получали по общей методике из 398 мкл (1,78 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 334 мг (0,89 ммоль) **2**, 735 мкл ацетона, 110 мкл (6,13 ммоль) воды и 30 мкл (0,25 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-7**. Получали по общей методике из 571 мкл (2,56 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 113 мг (0,28 ммоль) **3**, 710 мкл ацетона, 125 мкл (6,92 ммоль) воды и 34 мкл (0,28 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-8**. Получали по общей методике из 699 мкл (3,14 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 117 мг (0,35 ммоль) **4**, 870 мкл ацетона, 152 мкл (8,47 ммоль) воды и 43 мкл (0,35 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-9**. Получали по общей методике получали из 763 мкл (3,42 ммоль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 171 мг (0,38 ммоль) **5**, 910 мкл ацетона, 167 мкл (9,25 ммоль) воды и 46 мкл (0,37 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выполнении данной работы ставились следующие задачи:

— разработка эффективного метода получения композитных ферроценосодержащих силоксановых аэрогелей с сохранением химической природы металлоорганического соединения, встраиваемого в аэрогель;

— варьирование состава и структуры используемых исходных ферроценосодержащих соединений (группировка Y) с целью выявления структурных факторов, препятствующих образованию аэрогелей;

— выявление количественных границ соотношения ключевых компонентов системы $\text{Y-Si}(\text{OR}')_3$ и $\text{Si}(\text{OR}')_4$, обеспечивающих устойчивое формирование аэрогелей.

В качестве базовой, модификация которой проводилась в этой работе, была использована методика, заключающаяся в формировании силоксанового геля из $\text{Si}(\text{OMe})_4$ или $\text{Si}(\text{OEt})_4$ в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в ацетоне [39].

В реакцию гелеобразования вводили для получения аэрогелей **Si-1**, **Si-2**, **Si-3**, **Si-4** и **Si-5** (состав и концентрации приведены в эксперименте). Было замечено, что введение ферроценового фрагмента приводит к резкому уменьшению скорости гелеобразования: гель на основе $\text{Si}(\text{OEt})_4$ при комнатной температуре формируется в течение 30 мин [39], а при введении смеси **1** — в течение 3—4 суток. Для увеличения скорости гелеобразования реакционную смесь выдерживали при температуре 55—60 °С, что позволило уменьшить время процесса до нескольких часов. После завершения процесса гелеобразования необходимо выдерживать гель при комнатной температуре в течение 2 суток для завершения поликонденсационных процессов (т.е. для старения образца). При отсутствии старения гель разрушается при сверхкритической сушке. Как и при получении немодифицированных аэрогелей на основе $\text{Si}(\text{OEt})_4$, в данном случае не требовалась стадия промывки геля и замены растворителя. После стадий гелеобразования и старения можно осуществлять сушку образцов в сверхкритическом CO_2 .

При использовании смеси **1** были получены материалы, для которых соотношение $\text{Si}(\text{OEt})_4$: **1** равно 9:1 или 4:1. При повышении содержания производных ферроцена до 2/1 гелеобразование не происходило, при длительном нагревании происходило выпадение осадка. Параметры аэрогелей, в состав которых входит смесь **1** представлены в табл. 1.

Структура полученных материалов была изучена методами низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии. Было установлено, что при введении ферроценосодержащего силана происходит уменьшение удельной площади поверхности. Также изменяется средний размер пор от 34,7 нм для аэрогелей не содержащих ферроцена, до 11,9 и 15,7 нм для аэрогелей **Si-1** и **Si-2**, соответственно.

Как видно из полученных результатов, введение ферроцена в структуру материала влияет на его строение. Интересным фактом является также изменение размера преобладающих пор — при введении большего количества ферроцена увеличивается количество пор малого размера. Для образца **Si-0**, который не содержит ферроцена, преобладают поры размера 8 и 55 нм, при соотношении смеси **1** и $\text{Si}(\text{OEt})_4$ равном 1:9 (**Si-1**) преобладают поры размера 8 нм и меньше, а 55 нм практически отсутствуют, а при увеличении содержания смеси **1** до соотношения 1:4 (**Si-2**) — 5 и 20 нм.

Таблица 1

Аэрогели, полученные с использованием смеси **1**

№	Мольное соотношение $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и 1	Плотность, мг/см ³	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Время гелеобразования, ч
Si-0	только $\text{Si}(\text{OEt})_4$	0,16 ± 0,02	1100	0,5
Si-1	9:1	0,38 ± 0,02	898	2—3
Si-2	4:1	0,39 ± 0,02	608	3—4
Si-3	2:1	Осадок	24	—

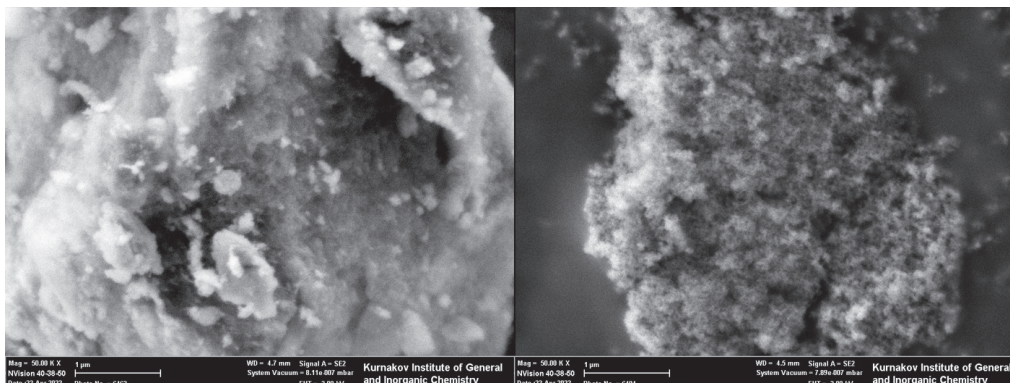


Рис. 1. СЭМ-изображения аэрогелей (слева Si-0, справа — Si-2)

Структура материала была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Снимки образцов Si-0 и Si-2 демонстрируют аналогичность структуры материалов и наличие различий в размере и структуре зерна (рис. 1). Равномерность распределения железа и других элементов была подтверждена для образца Si-2.

Содержание железа в образцах было определено и представлено в табл. 2. Полученные результаты указывают на достаточно высокую реакционную способность полученных кремнийсодержащих производных ферроцена в реакциях, протекающих при гелеобразовании и их активном встраивании в полимерную цепь.

По методике, аналогичной использованной при получении Si-1 и Si-2, были получены материалы с использованием смесей 2, 3, 4 и 5. Содержание железа в полученных образцах также представлено в табл. 2.

При использовании смеси 2 были получены материалы в большем диапазоне соотношений мономеров — от 9:1 до 2:1, что было невозможным в предыдущем случае. Предполагается, что этому способствуют меньший размер и более жесткая конструкция заместителя. Параметры аэрогелей, в состав которых входит смесь 2, представлены в табл. 3. Удельная площадь поверхности

Таблица 2

Содержание железа в аэрогелях, полученных с использованием ферроценсодержащих силанов

Мономеры	Мольное соотношение мономеров	Теоретическое содержание железа (% по массе)	Содержание железа (% по массе)
Si(OEt) ₄ : 1	9 : 1	6,9	3,9
Si(OEt) ₄ : 1	4 : 1	11,1	9,8
Si(OEt) ₄ : 2	9 : 1	7,0	3,9
Si(OEt) ₄ : 2	4 : 1	11,1	8,7
Si(OEt) ₄ : 2	2 : 1	14,6	6,4
Si(OEt) ₄ : 3	9 : 1	6,7	4,6
Si(OEt) ₄ : 4	9 : 1	6,8	3,6
Si(OEt) ₄ : 5	9 : 1	6,4	4,6

Таблица 3

Аэрогели, полученные с использованием смеси 2

№	Мольное соотношение Si(OEt) ₄ и 2	Плотность, мг/см ³	S _{ВЕТ} , м ² /г	Время гелеобразования, ч
Si-4	9 : 1	0,23 ± 0,02	734	2—3
Si-5	4 : 1	0,30 ± 0,02	635	3—4
Si-6	2 : 1	0,39 ± 0,02	—	6—7

у образца **Si-1** выше, чем у **Si-4**, однако при увеличении содержания ферроценсодержащего силана ситуация изменяется на противоположную. В образце **Si-4** преобладают поры менее 7 нм, что близко к характеристикам **Si-1**.

Анализируя результаты элементного анализа, представленные в табл. 2, можно отметить, что при увеличении доли смеси 2 до соотношения 2 : 1 (образец **Si-6**) эффективность его введения уменьшается.

При использовании смесей алкоксисиланов 4, 5, полученных при гидросилилировании дизамещенных алкинов, удалось получить только аэрогели с соотношением 9 : 1, причем гелеобразование происходило значительно дольше — в течение 5—6 ч. При увеличении соотношения до 4 : 1 в обоих случаях происходило выпадение осадка. Удельная площадь поверхности материалов, полученных с использованием смеси 5 выше, чем у материала с использованием смеси 4, и равна, соответственно, 714 и 603 м²/г, что меньше, чем у образцов **Si-1** и **Si-4** с аналогичным мольным соотношением мономеров. В образце **Si-8** преобладают поры размера 2 и 5 нм, а в образце **Si-9** — от 2 до 11 нм. Плотности образцов **Si-10** и **Si-11** равны, соответственно, 0,36 ± 0,02 и 0,25 ± 0,02 мг/см³.

На примере аэрогеля **Si-2** была изучена долгосрочная стабильность материала в воде и различных органических растворителях (пентане, эфире, ацетоне, хлороформе и толуоле). При помещении образца в воду произошло моментальное «вспенивание», искривление и помутнение образца. При выдерживании в воде в течение месяца видимых изменений не произошло, наблюдалось слабое окрашивание воды из-за механического разрушения образца. Все разрушения, которые произошли с материалом, произошли в первые моменты контакта аэрогеля с жидкостью. При помещении в органические растворители (пентан, эфир, ацетон, хлороформ, толуол) во всех случаях наблюдалось помутнение образца и выделение газа, при выдерживании их после окончания выделения газа прозрачность материала возвращалась. При помещении в эфир произошло также частичное разрушение материала из-за бурного выделения газа. Среди всех использованных растворителей в случае ацетона в течение времени появилась окраска, остальные не окрашены. Таким образом, полученные материалы химически стабильны в органических растворителях, активного вымывания производных ферроцена не происходит.

Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe в аэрогелях **Si-1**, **Si-2** и **Si-4** при 78 К (рис. 2, цв. вставка) состоят из двух подспектров, Fe(1) и Fe(2), соответствующих двум состояниям ионов железа. Параметры квадрупольного дублета Fe(1) в спектре образца **Si-2** (изомерный сдвиг $\delta = 0,53 \pm 0,01$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta = 2,41 \pm 0,01$ мм/с, спектральный вклад $A = 92 \pm 2$ %) соответствуют низкоспиновым катионам железа Fe²⁺ (d⁶) и типичны для замещенного

Вкладка к статье Л.В. Пановой, Д.А. Леменовского, М.И. Афанасова,
М.А. Попкова, Р.О. Бурлуцкого, М.М. Брусовой, В.Н. Таланова,
Д.Н. Холодкова «Модифицированные ферроценом силиконовые аэрогели»

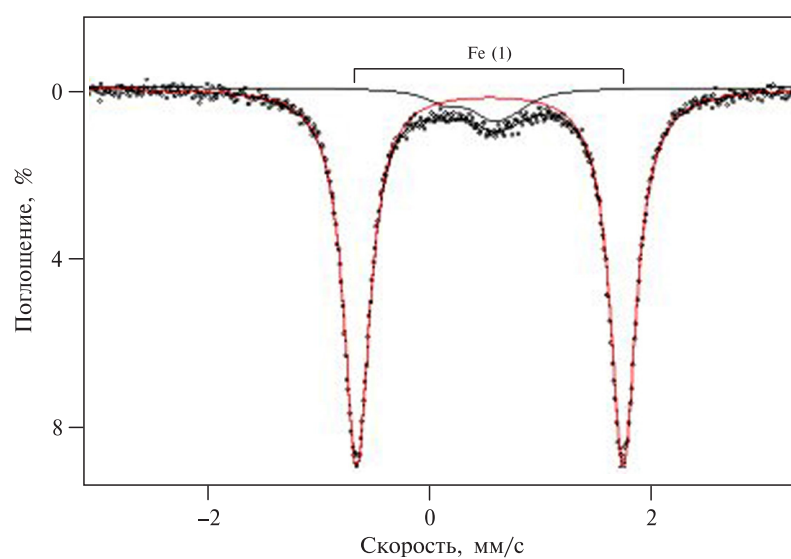


Рис. 2. Спектр ^{57}Fe в образце Si-2 при 78 К

ферроцена [40]. Эти значения δ и Δ в пределах погрешности измерений совпадают со сверхтонкими параметрами компоненты Fe(1) спектров образцов **Si-1** и **Si-4**. Известно [40], что в производных ферроцена (C_5H_4R) Fe (C_5H_5) заместители R мало влияют как на изомерный сдвиг, так и на квадрупольное расщепление спектров, и замена в заместителе R одного из атомов C на Si практически не отразилась на параметрах квадрупольного дублета Fe(1). Параметры подспектра Fe(1) во всех случаях близки сверхтонким параметрам спектров ферроценовых звеньев ранее изученных аэрогелей [1, 2].

Широкая нелоренцевская форма компоненты Fe(2) спектра образца **Si-2** (рис. 2) отвечает парамагнитными ионами железа ($\delta = 0,51 \pm 0,01$ мм/с, квадрупольное смещение $\epsilon = -0,08 \pm 0,01$ мм/с, $A = 9 \pm 2\%$, скорость релаксации $\omega = 1,2 \cdot 10^8$ с⁻¹). Согласно [41], при одноэлектронном окислении $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ родственных ферроцену систем ионы железа становятся парамагнитными с эффективным спином $S_z^{eff} = \pm 5/2$ (крамеровский дублет основного состояния), флуктуирующим вверх-вниз вдоль основной оси симметрии. Таким образом, мессбауэровские спектры свидетельствуют о включении ферроценовых субъединиц в структуру полимера без разрушения металл-углеродных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые осуществлен синтез силоксановых аэрогелей гибридного строения с высоким содержанием (до 32 % массовых) ферроценовых звеньев. Реализована высокоэффективная методика, основанная на поликонденсации $Si(OEt)_4$ и ферроценосодержащих силанов, катализируемая $BF_3 \cdot Et_2O$. Превращение гелей в аэрогели осуществлено с использованием технологии СКФ- CO_2 сушки. Исследованы ключевые физические характеристики полученных материалов. На основании установленных характеристик синтезированных аэрогелей будут определены сферы применения этих материалов. Успех настоящего исследования демонстрирует общую перспективу введения разнообразных металлокомплексных соединений, в том числе обладающих каталитическими свойствами, в структуру силоксановых аэрогелей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ИПК «ЛИК» за техническую поддержку настоящей работы.

Элементный анализ проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Исследования структуры аэрогелей проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панова Л.В., Леменовский Д.А., Афанасов М.И., Крутько Д.П., Попков М.А., Бурлуцкий Р.О., Брусова М.М., Козль М., Болобаев Ю., Таланова В.Н., Буяновская А.Г. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2023. Т. 18. № 1. С. 38. DOI: 10.34984/SCFTP.2023.18.1.003.

2. Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu H., Wang L., Danilson M., Koel M. // *Polymers*. 2020. Vol. 12. P. 1582.
3. Smirnova I., Gurikov P. // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017. Vol. 8. P. 307.
4. Меньшуткина Н.В., Каталевич А.М., Смирнова И. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2013. Т. 8. № 3. С. 49.
5. Alves P., Dias D.A., Rodrigues Pontinha A.D. // *Molecules*. 2022. Vol. 27. P. 7127.
6. Rousset J. L., Boukenter A., Champagnon B. // *J. Physics: Condensed Matter*. 1990. Vol. 2. P. 8445.
7. Pajonk G.M., Manzalji T. // *Catalysis Letters*. 1993. Vol. 21. P. 361.
8. Sayari A., Ghorbel A., Pajonk G.M., Teichner S.J. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1981. Vol. 15. P. 459.
9. Pajonk G.M. // *Colloid Polym. Sci.* 2003. Vol. 281. P. 637.
10. Liu Q., Frazier A.W., Zhao X., De La Cruz J.A., Hess A.J., Yang R. // *Nano Energy*. 2018. Vol. 48. P. 266.
11. Tabata M., Imai E., Yano H., Hashimoto H., Kawai H., Kawaguchi Y., Kobayashi K., Mita H., Okudaira K., Sasaki S., Yabuta H., Yokobori S., Yamagishi A. // *Transaction of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*. 2014. Vol. 12. P. 29.
12. Nakanishi K., Minakuchi H., Soga N., Tanaka N. // *J. Sol Gel Sci. Technol.* 1998. Vol. 13. P. 163.
13. Wagh P.B., Begag R., Pajonk G.M., Venkateswara R.A., Haranath D. // *Mater. Chem. Phys.* 1999. Vol. 57. P. 214.
14. Einarsrud M.A., Nilsen E., Rigacci A., Pajonk G.M., Buathier S., Valette D., Durant M., Chevalier P., Nitz P., Ehrburger-Dolle F. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. Vol. 285. P. 1.
15. Venkateswara R.A., Bhagat S.D., Hirashima H., Pajonk G.M. // *J. Colloid. Interface Sci.* 2006. Vol. 300. P. 279.
16. Harreld J.H., Ebina T., Tsubo N., Stucky G. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2002. Vol. 298. P. 241.
17. Allie C., Pirard R., Lecloux A.J., Pirard J.P. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. Vol. 246. P. 216.
18. Rodriguez S.A., Colon L.A. // *Anal. Chim. Acta*. 1999. Vol. 397. P. 207.
19. Zhou B., Shen J., Yuehua W., Wu G., Ni X. // *Mater. Sci. Eng. C*. 2007. Vol. 27. P. 1291.
20. Wang L., Chen T., Zhang J., Jiao Y., Wang J., Zhu Q., Li X. // *Fuel*. 2020. Vol. 268. P. 117384.
21. Wang L., Liu L., Gong X., Jiao Y., Zhang J., Wang J., Zhu Q., Li X. // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 506. P. 230172.
22. Dominguez M., Taboada E., Idriss H., Molins E., Llorca J. // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 4875.
23. Etekali N., Allahyari S., Rahemi N., Abedini F. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. Vol. 326. P. 111376.
24. Prokic-Vidojevic D., Glisic S., Krstic J., Orlovic A. // *Catal. Today*. 2021. Vol. 378. P. 10.
25. Sanz-Moral L.M., Romero A., Holz F., Rueda M., Navarrete A., Martin A. // *J. the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016. Vol. 65. P. 515.
26. Ulker Z., Erucar I., Keskin S., Erkey C. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. Vol. 170. P. 352.
27. Prabhu A., Shoaibi A., Srinivasakannan C. // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 146. P. 43.
28. Pierre A. C., Pajonk G. M. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 4243.
29. Aegerter M., Leventis N., Koebel M. *Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)*. New York: Springer. 2011. 932 p.
30. Панова Л.В., Брусова М.М., Крутько Д.П., Леменовский Д.А., Попков М.А., Афанасов М.И., Дядченко В.П., Бурлуцкий Р.О., Панов Ю.М., Иоутси В.А. // *Изв. Акад. наук. Серия хим.* 2024. Т. 73. № 2. С. 396.
31. Hudson R. // *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 637—639. P. 47.
32. Gallei M., Rettiger C. // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 10006.
33. Evans D.H. // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. P. 2113.
34. Ma Q., Qi Y., Li J., Wang W., Sun X. // *Appl. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 32. P. 3935.
35. Khan A., Wang L., Yu H., Haroon M., Ullah R., Nazir A., Elshaarani T., Usman M., Fahad S., Haq F. // *Appl. Organometal. Chem.* 2018. Vol. 32. P. 4575.
36. Talanova V.N., Lependina O.L., Kitaeva D.Kh., Kabaeva N.M., Takazova R.U., Buyanovskaya A.G. // *Inorg. Mater.* 2022. Vol. 58. P. 31.

37. Matsnev M.E., Ruskov V.S. // AIP Conf. Proc. 2014. Vol. 1622. P. 40.
38. Эрхова Л.В., Панов Ю.М., Гаврюшенко Н.С., Зайцев В.В., Лукина Ю.С., Смоленцев Д.В., Воробьев К.А., Крутько Д.П., Леменовский Д.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 4. С. 42. DOI: 10.34984/SCFTP.2019.14.4.006
39. Kholodkov D., Arzumanyan A., Novikov R., Kashin A., Polezhaev A., Vasil'ev V., Muzafarov A. // Macromolecules. 2021. Vol. 54. P. 1961.
40. Greenwood N.N., Gibb T.C. Mössbauer Spectroscopy. Chapman Hall: London, UK, 1971. 659 p.
41. Herber R.H., Felner I., Nowik I. // Hyperfine Interact. 2016. Vol. 237. P. 100.
-
-

FERROCENE-MODIFIED SILOXANE AEROGELS

L.V. Panova — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-0937-7539. E-mail: ludaerkh@gmail.com (*for correspondence*)

D.A. Lemenovskii — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-7380-3136. E-mail: dali@org.chem.msu.ru

M.I. Afanasov — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-6984-5114. E-mail: miafanosov@yahoo.com

M.A. Popkov — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-9811-6241. E-mail: matya2001@list.ru

R.O. Burlutsky — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0008-4421-5659. E-mail: rb.chem.msu@gmail.com

M.M. Brusova — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0003-9460-9748. E-mail: zti1212@icloud.com

V.N. Talanova — A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0004-2316-1189. E-mail: vanta@inbox.ru

D.N. Kholodkov — A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-2669-2557. E-mail: dima_holodkov@mail.ru

An effective method for the synthesis of hybrid structure siloxane aerogels with ferrocene fragments built into polymer structure has been developed. At the initial stage, a gel was obtained by polycondensation of tetraethoxysilane and ferrocene-containing alkoxy silanes, catalyzed by $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in acetone. The transformation of gels into aerogels was carried out using SC-CO_2 . The aerogel samples were characterized in detail by Mossbauer spectroscopy and nitrogen adsorption methods, and the density of the materials was determined. The iron content in the resulting aerogels varies in the range of 3.6–8.7 % by weight of iron (or 11.9–28.7 % by weight of ferrocene units).

Key words: supercritical carbon dioxide, siloxane aerogels, ferrocene.

ACKNOWLEDGMENT

The authors express their gratitude to the LLC «LIK» for technical support of this work.

Elemental analysis was performed with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation employing the equipment of Center for molecular composition studies of INEOS RAS within the framework of the State Assignment No 075-03-2023-642 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

This research was performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS.

REFERENCES

1. *Panova L.V., Lemenovskii D.A., Afanasov M.I., Popkov M.A., Burlutskiy R.O., Brusova M.M., Koel M., Bolobajev J., Talanova V.N., Buvanoyskaya A.G.* // Russ. J. Phys. Chem. B 2023. Vol. 17. P. 1526—1533. DOI: 10.1134/S1990793123070175.
2. *Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu.H., Wang L., Danilson M., Koel M.* // Polymers. 2020. Vol. 12. P.1582.
3. *Smirnova I., Gurikov P.* //Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2017. Vol. 8. P. 307.
4. *Men'shutina, N.V., Katalevich, A.M. & Smirnova, I.* // Russ. J. Phys. Chem. B, 2014. Vol. 8. P. 973. DOI: 10.1134/S1990793114070100.
5. *Alves P., Dias D.A., Rodrigues Pontinha A.D.* // Molecules. 2022. Vol. 27. P. 7127.
6. *Rousset J. L., Boukenter A., Champagnon B.* // J. Physics: Condensed Matter. 1990. Vol. 2. P. 8445.
7. *Pajonk G.M., Manzalji T.* // Catalysis Letters. 1993. Vol. 21. P. 361.
8. *Sayari A., Ghorbel A., Pajonk G.M., Teichner S.J.* // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1981. Vol. 15. P. 459.
9. *Pajonk G.M.* // Colloid Polym. Sci. 2003. Vol. 281. P. 637.
10. *Liu Q., Frazier A.W., Zhao X., De La Cruz J. A., Hess A.J., Yang R.* // Nano Energy. 2018. Vol. 48. P. 266.
11. *Tabata M., Imai E., Yano H., Hashimoto H., Kawai H., Kawaguchi Y., Kobayashi K., Mita H., Okudaira K., Sasaki S., Yabuta H., Yokobori S., Yamagishi A.* // Transaction of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan. 2014. Vol. 12. P. 29.
12. *Nakanishi K., Minakuchi H., Soga N., Tanaka N.* // J. Sol Gel Sci. Technol. 1998. Vol. 13. P. 163.
13. *Wagh P.B., Begar R., Pajonk G.M., Venkateswara R.A., Haranath D.* // Mater. Chem. Phys. 1999. Vol. 57. P. 214.
14. *Einarsrud M.A., Nilsen E., Rigacci A., Pajonk G.M., Buathier S., Valette D., Durant M., Chevalier P., Nitz P., Ehrburger-Dolle F.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. Vol. 285. P. 1.
15. *Venkateswara R.A., Bhagat S.D., Hirashima H., Pajonk G.M.* // J. Colloid. Interface Sci. 2006. Vol. 300. P. 279.
16. *Harreld J.H., Ebina T., Tsubo N., Stucky G.* // J. Non-Cryst. Solids. 2002. Vol. 298. P. 241.
17. *Allie C., Pirard R., Lecloux A.J., Pirard J.P.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. Vol. 246. P. 216.
18. *Rodriguez S.A., Colon L.A.* // Anal. Chim. Acta. 1999. Vol. 397. P. 207.
19. *Zhou B., Shen J., Yuehua W., Wu G., Ni X.* // Mater. Sci. Eng. C. 2007. Vol. 27. P. 1291.
20. *Wang L., Chen T., Zhang J., Jiao Y., Wang J., Zhu Q., Li X.* // Fuel. 2020. Vol. 268. P. 117384.
21. *Wang L., Liu L., Gong X., Jiao Y., Zhang J., Wang J., Zhu Q., Li X.* // J. Power Sources. 2021. Vol. 506. P. 230172.
22. *Domínguez M., Taboada E., Idriss H., Molins E., Llorca J.* // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 4875.
23. *Ettekali N., Allahyari S., Rahemi N., Abedini F.* // Microporous Mesoporous Mater. 2021. Vol. 326. P. 111376.
24. *Prokic-Vidojevic D., Glisic S., Krstic J., Orlovic A.* // Catal. Today. 2021. Vol. 378. P. 10.
25. *Sanz-Moral L.M., Romero A., Holz F., Rueda M., Navarrete A., Martin A.* // J. the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016. Vol. 65. P. 515.
26. *Ulker Z., Eruçar I., Keskin S., Erkey C.* // Microporous Mesoporous Mater. 2013. Vol. 170. P. 352.
27. *Prabhu A., Shoaibi A., Srinivasakannan C.* // Mater. Lett. 2015. Vol. 146. P. 43.
28. *Pierre A. C., Pajonk G. M.* // Chem. Rev. 2002. Vol. 102, P. 4243.
29. *Aegerter M., Leventis N., Koebel M.* Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies). New York: Springer. 2011. 932 p.
30. *Panova L.V., Brusova M.M., Krut'ko D.P., Lemenovskii D.A., Popkov M.A., Afanasov M.I., Dyadchenko V.P., Burlutsky R.O., Panov Y.M., Ioutsi V.A.* // Russian Chemical Bulletin. 2024. Vol. 73. P. 1.
31. *Hudson R.* // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 637—639. P. 47.
32. *Gallei M., Rettiger C.* // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 10006.
33. *Evans D.H.* // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. P. 2113.
34. *Ma Q., Qi Y., Li J., Wang W., Sun, X.* // Appl. Organomet. Chem. 2017. Vol. 32. P. 3935.

35. Khan A., Wang L., Yu H., Haroon M., Ullah R., Nazir A., Elshaarani T., Usman M., Fahad S., Haq F. // *Appl. Organometal. Chem.* 2018. Vol. 32. P. 4575.
 36. Talanova V.N., Lependina O.L., Kitaeva D.Kh., Kabaeva N.M., Takazova R.U., Buyanovskaya A.G. // *Inorg. Mater.* 2022. Vol. 58. P. 31.
 37. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // *AIP Conf. Proc.* 2014. Vol. 1622. P. 40.
 38. Erkhova L.V., Panov Yu.M., Gavryushenko N.S., Zaitsev V.V., Lukina Yu.S., Smolentsev D.V., Vorob'ev K.A., Krut'ko D.P., Lemenovskii D.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020. Vol. 14. P. 1158. DOI: 10.1134/S1990793120070064.
 39. Kholodkov D., Arzumanyan A., Novikov R., Kashin A., Polezhaev A., Vasil'ev V., Muzafarov A. // *Macromolecules.* 2021. Vol. 54. P. 1961.
 40. Greenwood N.N., Gibb T.C. *Mössbauer Spectroscopy.* Chapman Hall: London, UK, 1971. 659 p.
 41. Herber R.H., Felner I., Nowik I. // *Hyperfine Interact.* 2016. Vol. 237. P. 100.
-
-