

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФЕРРОЦЕНОМ РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ

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

**Д.А. Леменовский** — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-7380-3136. Эл. почта: 3dali@org.chem.msu.ru

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

**Д.П. Крутько** — Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-2624-7058. Эл. почта: k\_d\_p@inbox.ru

**М.А. Попков** — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет. 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, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0009-0008-4421-5659. Эл. почта: rb.chem.msu@gmail.com

**М.М. Брусова** — Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0009-0003-9460-9748. Эл. почта: ti1212@icloud.com

**М. Коэль** — Таллинский технический университет, Таллин, Эстония. ORCID: 0000-0002-4040-3846. Эл. почта: mihkel.koel@taltech.ee

**Ю. Болобаев** — Таллинский технический университет, Таллин, Эстония. ORCID: 0000-0002-1770-0033. Эл. почта: juri.bolobajev@taltech.ee

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

**А.Г. Буяновская** — Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0003-4963-3979. Эл. почта: analyst@ineos.ac.ru

© 2023 г. Поступила в редакцию 14.02.2023 г. Прошла рецензирование 30.02.2023 г. Принята к публикации 30.02.2023 г.

Разработан эффективный метод синтеза резорцин-формальдегидных аэрогелей гибридного строения со встроенными в их полимерную структуру ферроценовыми фрагментами-субъединицами. При формировании гелей, предшествующих получению аэрогелей, впервые использован диоксан как основной реакционный растворитель. Превращение гелей в аэрогели проведено с использованием СК-СО<sub>2</sub>. Образцы аэрогелей охарактеризованы методами мессбауэровской спектроскопии, адсорбции азота и атомно-абсорбционной спектроскопии, определена плотность материалов. Содержание железа в полученных аэрогелях находится в пределах 1,7–11,0 мас. % (или 5,6–36,3 мас. % ферроценовых звеньев). Металлоценовые субъединицы присутствуют в аэрогелях параллельно в двух валентно-окислительных состояниях: ферроцена и ферроцена.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритический диоксид углерода, резорцин-формальдегидные аэрогели, ферроцен.

## ВВЕДЕНИЕ

Аэрогель — нежидкая открытая коллоидная или полимерная система, состоящая из неплотно упакованных связанных частиц или волокон. Данные материалы характеризуются высокой пористостью (более 90 % по объему), большой удельной площадью поверхности и низкой плотностью (обычно менее 0,2 г/см<sup>3</sup>). Поры аэрогеля заполнены воздухом, что достигается в процессе сушки практически любого влажного геля в условиях, сохраняющих его объем и строение [1, 2].

Сегодня резорцин-формальдегидные аэрогели — самое разносторонне изученное семейство органических аэрогелей [1, 3]. P.W. Pekala, автора работы [3], считают в мире родоначальником-синтетиком всех органических аэрогелей. Резорцин-формальдегидные гели и аэрогели получают в результате поликонденсации формальдегида **1** и резорцина **2** или 5-метилрезорцина, катализируемой кислотами или основаниями, в различных растворителях — воде, спирте или ацетонитриле. Структура полученных материалов зависит от соотношения исходных реагентов и растворителя, количества введенного катализатора, причем кислотный катализ в процессе поликонденсации доминирует [1, 4—6]. Общее количество оригинальных работ, в том числе направленных на получение гибридных аэрогелей [7], исчисляется сотнями, однако, резорцин-формальдегидные аэрогели, функционально модифицированные металлоорганическими соединениями, остаются единичными примерами [8—10].

Ранее нами были опубликованы результаты первых экспериментов по получению ферроценомодифицированных резорцин-формальдегидных аэрогелей, где Fe-фрагменты оказывались встроенными в решетку аэрогелей [8]. Эта работа носила совершенно пионерский характер.

Как известно, ферроцен — высокостабильная металлоорганическая структура объемного трехмерного строения с исключительно богатой и разносторонне изученной химией [11—17], а также с уже широко разработанными областями применения. Исходя из этого, мы считали привлекательным использование именно ферроцена в качестве первого стабильного металлокомплексного объекта для структурной функционализации резорцин-формальдегидных аэрогелей, тем более, что сегодня очень многие химические производные ферроцена вполне доступны. Наличие в этом веществе металла позволяет контролировать эффективность его встраивания в структуру полимера и оценивать равномерность распределения по объему образца.

Можно полагать, что успешное получение ферроцен-модифицированных аэрогелей сможет продемонстрировать общую перспективу и потенциал в синтезе широкого спектра других модифицированных полезными металлокомплексами резорцин-формальдегидных аэрогелей.

Цель настоящего исследования — разработка экспериментальных подходов, позволяющих эффективно и в широком диапазоне выбранных условий синтеза (соотношение исходных соединений, природа растворителя и др.) получать резорцин-формальдегидные аэрогели, модифицированные ферроценовыми фрагментами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Спектры ЯМР* <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на спектрометре «Bruker Advance-400» (при 400 и 100 МГц, соответственно) при 22 °С. Значения химических

сдвигов измерены относительно сигналов дейтерорастворителя: 7,26 м.д. и 77,0 м.д. (CDCl<sub>3</sub>).

Определение содержания железа 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 [18].

Удельную площадь поверхности аэрогелей ( $S_{\text{БЭТ}}$ , м<sup>2</sup>/г) измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ-06 (Катакон, Россия). Перед анализом образцы были дегазированы при 120 °С 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 рассчитывали 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 <sup>57</sup>Co(Rh), находившимся при комнатной температуре. Исследуемые образцы находились в криостате при 78 К. Значения изомерных сдвигов  $\delta$  приведены относительно эталонного образца  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре. Для обработки спектров использовали программу SpectrRelax [19].

Экстракцию сверхкритическим CO<sub>2</sub> проводили в проточном термостатируемом реакторе высокого давления объемом 70 мл, аналогичном применяемому нами ранее [20], с использованием насоса высокого давления TharSFC.

Необходимые для работы FcCH<sub>2</sub>OH (**3**) и FcCH(O)CH<sub>3</sub> (**4**) [21], где Fc = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, были синтезированы по опубликованным методикам.

Общая методика получения аэрогелей. В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали соединения **3** или **4**, резорцин **2** (табл. 1 и табл. 2) и 4 мл свежеперегнанного диоксана. После полного растворения мономеров прибавляли

Таблица 1

Получение гелей с ферроценилметанолом

Соотношение ( <b>2</b> ):( <b>3</b> ), мол	Количество реагента, мг (ммоль)		
	<b>3</b>	<b>2</b>	раствор <b>1</b>
0,95 : 0,05	17 (0,077)	160 (1,456)	367 (4,522)
0,90 : 0,10	33 (0,153)	152 (1,38)	361 (4,446)
0,85 : 0,15	50 (0,23)	143 (1,303)	354 (4,369)
0,80 : 0,20	66 (0,307)	135 (1,226)	348 (4,292)
0,75 : 0,25	83 (0,383)	127 (1,15)	342 (4,216)
0,70 : 0,30	99 (0,46)	118 (1,073)	336 (4,139)
0,65 : 0,35	116 (0,537)	110 (0,997)	329 (4,062)
0,60 : 0,40	133 (0,613)	101 (0,92)	323 (3,986)

Таблица 2

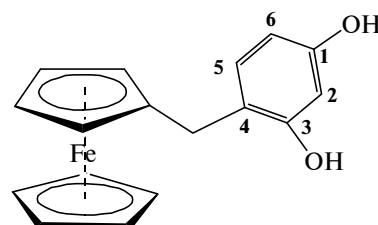
Получение гелей с 1-ферроценилэтанолом

Соотношение (2):(3), мол	Количество реагента, мг (ммоль)		
	4	2	раствор 1
0,95 : 0,05	18 (0,077)	160 (1,456)	367 (4,522)
0,90 : 0,10	35 (0,153)	152 (1,38)	361 (4,446)
0,85 : 0,15	53 (0,23)	143 (1,303)	354 (4,369)
0,80 : 0,20	71 (0,307)	135 (1,226)	348 (4,292)
0,75 : 0,25	88 (0,383)	127 (1,15)	342 (4,216)
0,70 : 0,30	106 (0,46)	118 (1,073)	336 (4,139)
0,65 : 0,35	123 (0,537)	110 (0,997)	329 (4,062)
0,60 : 0,40	141 (0,613)	101 (0,92)	323 (3,986)

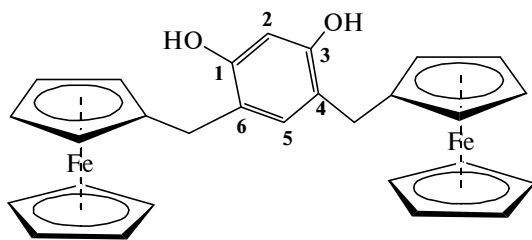
315 мкл 1М раствора HCl и кипятили реакционную смесь в течение 15 мин, после чего остужали, прибавляли необходимое количество 37 %-ного водного формальдегида (раствора соединения 1); соединения смешивали в течение 5 мин и вводили в форму для гелеобразования. Реакционную смесь выдерживали при 60 °С до гелеобразования и 7 суток при комнатной температуре; затем извлекали из формы и помещали в ацетон. Промывку ацетоном проводили при комнатной температуре в течение 7 суток, ежедневно меняя растворитель на свежий. Гели перемещали в проточный реактор высокого давления, затем высушивали в токе СК-СО<sub>2</sub> (45 °С, 15,0 МПа, 4 ч, 2 мл/мин). Полученные образцы имели цилиндрическую форму диаметром ~7 мм и высотой ~15–20 мм.

*Получение 4-ферроценилметилрезорцина.* В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 150 мг (0,69 ммоль) ферроценилметанола, 118 мг (15,08 ммоль) резорцина и 12 мл этанола. После полного растворения ферроценилметанола и резорцина прибавляли 945 мкл 1М водного раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 30 мин, анализируя каждые 3 мин состав реакционной смеси по ТСХ (элюент — этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Когда состав реакционной смеси перестал изменяться, реакционную смесь остужали и прибавляли 20 мл насыщенного водного раствора NaHCO<sub>3</sub>, затем экстрагировали 20 мл диэтилового эфира. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали новой порцией диэтилового эфира объемом 10 мл. Объединенные органические слои высушивали над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель с размером зерна 40/100, элюент — этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Было получено 67 мг (32 %) оранжевого вещества.

ЯМР <sup>1</sup>H(CD<sub>3</sub>OD): δ = 3,53 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,02, 4,10 (каждый с, 2H, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 4,09 (с, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6,18 (дд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Гц, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Гц, H<sup>6</sup>), 6Э.27 (д, 1H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Гц, H<sup>2</sup>), 6,78 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Гц, H<sup>5</sup>).



4-Ферроценилметилрезорцин



4,6-Диферроцилметилрезорцин

ЯМР  $^{13}\text{C}(\text{CD}_3\text{OD})$ :  $\delta = 29,88$  ( $\text{CH}_2$ ), 68,05, 69,86 ( $\text{CH}$  в  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69,52 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 90,23 ( $\text{C}$  в  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 103,18 ( $\text{CH}^2$ ), 107,11 ( $\text{CH}^6$ ), 121,20 ( $\text{C}^4$ ), 131,39 ( $\text{CH}^5$ ), 156,56, 157,32 ( $\text{C}^{1,3}$ ). Найдено:  $\text{C} - 65,99$ ,  $\text{H} - 5,51$ . Рассчитано  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{FeO}_2$ :  $\text{C} - 66,26$ ;  $\text{H} - 5,23$ .

Получение 4,6-диферроцилметилрезорцина. В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом

аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 150 мг (0,69 ммоль) ферроцилметанола и 178 мг (22,68 ммоль) резорцина, 12 мл этанола. После полного растворения ферроцилметанола и резорцина прибавляли 945 мкл 1М водного раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 30 мин, анализируя каждые 3 мин состав реакционной смеси по ТСХ (элюент — этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Когда состав реакционной смеси перестал изменяться, реакционную смесь остужали и прибавляли 20 мл насыщенного водного раствора  $\text{NaHCO}_3$ , затем экстрагировали 20 мл диэтилового эфира. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали новой порцией диэтилового эфира объемом 10 мл. Объединенные органические слои высушивали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель с размером зерна 40/100, элюент — этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Было получено 26 мг (7%) оранжевого вещества.

ЯМР  $^1\text{H}(\text{CD}_3\text{OD})$ :  $\delta = 3,47$  (с, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,04 (с, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,08 (с, 14H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6,26, 6,62 (каждый с, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ).

ЯМР  $^{13}\text{C}(\text{CD}_3\text{OD})$ :  $\delta = 29,79$  ( $\text{CH}_2$ ), 68,25, 70,03 ( $\text{CH}$  в  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69,83 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 90,84 ( $\text{C}$  в  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 103,03 ( $\text{CH}^2$ ), 120,47 ( $\text{C}^{4,6}$ ), 132,39 ( $\text{CH}^5$ ), 154,34 ( $\text{C}^{1,3}$ ). Найдено:  $\text{C} - 66,64$ ,  $\text{H} - 5,25$ . Рассчитано  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{O}_2$ :  $\text{C} - 66,44$ ;  $\text{H} - 5,18$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В публикации [8], демонстрирующей возможность получения ферроценосодержащих аэрогелей, за экспериментальную основу синтеза был взят один из самых надежных вариантов классической методики получения резорцинформальдегидных аэрогелей.

В рамках этой классической методики варьировали ключевые экспериментальные параметры, управляющие процессом гелеобразования: концентрация реакционного раствора; соотношение реагентов между собой, а также с катализатором; природа спиртов как основного растворителя; температура. Для всех этих параметров в ранее проведенных экспериментах [8] были определены границы, вне которых гелеобразование не происходит.

Как факт, нужные нам ферроценосодержащие аэрогели были получены, но общий результат не был удовлетворителен, прежде всего, тем, что реально было практически невозможно варьировать в сторону увеличения количества ферроценовых звеньев в получаемом аэрогеле. В силу методических ограничений повысить их содержание выше 2,2 мас. % оказывалось невозможным [8]. Как известно, получению аэрогелей всегда предшествует стадия синтеза соответствующего геля. И именно эта стадия и методически и по результату —

самая капризная и ненадежная. Межмолекулярные взаимодействия между полимерными цепями и скорость образования собственно полимера должны позволять формирование не только плотного материала, но и гелевой структуры, причем устойчивой во времени. Так, хорошо известно, что уже после образования очень многие гели за короткое время быстро «створоживаются», «схлопываются». Иными словами, сам процесс гелеобразования является жестко кинетически контролируемым и решающим образом зависит от трех ключевых экспериментальных параметров: используемого растворителя, концентрации реагентов и температуры процесса. Но, конечно, только этими факторами результат гелеобразования не исчерпывается.

Для введения ферроценового фрагмента в работе были использованы ферроценилметанол **3** и 1-ферроценилэтанол **4**. В специальных экспериментах нами было показано, что в процессах гелеобразования, протекающих при поликонденсации, использованные нами производные ферроцена **3** и **4** эффективно участвуют в электрофильном замещении в резорцине. Именно этот процесс обеспечивает химическое встраивание ферроцена в полимерную цепь гелей. И поэтому, для увеличения его эффективности мы методически проводили гелеобразование поэтапно — сначала вводили в реакцию резорцин и ферроценосодержащий спирт в присутствии катализатора, а по завершении реакции — прибавляли формальдегид.

Для получения резорцинформальдегидных аэрогелей необходимо было подобрать смешивающийся с водой растворитель, проявляющий высокую растворяющую способность по отношению к резорцину и производным ферроцена. Растворителем, удовлетворяющим этим параметрам, оказался диоксан. Эта находка оказала решающее влияние на успех всей работы. Так как ферроцен способен окисляться в диоксане в кислой среде кислородом воздуха и органическими пероксидами, гелеобразование проводили в инертной атмосфере и использовали свежеперегнанный растворитель. После формирования геля выдерживали в течение недели при комнатной температуре, а затем промывали ацетоном в течение 7 дней, ежедневно заменяя растворитель на свежий.

Для получения дополнительных характеристик полученных материалов было исследовано взаимодействие соединений **2** и **3** (рис. 1). Полученная смесь представляла собой сложную смесь производных ферроцена различного состава, из которой удалось выделить и идентифицировать соединения **5** и **6** с выходами

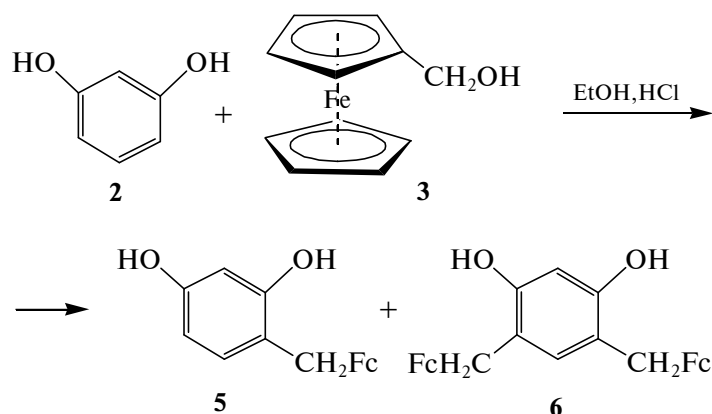


Рис. 1. Схема взаимодействия резорцина с ферроценилметанолом

32 и 7 %, соответственно. В задачи нашего исследования не входила разработка метода получения этих соединений с высокими выходами; основные потери происходят при колоночной хроматографии, что связано с легкостью окисления таких соединений. Их структура была подтверждена методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а этот эксперимент был проведен в этаноле, а не в диоксане, что связано с легкостью окисления производных ферроцена в кислой среде кислородом и пероксидами, образующимися из диоксана. Результаты данного эксперимента свидетельствуют о том, что производные ферроцена встраиваются в полимерную цепь. Также было установлено, что при перемешивании в кислой среде **3** в диоксане в отсутствие резорцина химические превращения отсутствуют.

Диоксан оказался подходящим растворителем для получения гелей и аэрогелей, и гели были в нем получены в широком диапазоне соотношений соединений **2/3** — от 0,95/0,05 до 0,60/0,40. Дальнейшее увеличение содержания ферроцена оказалось невозможным — при большей доле **3** не происходило образование геля, полученная смесь оставалась жидкой в течение 7 суток. В аналогичном диапазоне соотношений были получены материалы, в состав которых вводили **4**. Проведя элементный анализ полученных материалов, установили, что оба производных ферроцена активно встраиваются в структуру материала. В табл. 3 представлено содержание железа в образцах с различным соотношением мономеров.

Таблица 3

Содержание железа в аэрогелях

Мономеры	Мольное соотношение мономеров	Теоретическое содержание Fe, %	Практическое содержание Fe, %	Практическое содержание ферроцена, %
<b>2 : 3 : 1</b>	0,95:0,05:2,95	1,9	1,7	5,6
<b>2 : 3 : 1</b>	0,90:0,10:2,90	3,7	3,7	12,2
<b>2 : 3 : 1</b>	0,85:0,15:2,85	5,3	3,6	11,9
<b>2 : 3 : 1</b>	0,80:0,20:2,80	7,0	6,6	21,8
<b>2 : 3 : 1</b>	0,25:0,75:2,75	8,5	7,9	26,1
<b>2 : 3 : 1</b>	0,70:0,30:2,70	10,0	7,8	25,8
<b>2 : 3 : 1</b>	0,65:0,35:2,65	11,4	9,0	29,7
<b>2 : 3 : 1</b>	0,60:0,40:2,65	12,7	11,0	36,3
<b>2 : 4 : 1</b>	0,95:0,05:2,95	1,9	1,7	5,6
<b>2 : 4 : 1</b>	0,90:0,10:2,90	3,6	3,5	11,6
<b>2 : 4 : 1</b>	0,85:0,15:2,85	5,3	5,2	17,2
<b>2 : 4 : 1</b>	0,80:0,20:2,80	6,8	5,2	17,2
<b>2 : 4 : 1</b>	0,75:0,25:2,75	8,3	7,6	25,1
<b>2 : 4 : 1</b>	0,70:0,30:2,70	9,7	7,5	24,8
<b>2 : 4 : 1</b>	0,65:0,35:2,65	11,0	8,5	28,1
<b>2 : 4 : 1</b>	0,60:0,40:2,65	12,3	9,5	31,4

Было отмечено, что плотность полученных материалов уменьшается при увеличении содержания обоих производных ферроцена. При этом материалы с малым содержанием производных ферроцена имеют большую удельную площадь поверхности в сравнении с классическим, не содержащим ферроцена, материалом на основе соединений **1** и **2** (мольное соотношение 1 : 3), полученным в аналогичных условиях. Удельная площадь поверхности аэрогеля, не содержащего ферроцен, равна 136 м<sup>2</sup>/г. Данные по новым материалам представлены в табл. 4.

Было установлено, что полученные материалы можно охарактеризовать как мезопористые. Образец, полученный по данной методике без введения производных ферроцена, имеет поры меньшего размера — средний размер пор в этом случае составляет 7,3 нм. При увеличении содержания ферроценилметанола средний размер пор увеличивается — для образца **2a** средний размер пор составляет 15,3 нм, а образца **8a** — 17,1 нм. При сравнении образцов, для получения которых был использован 1-ферроценилэтанол и ферроценилметанол при равном мольном соотношении резорцин и производное ферроцена, средний диаметр пор в случае образца с более объемным 1-ферроценилэтанолом больше: средний диаметр пор образца **8b** — 29,3 нм.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2) было установлено, что морфология поверхности материалов аналогична морфологии

Таблица 4

**Плотность и удельная площадь поверхности материалов**

Номер образца	Мономеры	Мольное соотношение мономеров	Плотность, г/см <sup>3</sup>	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, нм
<b>1a</b>	<b>2 : 3 : 1</b>	0,95 : 0,05 : 2,95	0,49 ± 0,02	—	—
<b>2a</b>	<b>2 : 3 : 1</b>	0,90 : 0,10 : 2,90	0,47 ± 0,02	200	13,3
<b>3a</b>	<b>2 : 3 : 1</b>	0,85 : 0,15 : 2,85	0,47 ± 0,02	—	—
<b>4a</b>	<b>2 : 3 : 1</b>	0,80 : 0,20 : 2,80	0,37 ± 0,02	—	—
<b>5a</b>	<b>2 : 3 : 1</b>	0,25 : 0,75 : 2,75	0,31 ± 0,02	180	—
<b>6a</b>	<b>2 : 3 : 1</b>	0,70 : 0,30 : 2,70	0,30 ± 0,02	100	—
<b>7a</b>	<b>2 : 3 : 1</b>	0,65 : 0,35 : 2,65	0,20 ± 0,02	—	—
<b>8a</b>	<b>2 : 3 : 1</b>	0,60 : 0,40 : 2,65	0,11 ± 0,02	160	17,1
<b>1b</b>	<b>2 : 4 : 1</b>	0,95 : 0,05 : 2,95	0,23 ± 0,02	—	—
<b>2b</b>	<b>2 : 4 : 1</b>	0,90 : 0,10 : 2,90	0,21 ± 0,02	250	—
<b>3b</b>	<b>2 : 4 : 1</b>	0,85 : 0,15 : 2,85	0,17 ± 0,02	—	—
<b>4b</b>	<b>2 : 4 : 1</b>	0,80 : 0,20 : 2,80	0,16 ± 0,02	220	—
<b>5b</b>	<b>2 : 4 : 1</b>	0,75 : 0,25 : 2,75	0,15 ± 0,02	—	—
<b>6b</b>	<b>2 : 4 : 1</b>	0,70 : 0,30 : 2,70	0,15 ± 0,02	165	—
<b>7b</b>	<b>2 : 4 : 1</b>	0,65 : 0,35 : 2,65	0,15 ± 0,02	105	—
<b>8b</b>	<b>2 : 4 : 1</b>	0,60 : 0,40 : 2,65	0,14 ± 0,02	50	29,3

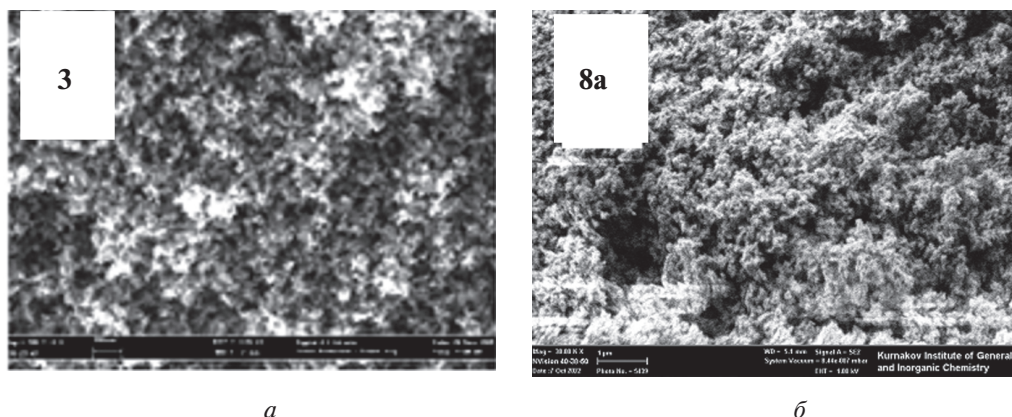


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов:

*a* — образец 3 (на основе 2 и 1, без производных ферроцена); *б* — образец 8а

типичного резорцин-формальдегидного аэрогеля. Аэрогели имеют зернистую структуру, состоящую из связанных сфер. При сравнении снимков различных аэрогелей можно заметить незначительные различия в размере зерна. Это объясняет изменение плотности, удельной площади поверхности и общего объема. Такие изменения, вероятно, являются результатом активного участия добавленных звеньев ферроцена в образовании золь-геля.

Полученные материалы **2а**, **2б**, **6а** и **8б** были исследованы методом мессбаэровской спектроскопии. Во всех полученных материалах не происходит разрушения сэндвичевой структуры металлорганического фрагмента, все ферроценовые фрагменты встраиваются в структуру материала; другие формы железа в аэрогельных материалах отсутствуют.

Мессбаэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$ -образцов полимеров (аэрогелей) при 78 К состоят из двух подспектров, соответствующих двум состояниям ионов железа. Изомерный сдвиг ( $\delta$ ) и квадрупольное расщепление ( $\Delta$ ) первого подспектра Fe(1), который представлен хорошо разрешенным квадрупольным дублетом, соответствуют низкоспиновым катионам железа  $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$ . При этом параметры всех подспектров Fe(1) близки друг другу и типичны для производных ферроцена  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ . Известно [22, 23], что заместители *R* мало влияют как на изомерный сдвиг, так и на квадрупольное расщепление спектров замещенных ферроценов. Дублетные компоненты Fe(1) мессбаэровских спектров свидетельствуют о включении ферроценовых звеньев в структуру полимера.

Широкая нелоренцевская форма подспектра Fe(2) характерна для релаксационного поведения. Согласно [24], при одноэлектронном окислении  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  родственных ферроцену систем ионы железа становятся парамагнитными с эффективным спином  $S_z^{\text{eff}} = \pm 5/2$  (крамеровский дублет основного состояния), флуктуирующим вверх-вниз вдоль основной оси симметрии. В отсутствие какой-либо подробной информации мы произвольно проанализировали релаксационный подспектр Fe(2) в терминах флуктуирующего магнитного сверхтонкого поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  с  $H_{\text{hf}} = 520$  кЭ, что соответствует дублету Крамера в основном состоянии. Следует отметить, что высокие скорости релаксации  $\Omega \sim 10^9$  с $^{-1}$  (табл. 5), полученные в наших экс-

Таблица 5

Параметры спектров  $^{57}\text{Fe}$  в аэрогелях при 78 К

Номер образца	Подспектр	$\delta$ (мм/с)	$\Delta$ (мм/с)	$W$ (мм/с)	$\Omega \cdot 10^9(\text{с}^{-1})$	$I$ (%)
<b>2a</b>	Fe(1)	0,54(1)	2,38(1)	0,28(1)	—	61,9(9)
	Fe(2)	0,50(1)	-0,08(2)	0,28(2)	4,6(8)	38,1(9)
<b>8a</b>	Fe(1)	0,54(1)	2,38(1)	0,31(1)	—	77,4(6)
	Fe(2)	0,52(2)	-0,05(1)	0,31(1)	6,4(6)	26,2(6)
<b>2b</b>	Fe(1)	0,53(1)	2,37(1)	0,26(1)	—	36,1(9)
	Fe(2)	0,50(1)	-0,07(1)	0,26(2)	3,9(3)	63,9(9)
<b>6b</b>	Fe(1)	0,53(1)	2,40(1)	0,26(1)	—	75,2(5)
	Fe(2)	0,51(1)	-0,06(2)	0,26(1)	6,0(3)	24,8(5)

периментах, могут быть связаны с любыми возможными сверхтонкими полями благодаря соотношению  $\Omega \sim (H_{\text{hf}})^2$  [25]. Спектры  $^{57}\text{Fe}$  в аэрогелях при 78 К представлены на рис. 3.

Введение производных ферроцена в материал оказывает влияние на его гидрофобные свойства. Аэрогели на основе резорцина и формальдегида, а также все материалы, при получении которых были использованы ферроценилметанол (в любых соотношениях) и 1-ферроценилэтанол (до соотношения резорцин/1-ферроценилэтанол 13/7), являются гидрофильными и поглощают небольшие количества воды (эксперимент проводили, осторожно помещая каплю воды объемом 5 мкл на поверхность аэрогеля). При увеличении соотношения резорцин/1-ферроценилэтанол до 12/8 материал становится гидрофобным — капля устойчиво остается на поверхности, угол

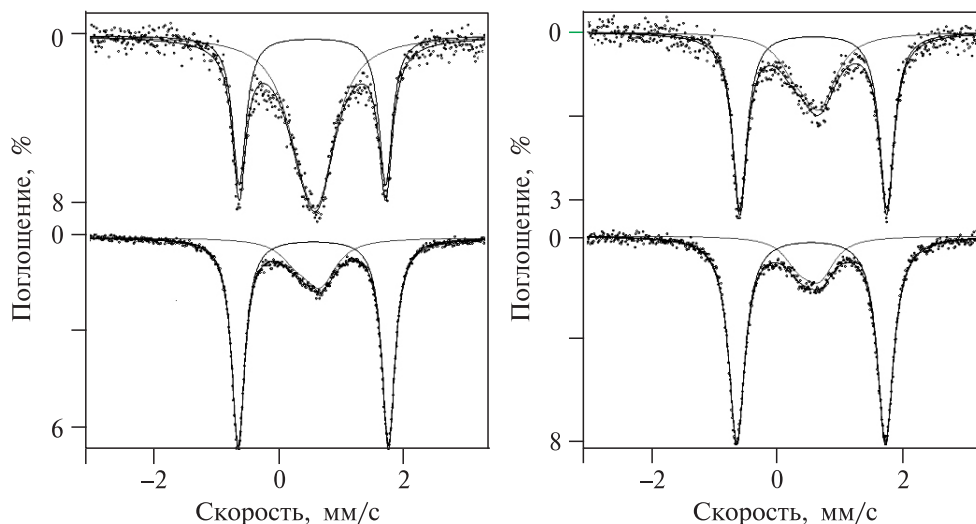


Рис. 3. Спектры  $^{57}\text{Fe}$  в аэрогелях (образцах) при 78 К

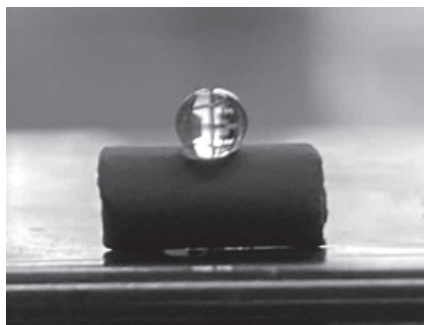


Рис. 4. Капля воды на поверхности аэрогеля

смачивания  $\theta$  равен  $156^\circ$  (рис. 4). Одной из возможных причин наблюдаемого явления является наличие  $\text{CH}_3$ -групп на поверхности полимерных цепочек.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые осуществлен синтез резорцинформальдегидных аэрогелей гибридного строения с высоким содержанием (до 35 мас. %) ферроценовых звеньев. Реализована высокоэффективная методика, основанная на использовании диоксана как основного реакционного растворителя. Превращение гелей в аэрогели осуществлено с использованием технологии СКФ- $\text{CO}_2$  осушки. Исследованы ключевые физические характеристики полученных материалов. Успех настоящего исследования демонстрирует общую перспективу введения разнообразных металлокомплексных соединений, в том числе, обладающих каталитическими свойствами, в структуру резорцинформальдегидных аэрогелей.

### БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

Исследования структуры аэрогелей проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smirnova I., Gurikov P. // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2017. Vol. 8. P. 307.
2. Меньшутина Н.В., Каталевич А.М., Смирнова И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2013. Т. 8. № 3. С. 49.
3. Pekala P.W. // J. Mater. Sci. 1989. Vol. 24. P. 3221.
4. Aegerter M., Leventis N., Koebel M. Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies). New York: Springer, 2011. 932 p.
5. Al-Muhtaseb S.A., Ritter G.A. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 101.
6. Peikolainen A. Organic aerogels based on 5-methylresorcinol. Tallinn: TUT Press, 2011. 112 p.
7. Макарова И.С., Лебедев И.В., Гордиенко М.Г., Меньшутина Н.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 4. С. 64.

8. Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu H., Wang L., Danilson M., Koel M. // *Polymers*. 2020. Vol. 12. P. 1582.
  9. Verma N.K., Khare P., Verma N. // *Green Process. Synth.* 2015. Vol. 4. P. 37.
  10. Wang L., Xu H., Gao J., Yao J., Zhang Q. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 398. I. 213016.
  11. Hudson R.D.A. // *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 637–639. P. 479.
  12. Gallei M., Rettiger C. // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 10006.
  13. Evans D.H. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 2113.
  14. Ma Q., Qi Y., Li J., Wang W., Sun X. // *Appl. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 32. P. 3935.
  15. Khan A., Wang L., Yu H., Haroon M., Ullah R.S., Nazir A., Elshaarani T., Usman M., Fahad S., Haq F. // *Appl. Organometal. Chem.* 2018. Vol. 32. P. 4575.
  16. Meng Z., Sato K., Sukegawa T., Dyaizu K., Xiang J., Feng Y.-H., Lo Y.H., Nishide H., Wong W.-Y. // *J. Organomet. Chem.* 2016. Vol. 812. P. 51.
  17. Xiang J., Sato K., Tokue H., Dyaizu K., Ho C.-L., Nishide H., Wong W.-Y., Wei M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. No 7.1030.
  18. 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.
  19. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // *AIP Conf. Proc.* 2014. Vol. 1622. P. 40.
  20. 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.
  21. Sebesta R., Plevova K., Mudrakova B.A. // *Synthesis*. 2017. Vol. 50. P. 760.
  22. Herber R.H., Hanusu T.P. // *Hyperfine Interactions*. 1997. Vol. 108. P. 563.
  23. Herber R.H. // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. Vol. 495. P. 118972.
  24. Herber R.H., Felner I., Nowik I. // *Hyperfine Interactions*. 2016. Vol. 237. P. 100.
  25. Nowik I. // *Hyperfine Interactions*. 1983. Vol. 13. P. 89.
- 
- 

## FERROCENE-MODIFIED RESORCINOL-FORMALDEHYDE AEROGELS

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

**D.A. Lemenovskii** — M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-7380-3136. E-mail: 3dali@org.chem.msu.ru

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

**D.P. Krut'ko** — M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-2624-7058. E-mail: k\_d\_p@inbox.ru

**M.A. Popkov** — M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 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. Burlutskiy** — M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0008-4421-5659. E-mail: rb.chem.msu@gmail.com

**M.M. Brusova** — M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0003-9460-9748. E-mail: ti1212@icloud.com

**M. Koel** — Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia. ORCID: 0000-0002-4040-3846. E-mail: mihkel.koel@taltech.ee

**J. Bolobajev** — Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia. ORCID: 0000-0002-1770-0033. E-mail: juri.bolobajev@taltech.ee

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

**A.G. Buyanovskaya** — A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-4963-3979. E-mail: analyst@ineos.ac.ru

An efficient method for the synthesis of hybrid resorcinol-formaldehyde aerogels with ferrocene subunit fragments embedded in their polymer structure has been developed. In the process of gel formation preceding the production of aerogels, dioxane was used for the first time as the main reaction solvent. The conversion of gels into aerogels was carried out using SC-CO<sub>2</sub>. Aerogel samples were characterized in detail by Mossbauer spectroscopy, nitrogen adsorption, and atomic absorption spectroscopy, and the density of materials was determined. The iron content in the resulting aerogels varies in the range of 1.5–11 % by weight of iron (or 5.3–35 % by weight of ferrocene units). Metallocene subunits are present in aerogels in two valence-oxidative states: ferrocene and ferrocenium.

**Key words:** supercritical carbon dioxide, resorcinol-formaldehyde 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. Smirnova I., Gurikov P. // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2017. Vol. 8. P. 307.
2. Men'shutina N.V., Katalevich A.M., Smirnova I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. P. 973.
3. Pekala P.W. // J. Mater. Sci. 1989. Vol. 24. P. 3221.
4. Aegerter M., Leventis N., Koebel M. Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies). New York: Springer, 2011. 932 p.
5. Al-Muhtaseb S.A., Ritter G.A. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 101.
6. Peikolainen A. Organic aerogels based on 5-methylresorcinol. Tallinn:TUT Press, 2011. 112 p.
7. Brilliantova I.S., Lebedev I.V., Gordienko M.G., Menshutina N.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. P. 1174.
8. Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu H., Wang L., Danilson M., Koel M. // Polymers. 2020. Vol. 12. P. 1582.
9. Verma N.K., Khare P., Verma N. // Green Process. Synth. 2015. Vol. 4. P. 37.
10. Wang L., Xu H., Gao J., Yao J., Zhang Q. // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 398. I. 213016.
11. Hudson R.D.A. // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 637–639. P. 479.
12. Gallei M., Rettiger C. // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 10006.
13. Evans D.H. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2113.
14. Ma Q., Qi Y., Li J., Wang W., Sun X. // Appl. Organomet. Chem. 2017. Vol. 32. P. 3935.
15. Khan A., Wang L., Yu, H., Haroon M., Ullah R.S., Nazir A., Elshaarani T., Usman M., Fahad S., Haq F. // Appl. Organometal. Chem. 2018. Vol. 32. P. 4575.
16. Meng Z., Sato K., Sukegawa T., Dyaizu K., Xiang J., Feng Y.-H., Lo Y.H., Nishide H., Wong W.-Y. // J. Organomet. Chem. 2016. Vol. 812. P. 51.
17. Xiang J., Sato K., Tokue H., Dyaizu K., Ho C.-L., Nishide H., Wong W.-Y., Wei M. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. No 7. P.1030.
18. 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.
19. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proc. 2014. Vol. 1622. P. 40.

*Модифицированные ферроценом резорцин-формальдегидные аэрогели*

---

20. *Erkhova L.V., Panov Y.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. V. 14. P.1158.
  21. *Sebesta R., Plevova K., Mudrakova B.A.* // Synthesis. 2017. Vol. 50. P. 760.
  22. *Herber R.H., Hanusu T.P.* // Hyperfine Interactions. 1997. Vol. 108. P. 563.
  23. *Herber R.H.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. Vol. 495. P. 118972.
  24. *Herber R.H., Felner I., Nowik I.* // Hyperfine Interactions. 2016. Vol. 237. P. 100.
  25. *Nowik I.* // Hyperfine Interactions. 1983. Vol. 13. P. 89.
- 
-