

СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ АМИНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ SiO_2 -АЭРОГЕЛЕЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Н.А. Сипягина — Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия. ORCID: 0000-0002-4181-6909. Эл. почта: si pyagina.nataliya@gmail.com (для переписки)

И.О. Гожилова — Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия. ORCID: 0000-0001-6508-5920. Эл. почта: innagozhik@gmail.com

Н.Е. Власенко — Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия. ORCID: 0009-0007-5480-3051. Эл. почта: gmxten@yandex.ru

Г.П. Копица — Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ «Курчатовский Институт», Гатчина, Россия; Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия. ORCID: 0000-0002-0525-2480. Эл. почта: kopitsa@lns.pnpi.spb.ru

С.А. Лермонтов — Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия. ORCID: 0000-0002-4477-1793. Эл. почта: lermontov52@yandex.ru

© 2025 г. Поступила в редакцию 31.03. 2025 г. Прошла рецензирование 15.04.2025 г.
Принята к публикации 15.04.2025 г.

В качестве растворителя на стадии гелеобразования для получения прозрачных аэрогелей на основе тетраметилортосиликата и 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) предложен диметилсульфоксид (ДМСО). Прозрачность аэрогелей варьировалась в зависимости от содержания аминокпропильного фрагмента. Исследованы текстурные характеристики аэрогелей. Показано, что использование ДМСО вместо изопропанола, стандартного растворителя для получения геля, позволяет значительно увеличить удельную площадь поверхности аэрогелей. С использованием ДМСО в качестве растворителя синтезированы прозрачные аэрогели на основе АПТМС, модифицированного остатками перфторнонановой кислоты и L-фенилаланина. Показано, что можно получить прозрачные аэрогели, содержащие аминоккомплексы переходных металлов, а именно меди и палладия.

К л ю ч е в ы е с л о в а : аэрогели, SiO_2 , диметилсульфоксид, прозрачность, модифицирование.

ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели (АГ) — высокопористые материалы, получаемые путем сушки лиогелей в сверхкритических (СК) условиях, при которых растворитель удаляется из матрицы с минимальной усадкой материала [1–3]. Аэрогели представляют интерес благодаря ряду уникальных свойств, таких как низкая плотность, высокая пористость, большая удельная поверхность, очень низкая теплопроводность, высокая звукопоглощающая способность и иногда прозрачность [4]. Благодаря своим необычным физико-химическим свойствам АГ могут использоваться в различных областях, в том числе как эффективные

теплоизоляторы [2, 5, 6], сорбенты [7, 8] и катализаторы [9, 10]. Аэрогели на основе SiO_2 являются наиболее изученным типом аэрогелей. Их поверхность достаточно легко модифицировать химическими методами, что позволяет регулировать гидрофобность, сорбционную емкость, текстурные свойства АГ и многое другое. Наиболее распространенным подходом к модификации аэрогелей на основе SiO_2 является добавление функциональной группы к атому кремния вместо кислорода, что приводит к образованию аэрогелей общей формулы $\text{R-SiO}_{1,5}$, где R — алкильные, арильные и другие группы.

АГ на основе 3-аминопропилтриметоксисилана $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ (АПТМС) представляют особый интерес, поскольку имеют активные аминогруппы, способные к дальнейшей модификации (алкилированию, ацилированию и т.д.) или образованию комплексов со многими переходными металлами, включая каталитически активные Pd, Pt, Ni и Co [11–13]. Аэрогели на основе АПТМС обычно получают путем совместного гидролиза с тетраметилортосиликатом $[\text{Si}(\text{MeO})_4, \text{TMOС}]$, поскольку сам АПТМС не образует гелей.

Гели, а затем аэрогели образуются из гомогенной смеси алкоксисиланов, воды и растворителя, причем природа растворителя оказывает решающее влияние на свойства АГ [14–16]. Одно из важных свойств АГ — их прозрачность, что позволяет исследовать их спектrophотометрическими методами и рассматривать АГ в качестве потенциального теплоизоляционного покрытия для окон в жилых домах. На сегодняшний день известно несколько прозрачных аэрогелей ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$), но в литературе описаны только непрозрачные АГ на основе АПТМС. С учетом влияния растворителя на характеристики АГ [17–20], представляет интерес использование в качестве растворителя на стадии получения геля диметилсульфоксида (ДМСО), который ранее не использовался в реакциях с АПТМС. Ранее с использованием ДМСО в качестве растворителя на стадии получения геля были получены только непрозрачные композитные АГ на основе SiO_2 и целлюлозы, а также прозрачные АГ на основе SiO_2 [21, 22].

Известно, что ДМСО является полярным апротонным растворителем, смешивающимся с водой. ДМСО существует в виде стабильной резонансной структуры, в которой сера имеет частично положительный заряд, а кислород — частично отрицательный, и легко растворяет молекулы неорганических и органических кислот с образованием димерных катионов $[\text{H}(\text{DMSO})_2]^+$ за счет сильной водородной связи между атомами кислорода двух молекул ДМСО и ионом H^+ [23, 24]. Квантово-химические расчеты также показывают, что О-протонирование и даже дипротонирование ДМСО являются энергетически благоприятными процессами [25]. Благодаря способности образовывать сильные водородные связи с подвижными протонами, ДМСО активно влияет на кислотно-основное равновесие в растворах и, как следствие, на скорость реакций конденсации [26]. Нам представилось перспективным выяснить: как использование ДМСО в качестве растворителя на стадии приготовления геля АПТМС и его производных влияет на текстурные и оптические свойства АГ и каковы возможности применения этого растворителя для получения прозрачных в видимой области аэрогелей.

В данной статье представлены результаты исследования влияния растворителя на стадии приготовления геля на текстурные и оптические (прозрачность) свойства аминомодифицированных АГ на основе SiO_2 , а также модификация аэрогелей путем ацилирования аминогрупп сложными эфирами. Для выявления

зависимости прозрачности АГ от концентрации в нем АПТМС синтезированные образцы с содержанием АПТМС 1–70 мол. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраметилортосиликат (ТМОС, Acros, 99 %), 3-аминопропилтриметоксисилан (АПТМС, Acros, 95 %), изопропанол (ИПС, Acros, 99,5+ %), диметилсульфоксид (ДМСО, Acros, 99,7 %), метанол (Acros, 99,9 %), метилперфторпропионат (МФП, Р&М-Invest, 99 %) и гидрохлорид метилового эфира L-фенилаланина (L-ФА, Acros, 98 %) были использованы без дополнительной очистки. Пивалат меди(II) был получен по методике [27]. Тетрахлорпалладат лития(II) был получен при перемешивании в метаноле в течение 24 ч при комнатной температуре 104 мг ($5,9 \cdot 10^{-4}$ моль) PdCl_2 (Acros, 59 % Pd) и 50 мг ($1,18 \cdot 10^{-3}$ моль) безводного LiCl (Acros, 99 %).

Удельную площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) аэрогелей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Katakon АТХ-06. Перед измерениями образцы дегазировали при 120 °С в потоке сухого гелия в течение двух часов. На основании полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности образцов по модели Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) в диапазоне парциальных давлений $P/P_0 = 0,05 - 0,25$. Изотермы адсорбции—десорбции азота были получены на анализаторе Quantachrome Nova 1200e (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, USA). Перед измерениями образцы дегазировали при 80 °С в вакууме в течение 17 ч. Удельный объем пор $V_{\text{сп}}$ определяли при парциальном давлении азота $P/P_0 = 0,995$. Распределение пор по объему пор $D_v(d)$ рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм адсорбции—десорбции с использованием модели Барретта—Джойнера—Халенды (БДХ).

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Nvision 40, снабженного анализатором Oxford Instruments X-MAX, при ускоряющем напряжении 20 кВ.

ИК-спектры образцов получали на спектрометре Bruker IFS-113V в области 4000–350 см^{-1} (таблетки KBr, содержание образца 0,25–0,5 мас. %).

Спектры светопропускания образцов с плоскопараллельными поверхностями (толщиной 10 мм), приготовленных в УФ-кюветах, были получены с помощью спектрометра Ocean Optics USB4000-UV-VIS (США), оснащенного дейтериевым/галогенным источником света DH 2000.

Получение гелей

Здесь и далее образцы гелей, полученных из исходных смесей, содержащих 1, 4, 10, 20, 50 и 70 мол. % АПТМС (остальное —ТМОС), обозначаются как **A1 %**, **A4 %** и т. д.

Для получения геля **A1 %** 0,84 г (5,54 ммоль) ТМОС и 0,01 г (0,056 ммоль) АПТМС (мольное отношение ТМОС : АПТМС = 99 : 1) растворяли в 1,67 мл ДМСО, затем добавляли 0,52 мл (29 ммоль) дистиллированной воды и перемешивали, пока раствор не станет прозрачным; образование геля происходило в течение 5–10 мин.

Гели другого состава получали аналогичным способом, варьируя мольное соотношение АПТМС и ТМОС; количество других реагентов оставалось

постоянным. Полученные гели выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре.

Аналог геля **A10 %**, полученный с использованием изопропанола, далее обозначается как **A10 % ИПС**.

Для получения геля, модифицированного метилперфторнонаноатом (МФП), образец **A10 %** и раствор 0,192 г (0,4 ммоль) метилперфторнонаноата в 10 мл метанола (мольное отношение МФП: АПТМС = 1,2 : 1) выдерживали в стальном автоклаве при 60 °С в течение 6 ч.

Для получения геля, модифицированного метиловым эфиром L-фенилаланина (L-ФА) 0,014 г (0,61 ммоль) натрия растворили в 3 мл метанола в колбе с обратным холодильником, добавили 0,13 г (0,61 ммоль) гидрохлорида метилового эфира L-фенилаланина и перемешивали в течение 1 ч. Полученный раствор отфильтровывали, помещали в стальной автоклав с образцом **A10 %** (мольное соотношение L-ФА: АПТМС = 1,2 : 1) и выдерживали при 60 °С в течение 6 ч.

Для получения гелей, содержащих комплексы Cu^{+2} и Pd^{+2} (мольные отношения $\text{Cu} : \text{АПТМС} = 1 : 4$ и $\text{Pd} : \text{АПТМС} = 1 : 2$ соответственно), образцы геля **A10 %** погружали на 24 ч в растворы, содержащие, соответственно, 0,1 г (0,37 ммоль) пивалата меди или 0,2 г (0,76 ммоль) тетрахлорпалладата лития в метаноле.

Все полученные гели затем промывали изопропанолом один раз в день в течение пяти суток.

Сверхкритическая сушка

Сверхкритическую сушку гелей в CO_2 проводили на установке, состоящей из насоса Supercritical 24 (Scientific systems Inc., США), стального реактора объемом 50 мл и регулятора давления (GO Regulator Inc., США). Образцы аэрогелей промывали жидким CO_2 в течение 1,5 ч при 20 °С и 15 МПа, затем температуру в реакторе повышали до 55 °С и промывали СК- CO_2 (при 15 МПа) в течение 2,5 ч. После этого давление в нагретом автоклаве постепенно (~1 ч) снижали до атмосферного; автоклав охлаждали до температуры окружающей среды и открывали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворитель может оказывать влияние на структуру АГ как на стадии получения геля, так и на стадии сверхкритической сушки [28, 29]. Для определения влияния растворителя на стадии получения геля на свойства АГ мы сравнили образцы, полученные с использованием стандартного растворителя — изопропанола и диметилсульфоксида, ранее не применявшегося для согелирования ТМОС с АПТМС. Формально процесс гидролиза реакционной смеси ТМОС и АПТМС с последующей сверхкритической сушкой может быть описан схемой 1.

Образец **A10 % ИПС**, полученный с использованием изопропанола, представлял собой типичный аэрогель на основе АПТМС — мутный, белого цвета (рис. 1, цв. вкладка). Гели и аэрогели, полученные с использованием ДМСО, имеют значительно более высокую прозрачность.

На рис. 2 (см. цв. вкладку) представлены спектры светопропускания аэрогелей. Видно, что линейной зависимости степени прозрачности от концентрации

Вкладка к статье Н.А. Сипягиной, И.О. Гожилова, Н.Е. Власенко, Г.П. Копицы, С.А. Лермонтова «Синтез прозрачных amino-модифицированных SiO₂-аэрогелей и их производных»

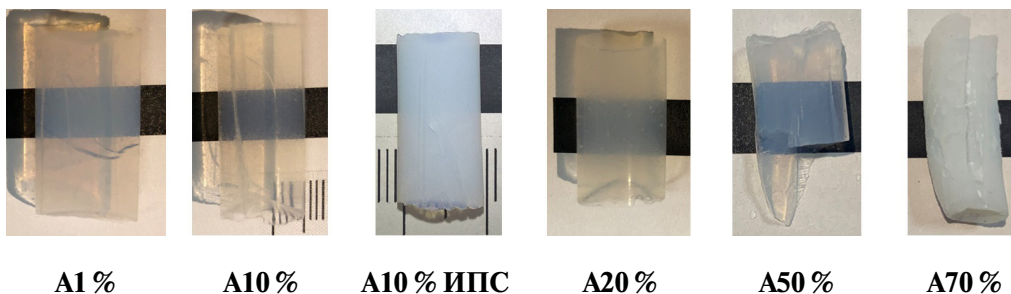


Рис. 1. Внешний вид аэрогелей, полученных с использованием ДМСО и изопропанола в качестве растворителей на стадии получения геля

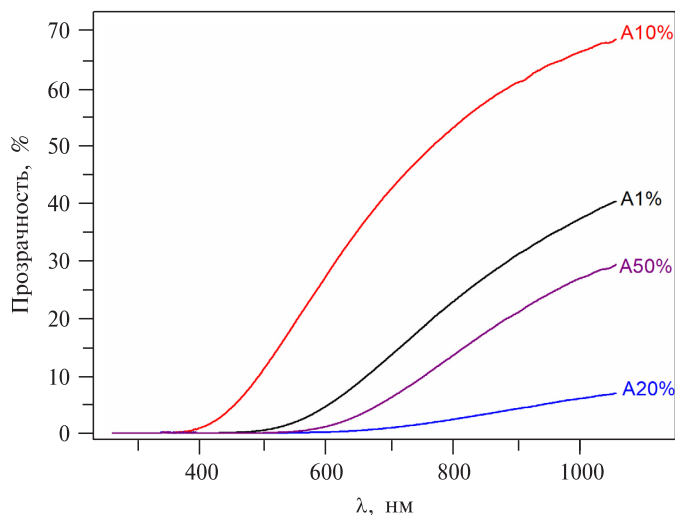


Рис. 2. Спектры светопропускания аэрогелей, полученных с использованием ДМСО в качестве растворителя для приготовления геля

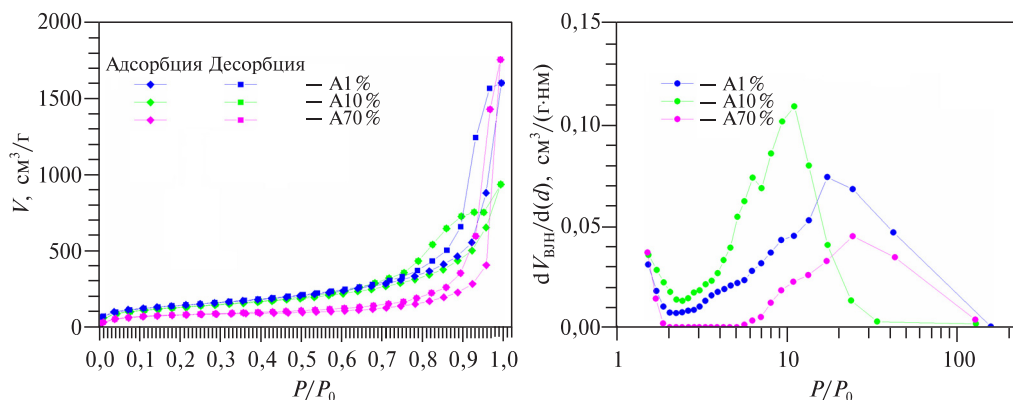


Рис. 3. Изотермы адсорбции—десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) для образцов аэрогеля, полученных с использованием ДМСО в качестве растворителя

Вкладка к статье Н.А. Сипягиной, И.О. Гожикова, Н.Е. Власенко, Г.П. Копицы, С.А. Лермонтова «Синтез прозрачных амино-модифицированных SiO₂-аэрогелей и их производных»

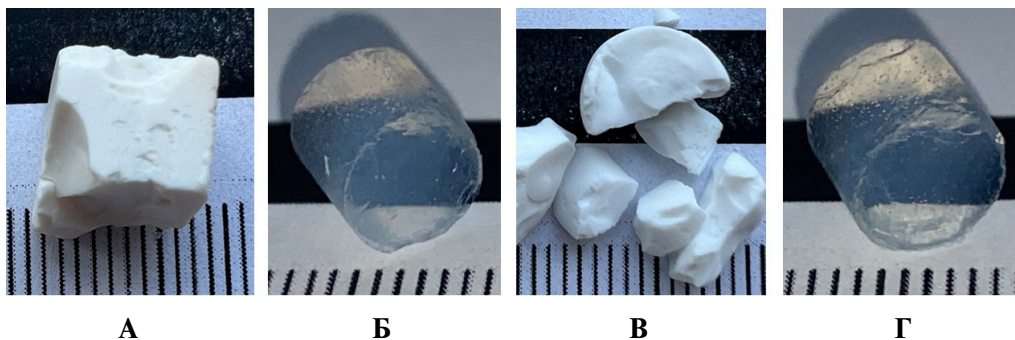


Рис. 4. Аминоаэрогели, модифицированные $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{COOCH}_3$ (А, Б) и метиловым эфиром L-фенилаланина (В, Г), с использованием изопропанола (А, В) и ДМСО (Б, Г) в качестве растворителей для получения геля

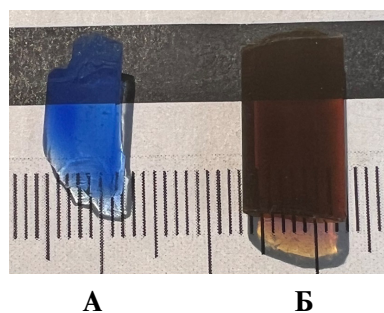


Рис. 5. Аминоаэрогели, содержащие комплексы меди (А) и палладия (Б)

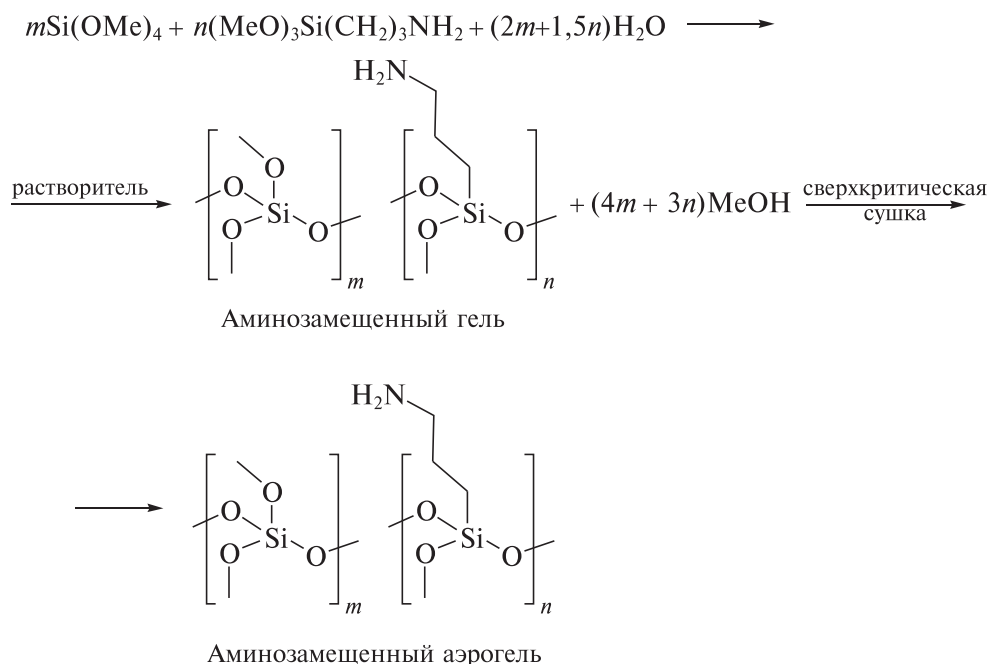


Схема 1. Синтез амино-модифицированных SiO_2 аэрогелей

АПТМС не наблюдается. Аэрогель **A10 %** демонстрирует наибольшее оптическое пропускание (более 60 %) в области 600—900 нм.

Некоторые текстурные характеристики полученных аэрогелей представлены в таблице. Удельная площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) слабо зависит от концентрации АПТМС в аэрогелях **A1 %**—**A50 %**; у **A70 %** величина $S_{\text{уд}}$ существенно снижается. Также стоит отметить, что $S_{\text{уд}}$ образца **A10 %ИПС**, полученного в изопропанол, значительно ниже, чем у **A10 %**, синтезированного в ДМСО. Согласно полученным данным, увеличение количества АПТМС приводит сначала к значительному снижению удельного объема пор с 2,46 (**A1 %**) до 1,44 $\text{см}^3/\text{г}$ (**A10 %**), а затем к его увеличению до 2,7 $\text{см}^3/\text{г}$ (**A70 %**) соответственно.

Изотермы адсорбции—десорбции азота для образцов **A1 %**, **A10 %** и **A70 %** представлены на рис. 3а (см. цв. вкладку). Изотермы характеризуются ярко

Таблица

Текстурные характеристики аэрогелей

Параметр	Образец					
	A1 %	A10 %	A10%ИПС	A20 %	A50 %	A70 %
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	520 ± 40	530 ± 40	290 ± 20	600 ± 50	570 ± 50	360 ± 30
$V_{\text{P}/\text{P}_0} \cong 0,995, \text{см}^3/\text{г}$	2,46	1,44	—	—	-	2,70
$d_p, \text{нм}^*$	17,1	11	—	—	—	24,1

* определены по модели БДХ для десорбционной ветви петли гистерезиса.

выраженным гистерезисом, обусловленным капиллярной конденсацией, и относятся к IV типу по классификации ИЮПАК. Форма петель гистерезиса для всех образцов соответствует классическому типу **H2(b)**, что свидетельствует о наличии бутылкообразных мезопор с достаточно широким распределением по размеру горлышек.

Математическая обработка изотерм адсорбции-десорбции азота с использованием модели БДХ позволила получить распределения по размерам $d(V)/d(d)$ пор, представленные на рис. 3б (цв. вкладка). Как видно из рисунка, все аэрогели характеризуются широким левоасимметричным распределением с максимумами $d_p \approx 17, 11$ и 24 нм для образцов **A1 %**, **A10 %** и **A70 %**, соответственно. Присутствие значительного количества микропор с $d \leq 2$ нм наблюдается для всех аэрогелей.

Принято считать, что степень прозрачности/непрозрачности АГ определяется рэлеевским (упругим) рассеянием света на частицах, размер которых существенно меньше длины рассеиваемого света. Это условие строго выполняется для АГ, средний размер частиц которых (2–10 нм) в сотни раз меньше длин волн видимого света (400–700 нм). В то же время известно, что интенсивность рассеяния зависит как от длины волны падающего света (более короткие волны рассеиваются сильнее), так и от наличия неоднородностей в частицах материала (неправильная форма, градиент плотности и/или показателя преломления и т.д.). В литературе фактически отсутствует информация о причинах того, что АГ одного состава (например, SiO_2 , TiO_2 [22, 30]) с похожими текстурными характеристиками (размер частиц и размер пор), но полученные гелированием в разных растворителях, обладают существенно отличающейся прозрачностью. Обычно просто констатируется факт влияния растворителя на прозрачность. Нам удалось найти в литературе несколько примеров того, что ДМСО действительно повышает прозрачность аэрогелей на основе SiO_2 [22, 31], но без объяснения этого феномена. Мы считаем, что столь значительное влияние ДМСО объясняется его уже упомянутой способностью образовывать прочные водородные связи, в том числе с водой, что может привести к уменьшению ее эффективной концентрации и, как следствие, к понижению скорости гидролиза алкоксисиланов, более медленному зародышеобразованию и формированию частиц более правильной формы, менее разветвленной структуры и менее склонных к агрегации [32]. Косвенным доказательством этого служит то, что время гелирования **A10 %** в ДМСО составляет 5–10 мин, в то время как в изопропанолe гель образуется через 10–20 с после смешивания реагентов. Донорное число (DN) диметилсульфоксида (29,8) очень высоко, намного выше, чем у воды (18), а количество молей ДМСО 24 ммоль и воды 28 ммоль в стандартном опыте примерно равно, что, по нашему мнению, приводит к образованию сольватного комплекса строения $\text{Me}_2\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}$, который и снижает эффективную концентрацию воды, замедляя гидролиз, что и приводит к формированию частиц более правильной формы и с меньшим количеством дефектов.

Дальнейшее модифицирование синтезированных в ДМСО прозрачных АГ, содержащих фрагменты АПТМС, проводили ацилированием активных NH_2 -групп аминопропильного заместителя метиловыми эфирами перфторнонановой кислоты ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOCH}_3$) и L-фенилаланина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOCH}_3$) с получением амидных АГ. Выбор именно этих сложных эфиров обусловлен тем, что, как было показано ранее, аэрогели, синтезированные в изопропанолe и содержащие остаток перфторнонановой кислоты, обладают супергидро-

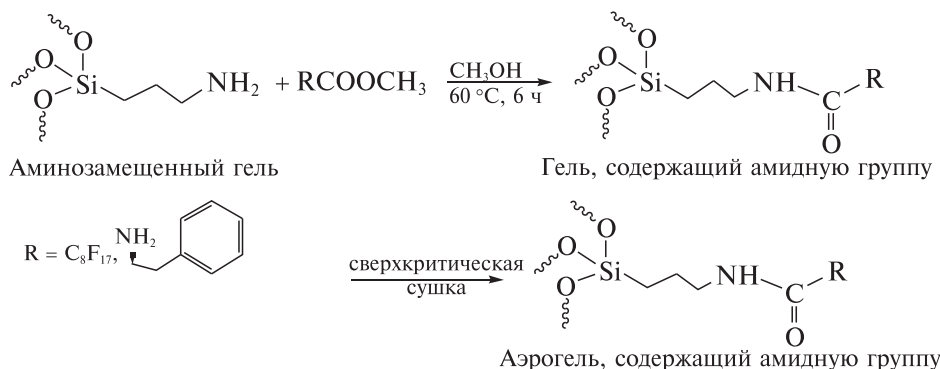


Схема 2. Синтез амидных аэрогелей ацилированием метиловыми эфирами $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{COOCH}_3$ и L-фенилаланина

фобными свойствами (угол смачивания выше 150°) и могут использоваться в качестве сорбентов или для создания супергидрофобных покрытий [33]. Аналогичные аэрогели, содержащие остаток L-фенилаланина, могут эффективно катализировать процессы гидрирования $\text{C}=\text{C}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -связей [34, 35]. Как видно по фотографиям, приведенным на рис. 4, амидные аэрогели, полученные с использованием изопропанола, являются непрозрачными.

Для ацилирования был выбран наиболее прозрачный образец **A10 %**.

Амидные АГ, полученные по схеме 2, также оказались прозрачными (рис. 4, цв. вкладка).

По данным ИК-спектроскопии, образцы, модифицированные метиловым эфиром перфторнонановой кислоты и L-фенилаланина, содержали характерные полосы амида 1/амида 2 $1684/1541\text{ см}^{-1}$ и $1636/1537\text{ см}^{-1}$ соответственно. По данным РСМА, аэрогель, модифицированный метиловым эфиром перфторнонановой кислоты, имел атомное соотношение F/Si 1,6 при теоретическом значении 1,7.

Некоторые переходные металлы в аэрогелях проявляют каталитическую активность [36]. Возможность получения прозрачных аэрогелей, содержащих комплексы металлов с аминокпропильным фрагментом в качестве лиганда, показана на примере введения ионов меди и палладия пропиткой образца **A10 %** растворами пивалата меди или тетрахлорпалладата лития в метаноле. Полученные после сверхкритической сушки аэрогели представляли собой прозрачные, ярко окрашенные монолиты (рис. 5 на цв. вкладке).

Таким образом, продемонстрирована возможность получения высокопрозрачных аминокмодифицированных аэрогелей SiO_2 с использованием ДМСО вместо изопропанола в качестве растворителя для получения геля. Были определены основные текстурные и оптические характеристики аэрогелей. Показано, что ДМСО способствует образованию прозрачных аэрогелей, содержащих комплексы переходных металлов на примере палладия и меди. Модифицирование NH_2 -групп остатками перфторнонановой кислоты и L-фенилаланина приводит к получению прозрачных материалов, которые могут использоваться в качестве хиральных катализаторов и супергидрофобных покрытий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-73-01137).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. No 11. P. 4243. DOI: 10.1021/cr0101306
2. *Hüsing N., Schubert U.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. Vol. 37. No 1–2. P. 22. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I
3. *Shaari N., Kamarudin S.K.* // Int. J. Energy. Res. 2019. Vol. 43. No 7. P. 2447. DOI: 10.1002/er.4423
4. *Aerogels Handbook*. Ed. M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel. Springer, London, 2011
5. *Yoldas B.E., Annen M.J., Bostaph J.* // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. No 8. P. 2475. DOI: 10.1021/cm9903428
6. *Fricke J., Lu X., Wang P., Buttner D., Heinemann U.* // Int. J. Heat. Mass. Transf. 1992. Vol. 35. No 9. P. 2305. DOI: 10.1016/0017-9310(92)90073-2
7. *Hrubesh L.W.* // J. Non. Cryst. Solids. 1998. Vol. 225. P. 335. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00135-5
8. *Aristov Y.I., Restuccia G., Tokarev M.M., Cacciola G.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. Vol. 69. P. 345. DOI: 10.1023/A:1005616420331
9. *Ghasemi A.H., Naeimi H.* // New. J. Chem. 2020. Vol. 44. No 13. P. 5056. DOI: 10.1039/d0nj00345j
10. *Arfaoui J., Ghorbel A., Petitto C., Delahay G.* // Appl. Catal. B Environ. 2018. Vol. 224. P. 264. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.10.059
11. *Murphy E.F., Schmid L., Burgi T., Maciejewski M., Baiker A., Gunther D., Schneider M.* // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 1296. DOI: 10.1021/cm001187w
12. *Martinez S., Moreno-Manas M., Vallribera A., Schubert U., Roig A., Molins E.* // New J. Chem. 2006. Vol. 30. No 7. P. 1093. DOI: 10.1039/b604544h
13. *Murphy E.F., Baiker A.* // J. Mol. Catal. A Chem. 2002. Vol. 179. No 1–2. P. 233. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00342-9
14. *Wormeyer K., Alnaief M., Smirnova I.* // Adsorption. 2012. Vol. 18. P. 163. DOI: 10.1007/s10450-012-9390-6
15. *Nguyen B.N., Meador M.A.B., Medoro A., Arendt V., Randall J., McCorkle L., Shonkwiler B.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. Vol. 2. No 5. P. 1430. DOI: 10.1021/am100081a
16. *Meador M.A.B., Weber A.S., Hindi A., Naumenko M., McCorkle L., Quade D., Vivod S.L., Gould G.L., White S., Deshpande K.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. Vol. 1. No 4. P. 894. DOI: 10.1021/am900014z
17. *Parvathy Rao A., Venkateswara Rao A., Pajonk G.M., Shewale P.M.* // J. Mater. Sci., 2007. Vol. 42. P. 8418. DOI: 10.1007/s10853-007-1788-2
18. *Lee S., Cha Y.C., Hwang H.J., Moon J-W., Han I.S.* // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. No 14–15. P. 3130. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.010
19. *Omranspour H., Motahari S.* // J. Non. Cryst. Solids. 2013. Vol. 379. P. 7. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.07.025
20. *Rao A.V., Kulkarni M.M.* // Mater. Chem. Phys., 2003. Vol. 77. No 3. P. 819. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00207-9
21. *He F., Chao S., Gao Y., He X., Li M.* // Mater. Lett. 2014. Vol. 137. P. 167. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.08.127
22. *Fomina I.G., Gozhikova I.O., Sipyagina N.A., Straumal E.S., Kopitsa G.P., Mazilkin A.A., Eliseev A.A., Efimov N.N., Zavorotny Y.S., Shvidchenko A.V., Vul' A.Y., Eremenko I.L., Lermontov S.A.* // ChemNanoMat. 2024. Vol. 10. No 11. P. e202400172. DOI: 10.1002/cnma.202400172
23. *Calligaris M.* // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol. 248. No 3–4. P. 351. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005
24. *James B.R., Morris R.H., Einsten F.W.B., Willis A.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. No 1. P. 31. DOI: 10.1039/c39800000031
25. *Olah G.A., Donovan D.J., Lin H.C., Mayr H., Andreozzi P., Klopman G.* // J. Org. Chem., 1978. Vol. 43. No 11. P. 2268. DOI: 10.1021/jo00405a037
26. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Kolmakova A., Sipyagina N.A., Baranchikov A.E., Kaplan M.A., Baikin A.S., Kolmakov A.G., Kopitsa G.P., Ivanova O.S., Gorshkova Y.E., Ivanov V.K.* // J. Porous Mater. 2023. Vol. 30. No 2. P. 589. DOI: 10.1007/s10934-022-01365-4
27. *Il'ina E.G., Troyanov S.I., Dunaeva K.M.* // Koord. Khim. 1992. Vol. 18. P. 882.
28. *Yoda S., Ohshima S.* // J. Non. Cryst. Solids. 1999. T. 248. Вып. 2–3. С. 224. DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00250-1

29. Deshpande R., Hua D-W., Smith D.M., Brinker C.J. // J. Non. Cryst. Solids. 1992. Vol. 144. P. 32. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80380-1
 30. Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A., Baranchikov A.E., Straumal B.B., Ivanov V.K. // Mater. Lett. 2018. Vol. 215. P. 19. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.031
 31. Kanamori K., Ueoka R., Kakegawa T., Shimizu T., Nakanishi K. // J. Sol-Gel Sci. Tech., 2019. Vol. 89. No 1. P. 166. DOI: 10.1007/s10971-018-4804-x
 32. Heiligtag F.J. // PhD Thesis, ETH ZURICH: Zurich, 2014.
 33. Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N., Yarkov A.V., Vasil'ev S.G., Simonenko N.P., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. No 84. P. 80776. DOI: 10.1039/C6RA15444A
 34. Сипягина Н.А. // Дис. ... канд. хим. наук, ИФАВ РАН: Черноголовка, 2019.
 35. Sipyagina N.A., Vlasenko N.E., Malkova A.N., Kopitsa G.P., Gorshkova Y.E., Kottsov S.Y., Lermontov S.A. // Molecules. 2024. Vol. 29. No 8. P. 1868. DOI: 10.3390/molecules29081868
 36. Sipyagina N.A., Malkova A.N., Straumal E.A., Yurkova L.L., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Lermontov S.A. // J. Porous Mater. 2023. Vol. 30. P. 449. DOI: 10.1007/s10934-022-01357-4
-
-

SYNTHESIS OF TRANSPARENT AMINO-MODIFIED SiO₂ AEROGELS AND THEIR DERIVATIVES

N.A. Sipyagina — Institute of Physiologically Active Compounds at Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia. ORCID 0000-0002-4181-6909. E-mail: sipyagina.nataliya@gmail.com (*for correspondence*)

I.O. Gozhikova — Institute of Physiologically Active Compounds at Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia. ORCID: 0000-0001-6508-5920. E-mail: innagozhik@gmail.com

N.E. Vlasenko — Institute of Physiologically Active Compounds at Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia. ORCID: 0009-0007-5480-3051. E-mail: gmxten@yandex.ru

G.P. Kopitsa — Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of NRC KI, Gatchina, Russia, Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of NRC KI; Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, St. Petersburg, Russia. ORCID: 0000-0002-0525-2480. E-mail: kopitsa@lns.pnpi.spb.ru

S.A. Lermontov — Institute of Physiologically Active Compounds at Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia. ORCID: 0000-0002-4477-1793. E-mail: lermontov52@yandex.ru

Dimethyl sulfoxide (DMSO) is proposed as a solvent at the gelation stage during the synthesis of transparent aerogels based on tetramethyl orthosilicate and 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS). The transparency of the aerogels varied depending on the content of the aminopropyl fragment. The textural characteristics of the aerogels were studied. It was shown that the use of DMSO instead of isopropanol, a standard solvent for the synthesis of gels, allows one to significantly increase the specific surface area of the aerogels. Using DMSO as a solvent, transparent aerogels based on APTMS and modified with fragments of perfluorononanoic acid and L-phenylalanine were obtained. The possibility of obtaining transparent aerogels containing amino complexes of transition metals, namely copper and palladium, was demonstrated.

Key words: aerogels, silica, dimethyl sulfoxide, transparency, modification.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation (Project no. 23-73-01137).

REFERENCES

1. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. No 11. P. 4243. DOI: 10.1021/cr0101306
2. *Hüsing N., Schubert U.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. Vol. 37. No 1—2. P. 22. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I
3. *Shaari N., Kamarudin S.K.* // Int. J. Energy. Res. 2019. Vol. 43. No 7. P. 2447. DOI: 10.1002/er.4423
4. *Aerogels Handbook.* Ed. M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel. Springer, London, 2011.
5. *Yoldas B.E., Annen M.J., Bostaph J.* // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. No 8. P. 2475. DOI:10.1021/cm9903428
6. *Fricke J., Lu X., Wang P., Buttner D., Heinemann U.* // Int. J. Heat. Mass. Transf. 1992. Vol. 35. No 9. P. 2305. DOI: 10.1016/0017-9310(92)90073-2
7. *Hrubesh L.W.* // J. Non. Cryst. Solids. 1998. Vol. 225. P. 335. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00135-5
8. *Aristov Y.I., Restuccia G., Tokarev M.M., Cacciola G.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. Vol. 69. P. 345. DOI: 10.1023/A:1005616420331
9. *Ghasemi A.H., Naeimi H.* // New. J. Chem. 2020. Vol. 44. No 13. P. 5056. DOI: 10.1039/d0nj00345j
10. *Arfaoui J., Ghorbel A., Petitto C., Delahay G.* // Appl. Catal. B Environ. 2018. Vol. 224. P. 264. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.10.059
11. *Murphy E.F., Schmid L., Burgi T., Maciejewski M., Baiker A., Gunther D., Schneider M.* // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 1296. DOI: 10.1021/cm001187w
12. *Martinez S., Moreno-Manas M., Vallribera A., Schubert U., Roig A., Molins E.* // New J. Chem. 2006. Vol. 30. No 7. P. 1093. DOI: 10.1039/b604544h
13. *Murphy E.F., Baiker A.* // J. Mol. Catal. A Chem. 2002. Vol. 179. No 1—2. P. 233. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00342-9
14. *Wormeyer K., Alnaief M., Smirnova I.* // Adsorption. 2012. Vol. 18. P. 163. DOI: 10.1007/s10450-012-9390-6
15. *Nguyen B.N., Meador M.A.B., Medoro A., Arendt V., Randall J., McCorkle L., Shonkwiler B.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. Vol. 2. No 5. P. 1430. DOI: 10.1021/am100081a
16. *Meador M.A.B., Weber A.S., Hindi A., Naumenko M., McCorkle L., Quade D., Vivod S.L., Gould G.L., White S., Deshpande K.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. Vol. 1. No 4. P. 894. DOI: 10.1021/am900014z
17. *Parvathy Rao A., Venkateswara Rao A., Pajonk G.M., Shewale P.M.* // J. Mater. Sci., 2007. Vol. 42. P. 8418. DOI: 10.1007/s10853-007-1788-2
18. *Lee S., Cha Y.C., Hwang H.J., Moon J.-W., Han I.S.* // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. No 14—15. P. 3130. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.010
19. *Omranspour H., Motahari S.* // J. Non. Cryst. Solids. 2013. Vol. 379. P. 7. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2013.07.025
20. *Rao A.V., Kulkarni M.M.* // Mater. Chem. Phys., 2003. Vol. 77. No 3. P. 819. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00207-9
21. *He F., Chao S., Gao Y., He X., Li M.* // Mater. Lett. 2014. Vol. 137. P. 167. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.08.127
22. *Fomina I.G., Gozhikova I.O., Sipyagina N.A., Straumal E.S., Kopitsa G.P., Mazilkin A.A., Elisev A.A., Efimov N.N., Zavorotny Y.S., Shvidchenko A.V., Vul' A.Y., Eremenko I.L., Lermontov S.A.* // ChemNanoMat. 2024. Vol. 10. No 11. P. e202400172. DOI: 10.1002/cnma.202400172
23. *Calligaris M.* // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol. 248. No 3—4. P. 351. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005
24. *James B.R., Morris R.H., Einsten F.W.B., Willis A.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. No 1. P. 31. DOI: 10.1039/c39800000031
25. *Olah G.A., Donovan D.J., Lin H.C., Mayr H., Andreozzi P., Klopman G.* // J. Org. Chem., 1978. Vol. 43. No 11. P. 2268. DOI: 10.1021/jo00405a037

26. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Kolmakova A., Sipyagina N.A., Baranchikov A.E., Kaplan M.A., Baikin A.S., Kolmakov A.G., Kopitsa G.P., Ivanova O.S., Gorshkova Y.E., Ivanov V.K.* // *J. Porous Mater.* 2023. Vol. 30. No 2. P. 589. DOI: 10.1007/s10934-022-01365-4
 27. *Il'ina E.G., Troyanov S.I., Dunaeva K.M.* // *Koord. Khim.* 1992. Vol. 18. P. 882.
 28. *Yoda S., Ohshima S.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1999. Vol. 248. No 2—3 P. 224. DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00250-1
 29. *Deshpande R., Hua D-W., Smith D.M., Brinker C.J.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1992. Vol. 144. P. 32. DOI: 1016/S0022-3093(05)80380-1
 30. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A., Baranchikov A.E., Straumal B.B., Ivanov V.K.* // *Mater. Lett.* 2018. Vol. 215. P. 19. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.031
 31. *Kanamori K., Ueoka R., Kakegawa T., Shimizu T., Nakanishi K.* // *J.Sol-Gel Sci. Tech.*, 2019. Vol. 89. No 1. P. 166. DOI: 10.1007/s10971-018-4804-x
 32. *Heiligtag F.J.* // PhD Thesis, ETH ZURICH: Zurich, 2014
 33. *Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N., Yarkov A.V., Vasil'ev S.G., Simonenko N.P., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. No 84. P. 80776. DOI: 10.1039/C6RA15444A
 34. *Sipyagina N.A.* // PhD Thesis, IPAC RAS: Chernogolovka, 2019.
 35. *Sipyagina N.A., Vlasenko N.E., Malkova A.N., Kopitsa G.P., Gorshkova Y.E., Kottsov S.Y., Lermontov S.A.* // *Molecules.* 2024. Vol. 29. No 8. P. 1868. DOI: 10.3390/molecules29081868
 36. *Sipyagina N.A., Malkova A.N., Straumal E.A., Yurkova L.L., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Lermontov S.A.* // *J. Porous Mater.* 2023. Vol. 30. P. 449. DOI: 10.1007/s10934-022-01357-4
-
-