

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ

Леменовский Д.А.¹, Панова Л.В.¹, Афанасов М.И.¹, Крутько Д.П.¹, Попков М.А.²,

Бруслова М.М.¹, Бурлуцкий Р.О.¹, Коэль М.³, Балобаев Ю.³

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

³ Таллинский технический университет, Таллин, Эстония

E-mail: dali@org.chem.msu.ru

Аэрогель представляет собой наноструктурный высокопористый материал, обладающий чрезвычайно низкой плотностью и высокой удельной поверхностью. В последние годы аэрогели привлекают все большее внимание благодаря своим исключительным свойствам и их существующему и потенциальному применению в самых разных научно-технологических областях [1,2,3].

Данная работа является развитием наших исследований [4] и представляет оригинальный, новый, надежный подход, позволяющий встраивать непосредственно в полимерную структуру классических резорцин-формальдегидных аэрогелей металлоорганические фрагменты. Составляющие метода успешно отработаны нами на примере встраивания в резорцин-формальдегидный полимер ферроценильных производных $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$. Реакционная способность этих соединений подобрана нами таким образом, что позволяет им конкурентно-способно и беспрепятственно участвовать в основном резорцин-формальдегидном поликонденсационном процессе. Введение металлоорганического фрагмента непосредственно в структуру материала на этапе формирования аэрогеля позволит в будущем использовать данные материалы в качестве катализаторов, в которых нужный каталитический центр надежно фиксирован в полимере и защищен от вымывания.

Выбор в качестве тестового металлоорганического соединения ферроцена оправдан, прежде всего, его высочайшей химической устойчивостью, электрохимической активностью и способностью переключаться между двумя состояниями окисления, каждая из которых стабильна [5,6,7], а также доступностью широкого спектра его функциональных производных, что позволяет уверенно планировать, а затем реализовывать встраивание ферроценовых фрагментов практически в любой полимер.

В новом методе на стадии гелеобразования в качестве растворителя впервые был использован диоксан. Это решающим образом способствовало облегчению введения

большого количества металлоорганических фрагментов в полимерную цепь. Кроме того, использование диоксана серьезно упростило и ускорило процедуру превращения геля в аэрогель в среде СКФ-СО₂. Мы уверены, что переход на использование диоксана в подобных процессах имеет очень большие перспективы.

Образцы аэрогелей подробно охарактеризованы физико-химическими методами: методом сканирующей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота. Максимальное содержание железа в наших аэрогелях составило 11,0 % по массе, что в пересчете на ферроценовые фрагменты соответствует 36,3%. Все полученные образцы аэрогелей, несмотря на присутствие в них различных количеств производных ферроцена, морфологически схожи с исходным классическим аэрогелем, имеют низкую плотность и высокую пористость. Анализ пористости по адсорбции азота привел к выводу, что все образцы аэрогелей можно охарактеризовать как мезопористые. Методом мессбауэровской спектроскопии было установлено, что все железо, присутствует исключительно в форме сэндвичевой структуры, при этом как в форме ферроцена (Fe²⁺), так и ферроцения (Fe³⁺). Обратимый переход ферроцен-ферроцений подробно исследован в литературе, возможность такого перехода в структуре аэрогеля изучается нашей группой.

В заключение мы хотим выразить оптимизм по поводу использования данного подхода для синтеза композитных резорцин-формальдегидных аэрогелей с включением в них других очень разных металлокомплексов.

Литература

1. Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Shen, J. A. Materials 2013, 6, 941–968.
2. Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. Adv. Mater. 2003, 15, 101–114.
3. Smirnova I., Gurikov P. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2017, 8, 307–334.
4. Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu H. , Wang L. , Danilson M., Koel M. Polimers. 2020, 12, 1582-1594.
5. Hudson, R.D.A. J. Organomet. Chem. 2001, 637–639, 47–69.
6. Gallei, M.; Rettiger, C. Recent. Chem. Eur. J. 2018, 24, 10006–10021.
7. Evans, D.H. Chem. Rev. 2008, 108, 2113–2144.

FERROCENE RESORCINOL-FORMALDEHYDE AEROGELS

Dmitry A. Lemenovskiy¹, Ludmila V. Panova¹, Mikhail I. Afanasov¹, Dmitry P. Krut'ko¹,
Matvey A. Popkov², Maria M. Brusova¹, Roman O. Burlutskiy¹, M. Koel³, Yu. Balobaev³

¹ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

² *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia*

³ *Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia*

E-mail: dali@org.chem.msu.ru

Aerogel is a nanostructured highly porous material with extremely low density and large specific surface area. In recent years, aerogels have attracted increasing attention due to their exceptional properties and their existing and potential applications in various scientific and technological fields [1,2,3].

This work is a development of our research [4] and represents an original, new, reliable approach that allows organometallic fragments to be embedded directly into the polymer structure of classical resorcinol-formaldehyde aerogels. We have successfully worked out the components of the method using the example of embedding of ferrocenyl derivatives $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ into a resorcinol-formaldehyde polymer. The reactivity of these compounds was selected by us in such a way that allows them to competitively and freely participate in the main resorcinol-formaldehyde polycondensation process. The insertion of an organometallic fragment directly into the structure of the material at the stage of aerogel formation will make it possible in the future to use these materials as catalysts in which the desired catalytic center is reliably fixed in the polymer and protected from washing out.

The choice of ferrocene as a test organometallic compound is justified, first of all, by its highest chemical stability, electrochemical activity, and the ability to switch between two oxidation states, each of which is stable [5, 6, 7], as well as the availability of a wide range of its functional derivatives, which allows to confidently plan and then implement the insertion of ferrocene fragments practically into any polymer.

In the new method, dioxane was used as a solvent for the first time at the gelation stage. This decisively contributed to facilitating the insertion of a large number of organometallic fragments into the polymer chain. In addition, the use of dioxane greatly simplified and accelerated the procedure for the transformation of the gel into an aerogel in the SCF-CO₂ fluids. We are confident that the transition to the use of dioxane in such processes has very good prospects.

Aerogel samples were characterized in detail by physicochemical methods: scanning electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, and low-temperature nitrogen adsorption. The

maximum iron content in our aerogels was 11.0% by weight, which corresponds to 36.3% in terms of ferrocene fragments. All obtained samples of aerogels, despite the presence in them of various amounts of ferrocene derivatives, are morphologically similar to the original classical aerogel, have low density and high porosity. An analysis of porosity by nitrogen adsorption led to the conclusion that all aerogel samples can be characterized as mesoporous. It was established by Mössbauer spectroscopy that all iron is present exclusively in the form of a sandwich structure, both in the form of ferrocene (Fe^{2+}) and ferrocenium (Fe^{3+}). The reversible ferrocene-ferrocenium transition has been studied in detail in the literature; the possibility of such a transition in the aerogel structure is being studied by our group.

In conclusion, we would like to express optimism about the use of this approach for the synthesis of composite resorcinol-formaldehyde aerogels with the insertion of other different metal complexes.

Literature

1. Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Shen, J. A. *Materials* 2013, 6, 941–968.
2. Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. *Adv. Mater.* 2003, 15, 101–114.
3. Smirnova I., Gurikov P. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017, 8, 307–334.
4. Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu H. , Wang L. , Danilson M., Koel M. *Polimers.* 2020, 12, 1582-1594.
5. Hudson, R.D.A. *J. Organomet. Chem.* 2001, 637–639, 47–69.
6. Gallei, M.; Rettiger, C. *Recent. Chem. Eur. J.* 2018, 24, 10006–10021.
7. Evans, D.H. *Chem. Rev.* 2008, 108, 2113–2144.