

На правах рукописи



Сипягина Наталья Александровна

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЭРОГЕЛЕЙ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Аэрогели – это твердые мезопористые материалы, обладающие такими уникальными характеристиками, как высокая удельная площадь поверхности, высокая пористость, низкая плотность и низкая теплопроводность. Разработка методов модификации поверхности аэрогелей является актуальной задачей, особенно в том случае, если ковалентно связанный заместитель можно дополнительно видоизменять. Использование 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) в качестве прекурсора для получения аэрогелей позволяет модифицировать поверхность аэрогелей путем преобразования активной аминогруппы (ацилирование, алкилирование и др.). В таком случае можно получать аэрогели с необходимыми свойствами, такими как гидрофобность, прозрачность и/или оптическая активность.

Одной из ключевых стадий получения аэрогелей является сверхкритическая сушка (СКС, SCD – supercritical drying), во время которой растворитель удаляется в форме сверхкритического флюида, не нарушая структуру геля. Свойства аэрогелей могут существенно меняться в зависимости от используемого сверхкритического флюида. По этой причине исследование влияния СК растворителя на свойства аэрогелей также является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Совокупность уникальных характеристик аэрогелей способствует широкому интересу со стороны исследователей, как в рамках фундаментальной науки, так и с точки зрения дальнейшего практического использования. В настоящий момент в литературе практически отсутствуют данные по изучению влияния сверхкритического растворителя на свойства получаемых аэрогелей, хотя химическая природа и физические характеристики растворителя могут оказывать значительное влияние на свойства аэрогелей. Полученные в данной работе результаты показывают возможность варьирования свойств

аэрогелей, а также использования аэрогелей в качестве эффективных гетерогенных катализаторов.

Цели и задачи. Цель диссертационной работы заключалась в синтезе аэрогелей на основе АПТМС, аминогруппа которых модифицирована различными органическими заместителями путем ацилирования или алкилирования, и изучении влияния сверхкритического растворителя на свойства полученных аэрогелей, а также в получении гетерогенных катализаторов для их использования в модельных органических реакциях.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработка методов использования 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) для получения новых аэрогелей путем функционализации аминогруппы.

2. Синтез мономеров, содержащих фторированные группы, оптически активные группы или фрагменты, обладающие комплексообразующей способностью, путем ацилирования или алкилирования аминогруппы АПТМС.

3. Синтез аэрогелей на основе АПТМС, модифицированных различными органическими заместителями, путем сверхкритической сушки в растворителях различной химической природы.

4. Изучение физико-химических характеристик полученных аэрогелей. Определение влияния сверхкритического растворителя на свойства аэрогелей.

5. Синтез катализаторов на основе аэрогелей, содержащих комплексы переходных металлов, и их использование в органическом синтезе.

Научная новизна.

- Было показано, что размер фторированного заместителя при атоме кремния существенным образом влияет на свойства получаемых аэрогелей на основе АПТМС, таких как прозрачность, удельная площадь поверхности и гидрофобность.

- Получены аэрогели с новым гибридным органо-неорганическим каркасом на основе АПТМС при применении в качестве ацилирующих агентов фторированных органических дикислот.
- Впервые получены гидрофобные резорцин-формальдегидные аэрогели путем ацилирования гелей производными фторированных органических кислот.
- Впервые были получены хиральные гели и аэрогели, содержащие остаток L-молочной или L-винной кислоты.
- Нами были синтезированы аэрогели на основе АПТМС, содержащие комплексы Pd и Cu, в качестве лигандов выступали аминофосфонатный и аминокислотные фрагменты.
- Было продемонстрировано, что аэрогели, содержащие комплексы палладия, выступают в качестве эффективных катализаторов гидрирования в модельных реакциях органического синтеза.
- Мы показали, что сверхкритический растворитель может значительно влиять на свойства аэрогелей на основе АПТМС такие, как величина удельной площади поверхности, прозрачность, степень гидрофобности и степень окисления металла.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе показано, что в зависимости от применяемого сверхкритического растворителя можно изменять такие важные характеристики материала, как удельная площадь поверхности, гидрофобность и прозрачность. Получение гидрофобных аэрогелей способствует их практическому применению в качестве теплоизоляторов в условиях повышенной влажности. Высокая удельная площадь поверхности полученных аэрогелей позволит синтезировать высокоэффективные гетерогенные катализаторы. Показана принципиальная возможность применения аэрогелей в качестве гетерогенных катализаторов в практически значимых реакциях органического синтеза.

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационной работы использовались современные экспериментальные методы органической химии, комплекс инструментальных физико-химических методов: ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия ЯМР, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, спектроскопия ЭПР, элементный анализ, оптическая спектрометрия, поляриметрия, термогравиметрия, а также сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия и рентгено-спектральный микроанализ.

Положения, выносимые на защиту.

1. Свойства аэрогелей на основе АПТМС зависят от порядка проведения реакций, модифицирующих аминогруппу при атоме кремния.
2. Размер фторированного органического фрагмента значительно влияет на свойства получаемых аэрогелей.
3. Внедрение оптически активных фрагментов в матрицу аэрогеля на основе АПТМС приводит к хиральным аэрогелям.
4. Катализаторы, содержащие в качестве лигандов аминокислотные и аминокислотные фрагменты, могут выступать в качестве эффективных гетерогенных катализаторов гидрирования $C=C$, $C=O$ и $C\equiv C$ связей в органических соединениях.
5. Сверхкритический растворитель может оказывать существенное влияние на свойства аэрогелей на основе АПТМС такие, как степень гидрофобности, значение удельной площади поверхности, прозрачность и степень окисления металла.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность исследования подтверждается выполнением работ на высоком научно-методическом уровне с использованием современного оборудования, а также тем, что полученные результаты не противоречат литературным данным.

Основные положения диссертации изложены в шестнадцати статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus

и Web of Science, и двадцати шести тезисах докладов на конференциях. Основные результаты работы были представлены на 21 научных конференциях и симпозиумах, в том числе: 3rd international seminar on aerogels «Synthesis-Properties-Applications» (Sophia Antipolis, Франция, 2016 г.), 4th international conference on competitive materials and technology processes (Lillafüred, Венгрия, 2016 г.), 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Donostia-San Sebastian, Испания, 2017 г.), 4th international seminar on aerogels «Properties-Manufacture-Applications» (Гамбург, 2018 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 166 страницах машинописного текста, включает 69 рисунков, 43 схемы и 19 таблиц. Диссертация состоит из Введения, Обзора литературы, Экспериментальной части, главы с Обсуждением результатов, Заключения и Списка цитируемой литературы, содержащего 199 наименований.

Во Введении к диссертации представлены обоснование актуальности темы исследования, степень её разработанности, сформулированы цели и задачи, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В главе 1 представлен обзор литературных данных по получению, свойствам и применению аэрогелей, влиянию растворителя на свойства SiO_2 аэрогелей, типам модифицированных SiO_2 аэрогелей, а также катализаторам на основе SiO_2 аэрогелей.

В главе 2, состоящей из четырех разделов, изложены и обсуждены основные результаты работы.

В главе 3 перечислены использованные в работе приборы, описаны методики проведения экспериментов и приведены физико-химические характеристики мономеров и аэрогелей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Получение аэрогелей на примере 3-аминопропилметоксисилана (АПТМС) схематично представлено на рисунке 1.

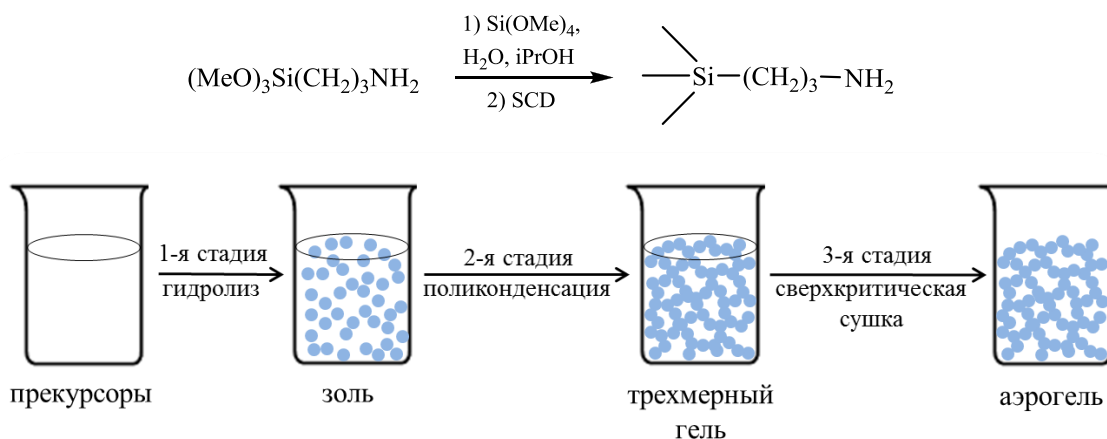


Рисунок 1 – Схема получения аэрогелей

Наличие активной аминогруппы дает возможность модификации алкоксисилана (прекурсора) или финального геля путем ацилирования или алкилирования. При такой функционализации могут быть получены новые аэрогели с полезными свойствами, такими как гидрофобность, прозрачность, оптическая активность, комплексообразующая способность.

Одной из обязательных стадий получения аэрогелей является сверхкритическая сушка (СКС), при которой растворитель, нагретый выше его критической температуры, превращается в сверхкритический (СК) флюид, в котором отсутствует поверхностное натяжение. СК флюид беспрепятственно удаляется из пор, не нарушая структуру геля. Тип СК растворителя может влиять на свойства получаемых аэрогелей.

I. В первом разделе было проведено ацилирование аминогруппы АПТМС производными фторированных кислот с целью повышения гидрофобности и прозрачности аэрогелей.

1.1 Гидрофобизация SiO₂ аэрогелей на основе АПТМС

1.1.1 Подходы к получению фторированных аэрогелей на основе аминопропильного силана

Нами были предложены две методики синтеза ацилированных по аминогруппе формально одинаковых, а на деле разных по свойствам аэрогелей. 1. синтез аминогеля (см. Рисунок 1) с последующим ацилированием; 2. предварительный синтез ацилированного мономера из 3-аминопропилтриалкоксисилана с последующим получением геля и аэрогеля. Было показано, что предварительное ацилирование мономера на основе 3-аминопропилтриалкоксисилана позволяет получать аэрогели со значительно большей удельной площадью поверхности (500 м²/г вместо 100 м²/г) и гидрофобностью. Данный подход и был использован для дальнейшего получения фторированных амидных аэрогелей.

1.1.2 Влияние размера фторированного заместителя на свойства аэрогелей на основе АПТМС

Реакцию ацилирования аминогруппы проводили, используя метиловые эфиры полифторированных органических кислот, для получения устойчивых гелей ацилированный мономер согелировали с тетраметоксисиланом (ТМОС, Схема 1).

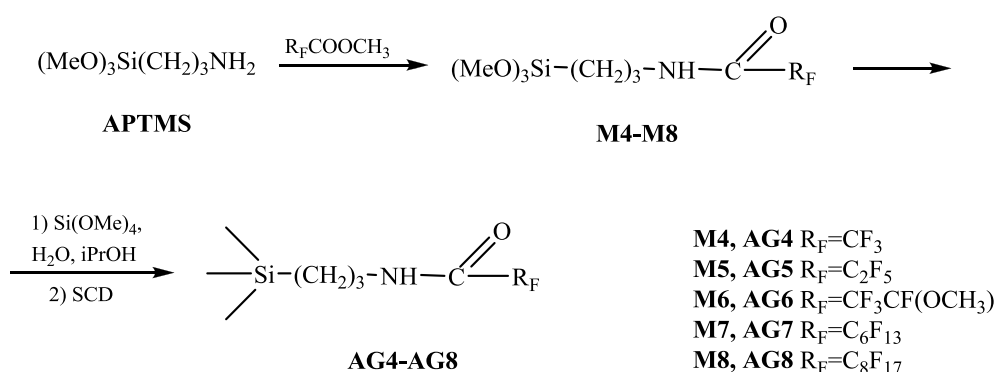


Схема 1 – Синтез аэрогелей, модифицированных фторированными заместителями

Для изучения влияния растворителя во время сверхкритической сушки на свойства аэрогелей были использованы растворители различной

химической природы, такие как изопропанол (ИПС), СК CO₂, метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) и гексафторизопропанол (ГФИП).

Удельная площадь поверхности аэрогелей уменьшалась с увеличением размера фторированного заместителя и зависела от типа СК растворителя (Таблица 1).

Таблица 1 – Свойства аэрогелей, модифицированных различными фторированными заместителями

Аэрогель\СК флюид	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{Г} / \theta_{вода}, ^\circ$			
	ИПС	CO ₂	МТБЭ	ГФИП
AG4 (CF ₃)	830±100/90	880±110/106	730±90/0	740±90/0
AG5 (C ₂ F ₅)	810±100/135	860±100/100	820±100/112	780±90/0
AG6 (CF ₃ CF(OCH ₃))	600±70/113	680±80/104	460±60/115	530±60/121
AG7 (C ₆ F ₁₃)	540±70/135	520±60/135	500±60/130	480±60/140
AG8 (C ₈ F ₁₇)	560±70/143	380±40/133	450±50/136	290±30/137

Оказалось, что гидрофобность аэрогелей в целом возрастает с увеличением размера фторированного заместителя (см. Таблицу 1). Влияние СК растворителя на гидрофобность аэрогелей было выражено незначительно.

Согласно СЭМ каркас аэрогелей **AG8** состоял из частиц большего размера, по сравнению с аэрогелями **AG4–AG7**.

Прозрачность полученных аэрогелей зависела от типа фторированного заместителя и уменьшалась с увеличением размера заместителя (Рисунок 2).

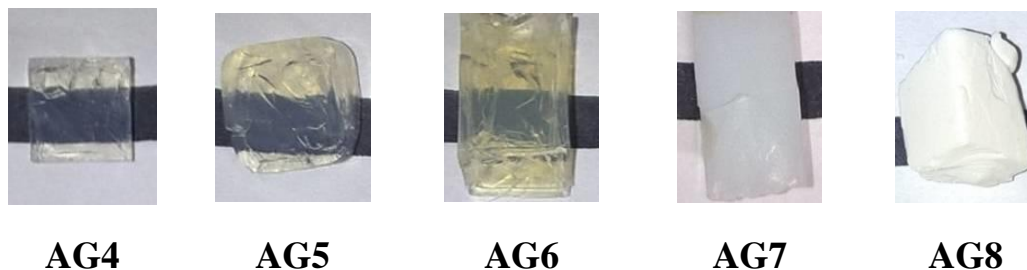


Рисунок 2 – Внешний вид фторированных аэрогелей, высушенных в СК CO₂

Таким образом, было обнаружено, что размер фторированного заместителя и тип СК растворителя влияют на удельную площадь поверхности, гидрофобность и прозрачность аэрогелей.

1.1.3 Синтез новых аэрогелей с органо-неорганическим каркасом

Для получения аэрогелей с гибридным органо-неорганическим каркасом мы решили использовать фторированные дикислоты (дифтормалоновая и октафторадипиновая) в качестве ацилирующих агентов для аминогруппы (Схема 2).

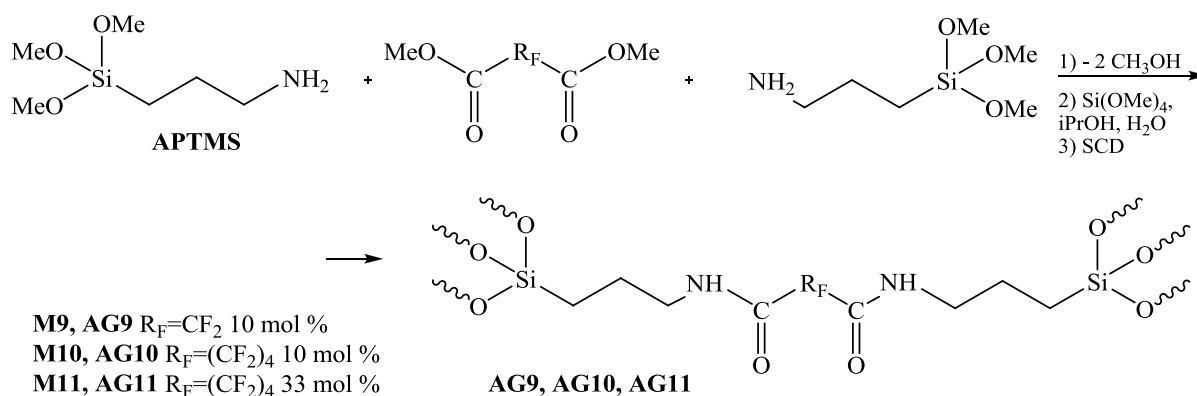


Схема 2 – Синтез аэрогелей, содержащих органический мостик на основе производных фторированных дикислот

Удельная площадь поверхности аэрогелей уменьшалась с увеличением размера и мольного содержания фторированного линкера (Таблица 2).

Таблица 2 – Свойства аэрогелей, модифицированных амидами фторированных дикислот

Аэрогель\СК флюид	$S_{уд}, м^2/г / \theta_{вода}, ^\circ$			
	ИПС	CO ₂	МТБЭ	ГФИП
AG9 (CF ₂)	670±80/0	680±80/0	500±60/0	470±60/0
AG10 (C ₄ F ₈)	590±70/0	480±60/22	460±60/57	520±60/59
AG11 (C ₄ F ₈)	270±40/76	240±40/78	240±30/107	100±10/92

Было показано, что аэрогели **AG9** являются гидрофильными материалами (контактный угол смачивания водой менее 90°). Аэрогели **AG10** и **AG11** получились более гидрофобными (см. Таблицу 2). Стоит отметить,

что сушка в СК метил-*трет*-бутиловом эфире и гексафторизопропаноле позволила повысить степень гидрофобности аэрогелей.

Таким образом, нами была показана возможность образования нового гибридного органо-неорганического каркаса из АПТМС, где в качестве линкера неорганических цепей выступали фторированные органические дикислоты.

1.2 Гидрофобизация резорцин-формальдегидных аэрогелей

Хорошо известны обладающие ценными свойствами органические, в том числе резорцин-формальдегидные (РФ) аэрогели.

После успешного ацилирования SiO_2 аэрогелей, мы решили провести ацилирование ангидридами фторированных кислот фенольных групп РФ-гелей с целью гидрофобизации аэрогелей. Целевые аэрогели были синтезированы по следующей методике (Схема 3).

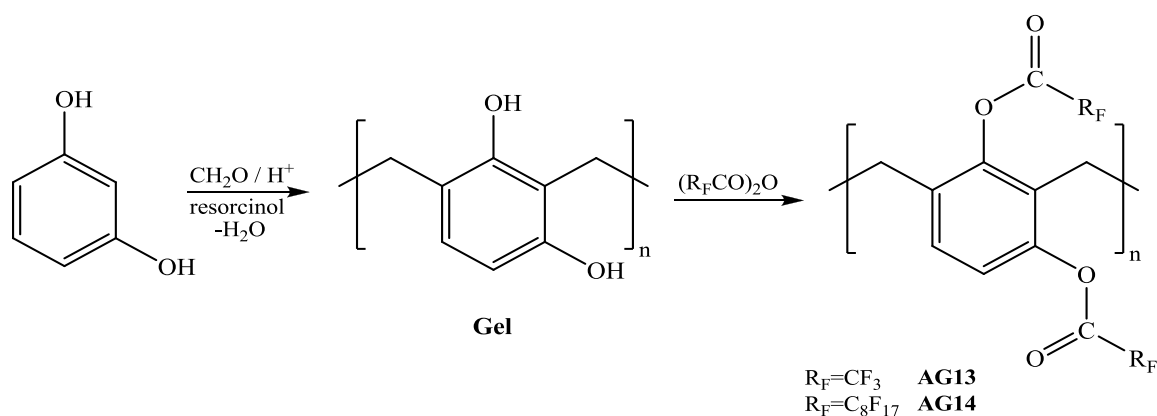


Схема 3 – Получение ацилированных РФ-аэрогелей

Нами были получены аэрогели двух плотностей **L** и **D** (Таблица 3).

Таблица 3 – Свойства ацилированных РФ-аэрогелей

Образец	Ацилирующий агент	$S_{уд}$, м ² /г	Плотность, г/см ³
AG13 L	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	405	~0.1
AG14 L	$(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO})_2\text{O}$	270	~0.14
AG14 D	$(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO})_2\text{O}$	285	~0.75

Интересно отметить, что аэрогели **AG14 L** и **AG14 D**, ацилированные перфторнонаноновым ангидридом, получились гидрофобными ($\theta_{\text{вода}}=145^\circ$ и 130°), тогда как аэрогели, ацилированные ангидридом трифторуксусной кислоты, – гидрофильными ($\theta_{\text{вода}}=0^\circ$). После выдерживания образцов при 100% влажности (12 суток) влагопоглощение для аэрогелей **AG14 L** и **AG14 D** составило лишь 15.3% и 3.5% соответственно.

Таким образом, мы показали возможность гидрофобизации органических резорцин-формальдегидных аэрогелей. При использовании данного подхода аэрогели сохраняют высокую удельную площадь поверхности и могут быть применены в качестве высокоэффективных теплоизоляторов, устойчивых к действию влаги.

II. Во втором разделе было проведено ацилирование аминогруппы аэрогелей на основе АПТМС производными хиральных кислот как способ внедрения оптической активности. Хиральные аэрогели интересны тем, что благодаря наличию высокой поверхности, высокой пористости и проницаемости для газов и жидкостей они могут быть использованы для получения стереоселективных гетерогенных катализаторов.

В качестве оптически активного реагента для внедрения хиральности в аэрогели нами был выбран метил-L-лактат (Схема 4).

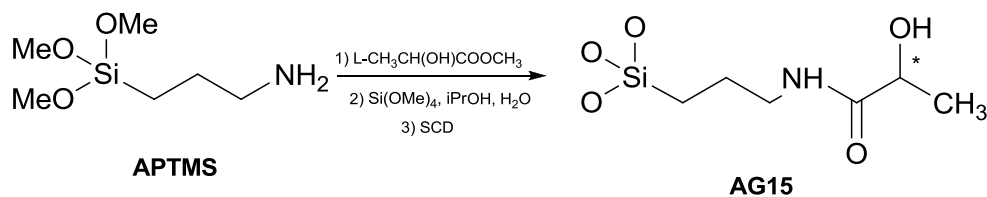


Схема 4 – Синтез оптически активных аэрогелей на основе L-молочной кислоты

Интересно отметить, что L-лактат-модифицированные аэрогели получились прозрачными, что дало возможность определить углы вращения. Угол вращения аэрогеля оказался равен -0.162° , что было близко к значению исходного метил-L-лактата в той же концентрации. Таким образом, аэрогель сохранил оптическую активность после сверхкритической сушки.

В качестве оптически активного лиганда на основе двухосновной кислоты был взят метил-L-тарtrate. Аэрогели были получены по схеме 5.

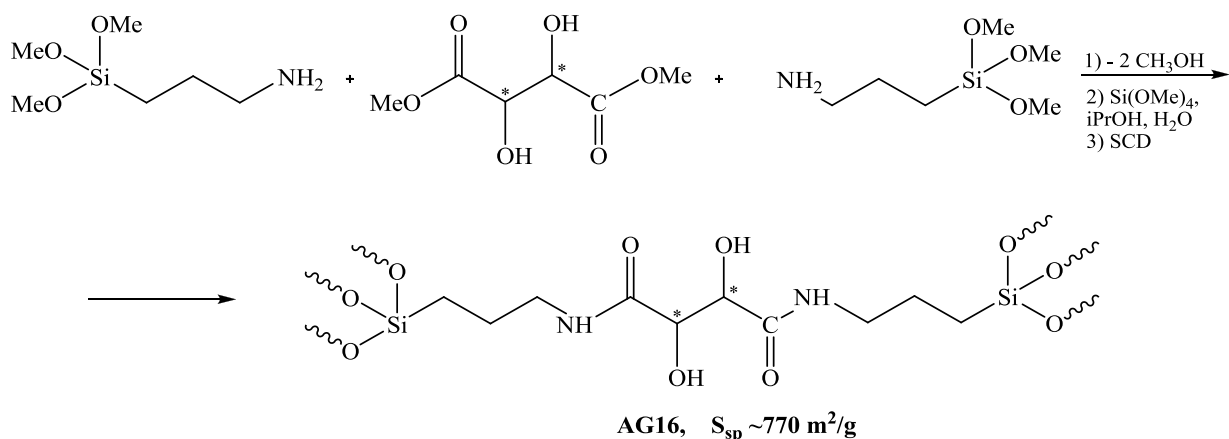


Схема 5 – Синтез аэрогелей, содержащих остаток L-винной кислоты

L-тарtrate-модифицированные аэрогели получились прозрачными. Угол вращения геля составил $+0.380^\circ$, то есть гель сохранял способность вращать плоскость поляризованного света.

Хиральные аэрогели могут представлять интерес в качестве стереоселективных катализаторов. Для того чтобы получить катализаторы – комплексы металлов на хиральном носителе, мы синтезировали аэрогели с использованием аминокислот, таких как (S)-(+)-2-фенилглицин и L-фенилаланин (Схема 6).

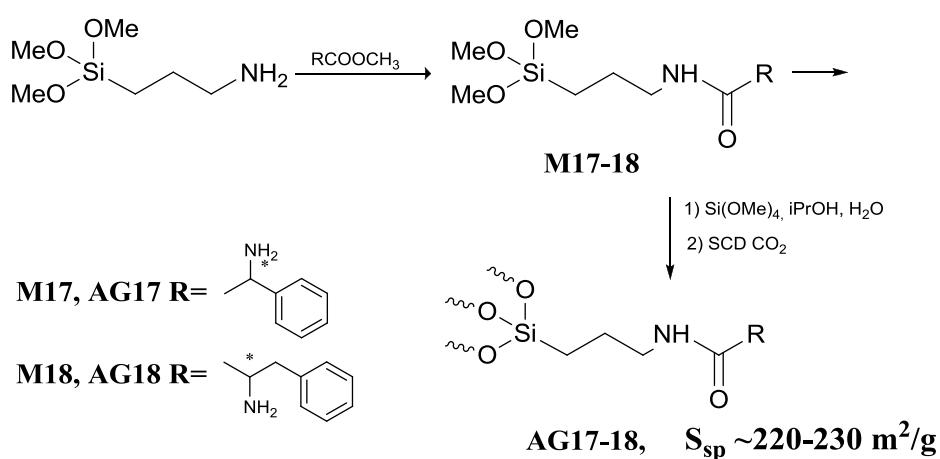


Схема 6 – Синтез аэрогелей на основе хиральных аминокислот

Таким образом, мы показали возможность получения хиральных аэрогелей. Некоторые из полученных аэрогелей были в дальнейшем использованы для синтеза катализаторов.

III. В третьем разделе была изучена комплексообразующая способность аэрогелей на основе АПТМС.

Несомненный интерес для создания гетерогенных катализаторов представляют аэрогели, в которых комплексообразующий фрагмент соединен с ионом переходного или благородного металла и ковалентно связан с каркасом аэрогеля. Ионы металлов в такой системе равномерно распределены в пористом каркасе аэрогеля в химической форме, характерной для гомогенных катализаторов, легкодоступны и при необходимости могут быть восстановлены до металлического состояния.

Нами получены такие типы аэрогелей, и показано, что их можно использовать в качестве гетерогенных катализаторов.

3.1 Комплексы переходных металлов на основе аэрогелей, содержащих аминопропильный фрагмент

Для получения комплексов в качестве благородного металла был выбран палладий, который широко применяется в качестве катализатора гидрирования в органическом синтезе. Получение аэрогелей, содержащих комплекс палладия с АПТМС, представлено на схеме 7.

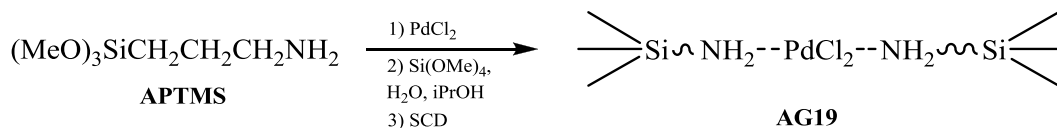


Схема 7 – Синтез аэрогелей, содержащих аминоккомплекс палладия

Сверхкритическая сушка гелей была проведена в СК CO₂ и изопропанол (Рисунок 3).



Рисунок 3 – Внешний вид аэрогелей, модифицированных аминокомплексом палладия, полученных сушкой в СК CO₂ (слева) и изопропанол (справа)

Образец, высушенный в СК CO₂, имел желтую окраску, что соответствует цвету исходного комплекса Pd(II). Образец, высушенный в СК изопропанол, имел угольно-черный цвет. Удельная площадь поверхности полученных аэрогелей составила 300 и 430 м²/г соответственно.

Из данных сканирующей электронной микроскопии было видно, что в случае СК сушки в изопропанол присутствовали равномерно распределенные частицы палладия размером не более 40 нм.

Аналогичным образом были получены аэрогели, содержащие комплекс меди (Схема 8).

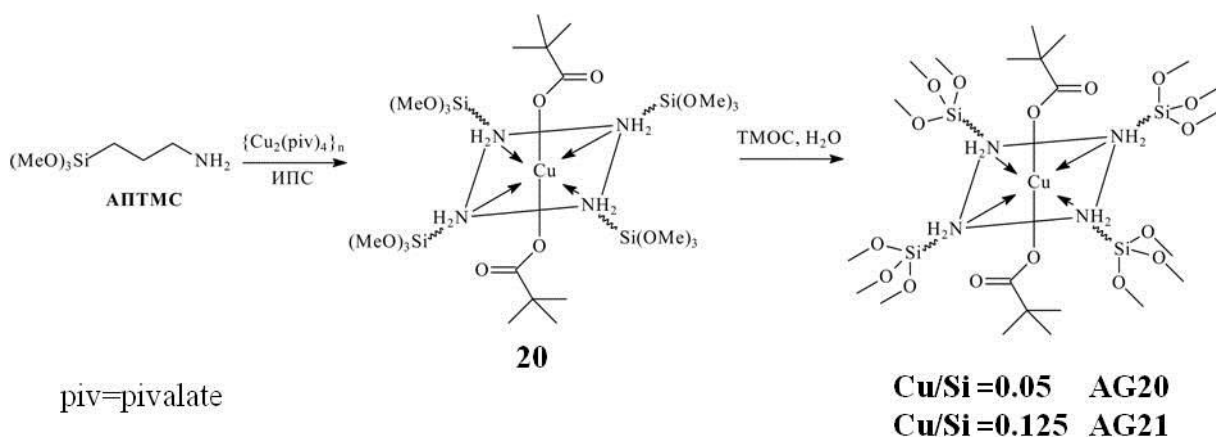


Схема 8 – Синтез аэрогелей, содержащих ковалентно связанный комплекс меди

Аэрогели **AG20** и **AG21**, высушенные в СК CO₂, так же, как и гели, имели синюю окраску, характерную для аминокомплексов Cu²⁺. Согласно данным рентгенофазового анализа, аэрогели, высушенные в СК CO₂, оказались рентгеноаморфными, тогда как аэрогели, полученные СК сушкой в спиртах, содержали металлическую медь.

Таким образом, нами были получены аэрогели, содержащие ковалентно связанные аминокомплексы переходных и благородных металлов. Было показано, что состав и свойства аэрогелей, содержащих металлокомплексный фрагмент, могут значительно варьироваться в зависимости от типа применяемого СК растворителя.

3.2 Комплексы переходных металлов на основе фосфонат-замещенных аминопропильных аэрогелей

Нами был синтезирован хелатообразующий лиганд **22** по реакции Михаэля присоединением 3-аминопропилтриметоксисилана к диэтилвинилфосфонату. Используя полученный аминофосфонатный лиганд, мы синтезировали аэрогели, содержащие комплексы металлов, по схеме 9.

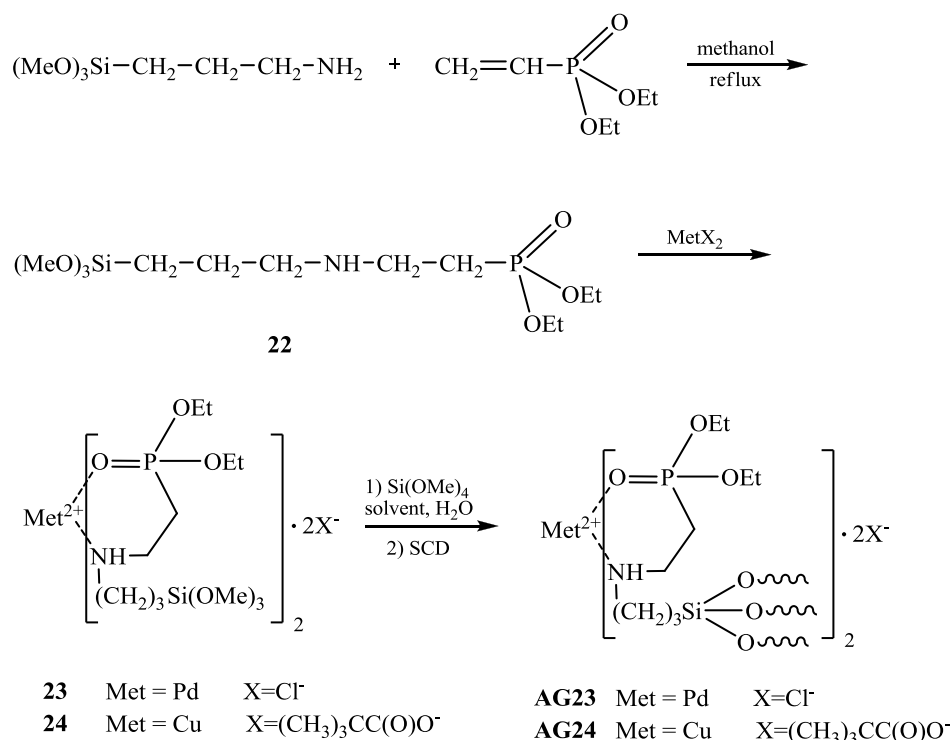


Схема 9 – Синтез аэрогелей, содержащих аминофосфонатный лиганд

Удельная площадь поверхности полученных аэрогелей зависела от выбранного СК флюида (Таблица 4).

Таблица 4 – Основные текстурные свойства аэрогелей, содержащих аминофосфонатный лиганд

Образец	AG23 (Pd)		AG24 (Cu)	
	ИПС	CO ₂	ИПС	CO ₂
S _{уд} (м ² /г)	940	710	380	290

После сверхкритической сушки в CO₂ аэрогели сохранили цвет, характерный для катиона металла. Сверхкритическая сушка в изопропанол

(250 °C) привела к восстановлению палладия до металлического состояния. Рентгенограмма образца, допированного палладием, содержала пик фазы металлического Pd (JCPDS 46–1043).

Таким образом, мы внедрили аминокислотные комплексы переходных и благородных металлов в матрицу аэрогелей.

3.3 Комплексы переходных металлов на основе аэрогелей, содержащих хиральные аминокислоты

Целевые аэрогели были получены сорбцией ионов Pd гелями на основе (S)-(+)-2-фенилглицина (AG25) и L-фенилаланина (AG26) с последующей СК сушкой в CO₂ и изопропанол (Схема 10).

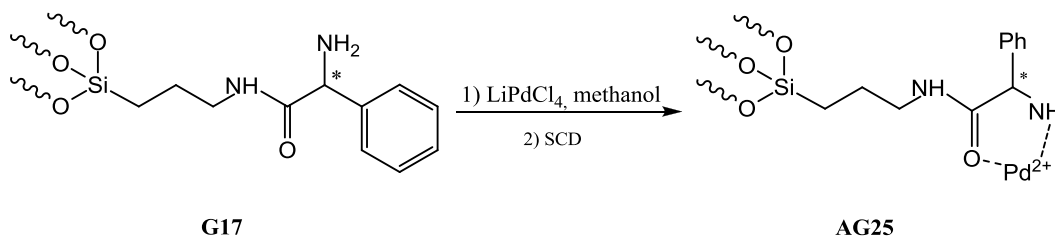


Схема 10 – Синтез аэрогелей, содержащих комплекс хиральных аминокислот и палладия, на примере (S)-(+)-2-фенилглицина

Удельная площадь поверхности варьировалась от 250 до 340 м²/г.

После сушки в СК CO₂ аэрогели сохраняли желтый цвет иона Pd(+2). При сверхкритической сушке в изопропанол аэрогели были черного цвета, и по результатам рентгенофазового анализа в них было обнаружено наличие пиков металлического палладия (JCPDS 46–1043).

Таким образом, нами было показано, что аэрогели, содержащие ионы Pd(+2), восстанавливаются до металла в СК изопропанол.

IV. В четвертом разделе было рассмотрено использование аэрогелей на основе АПТМС, допированных палладием, в органическом синтезе.

Аэрогели, полученные сушкой в СК CO₂, были протестированы в качестве катализаторов гидрирования C=C, C=O и C≡C связей органических соединений различных классов, а также в качестве катализаторов реакции кросс-сочетания, приводящей к образованию новой C–C связи.

4.1 Катализаторы на основе аминопропильных аэрогелей

Аминопропильные аэрогели, допированные палладием, были использованы для жидкофазного гидрирования гексена-1 и ацетофенона и показали невысокую активность (Схема 11).

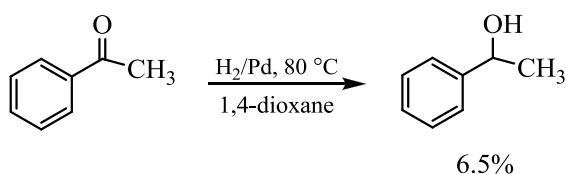
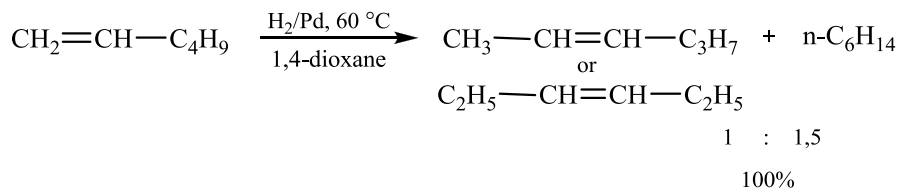


Схема 11 – Гидрирование гексена-1 и ацетофенона аэрогелем **AG19**

4.2 Катализаторы на основе фосфонат-замещенных аминопропильных аэрогелей

Данные аэрогели были использованы в качестве гетерогенных катализаторов гидрирования в газовой фазе (пропаргиловый спирт), а также в жидкофазном гидрировании (гексен-1, ацетофенон) (Схема 12).

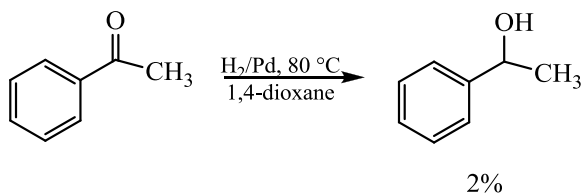
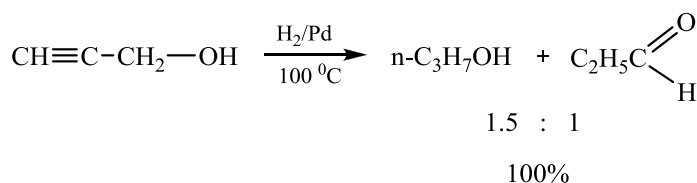
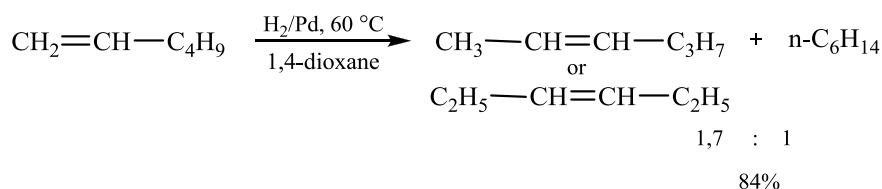


Схема 12 – Гидрирование органических соединений аэрогелем **AG23**

Оказалось, что полученный палладиевый катализатор на основе фосфонат-замещенного аэрогеля обладает высокой каталитической активностью при гидрировании $C\equiv C$ связей алифатического ряда, но проявляет невысокую активность при восстановлении $C=C$ и $C=O$ связей.

4.3 Катализаторы гидрирования на основе аэрогелей, содержащих хиральные аминокислотные фрагменты

Фенилглицин-модифицированные аэрогели (**AG25**) оказались высокоэффективными в реакциях жидкофазного гидрирования $C=C$ связи в стероидах (Схема 13).

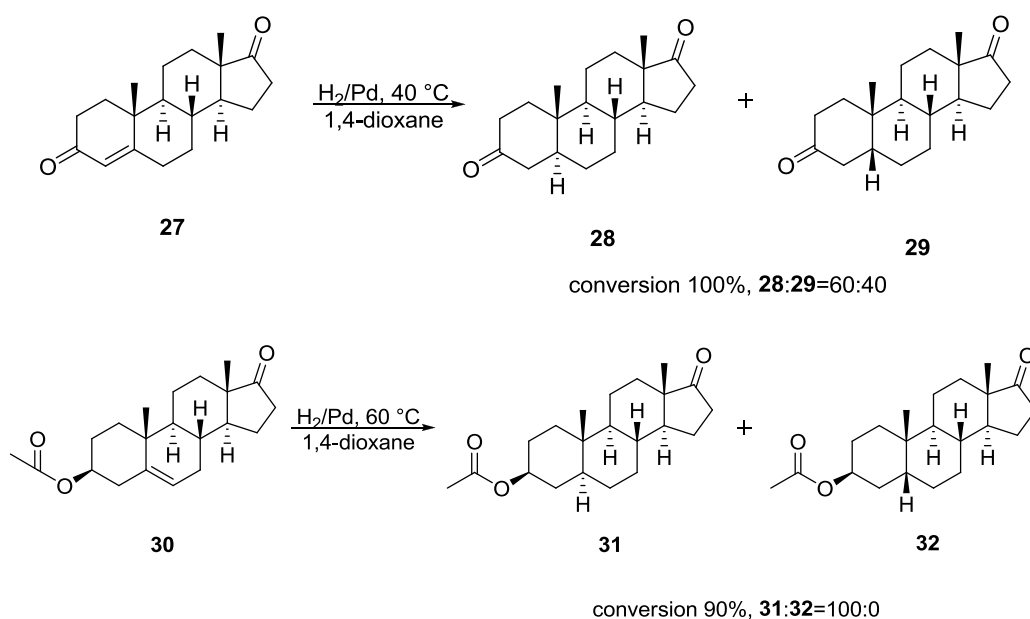


Схема 13 – Гидрирование стероидов катализатором на основе аэрогеля **AG25**

Оказалось, что **AG25** количественно гидрирует ацетофенон с легким преобладанием одного из энантиомеров 1-фенилэтанола ($0.051^\circ \pm 0.003$, схема 14).

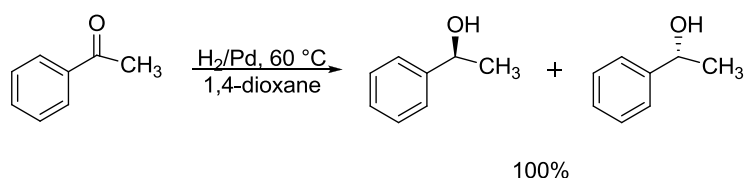


Схема 14 – Гидрирование ацетофенона аэрогелем **AG25**

Комплексные соединения палладия катализируют разнообразные реакции кросс-сочетания, приводящие к образованию новой $C-C$ связи.

Одной из наиболее интересных реакций подобного типа является реакция Сузуки, которая была проведена нами между *p*-бромацетофеноном и замещенной арилбороновой кислотой, с использованием в качестве катализатора аэрогеля **AG25** (Схема 15).

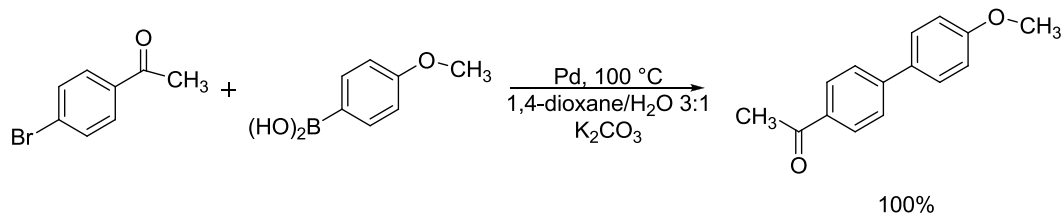
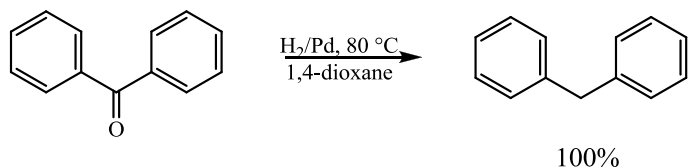
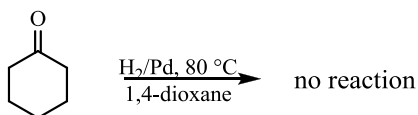
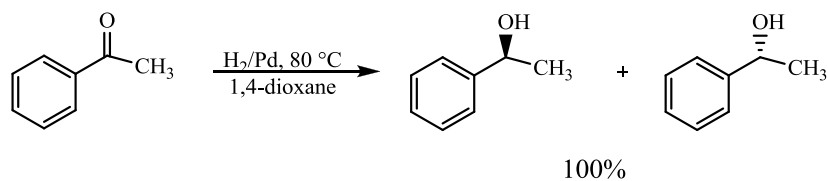
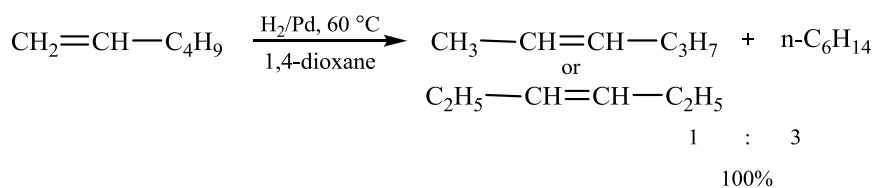


Схема 15 – Реакция Сузуки, катализируемая аэрогелем **AG25**

Полученный нами результат - это гомогеннокаталитическая по механизму реакция на гетерогенной аэрогелевой матрице.

Фенилаланин-замещенные аэрогели (AG26), допированные палладием, были протестированы в качестве катализатора гидрирования гексена-1, ацетофенона, циклогексанона, бензальдегида и бензофенона (Схема 16).



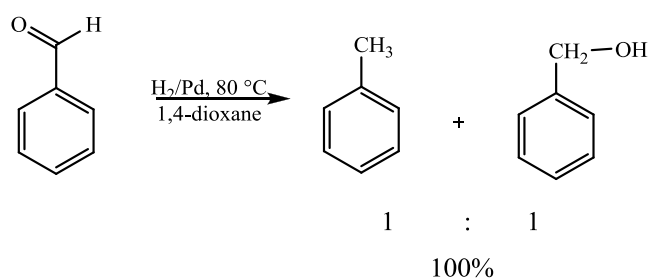


Схема 16 – Гидрирование органических соединений аэрогелем **AG26**

Таким образом, полученные палладиевые катализаторы на основе аэрогелей, модифицированных аминокислотными заместителями, обладают высокой каталитической активностью при гидрировании С=С связей алифатического ряда, С=О связи в ароматических альдегидах и кетонах, а также могут эффективно осуществлять реакцию кросс-сочетания на примере реакции Сузуки. Найдено, что катализаторы на основе аэрогелей, содержащих (S)-(+)-2-фенилглицин, обладают некоторой степенью стереоселективности.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика ацилирования аминогрупп аэрогеля, позволяющая изменять каркас аэрогеля и получать образцы с настраиваемой удельной площадью поверхности и гидрофобностью.

2. Обнаружено, что размер заместителя фторированного ацилирующего агента значительно влияет на итоговые свойства аэрогелей на основе АПТМС такие, как прозрачность, удельная площадь поверхности и степень гидрофобности.

3. Показана возможность получения нового гибридного органо-неорганического каркаса аэрогелей на основе АПТМС при использовании в качестве ацилирующих агентов фторированных органических дикислот.

4. Продемонстрирован способ гидрофобизации органических резорцин-формальдегидных аэрогелей, при котором сохраняется высокая удельная площадь поверхности. Такие аэрогели могут быть использованы в качестве теплоизоляторов в условиях высокой влажности.

5. Показана возможность внедрения оптически активных фрагментов в матрицу аэрогелей на основе АПТМС. Было выявлено, что гели и аэрогели, содержащие остаток L-молочной и L-винной кислоты, вращают плоскость поляризации света.

6. Получены аэрогели на основе АПТМС, содержащие комплексы переходных металлов. Показано, что некоторые из аэрогелей выступают в качестве эффективных катализаторов гидрирования $C=C$, $C=O$ и $C\equiv C$ связей в органических соединениях.

7. Продемонстрировано, что сверхкритический растворитель может оказывать существенное влияние на свойства модифицированных аэрогелей на основе АПТМС такие, как степень гидрофобности, значение удельной площади поверхности и степень окисления металла.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Лермонтов, С.А. Влияние условий синтеза на свойства аэрогелей на основе метилтриметоксисилана / С.А. Лермонтов, **Н.А. Сипягина**, А.Н. Малкова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // ЖНХ. – 2014. – Т. 59, № 12. – С. 1641–1644.
2. Lermontov, S.A. Functionalization of aerogels by the use of pre-constructed monomers: a case of trifluoroacetylated (3-aminopropyl) triethoxysilane / S.A. Lermontov, **N.A. Sipyagina**, A.N. Malkova, A.V. Yarkov, A.E. Baranchikov, V.V. Kozik, V.K. Ivanov // RSC Adv. – 2014. – V. 4, № 94. – P. 52423–52429.
3. Лермонтов, С.А. Эластичные аэрогели на основе метилтриметоксисилана: влияние сверхкритической среды на структурно-чувствительные свойства / С.А. Лермонтов, **Н.А. Сипягина**, А.Н. Малкова, А.Е. Баранчиков, Х.Э. Ёров, Д.И. Петухов, В.К. Иванов // ЖНХ. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 549–553.
4. Лермонтов, С.А. Гексафторацетон как новый растворитель для получения аэрогелей на основе SiO₂ / С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, **Н.А. Сипягина**, А.Е. Баранчиков, Д.И. Петухов, В.К. Иванов // ЖНХ. – 2015. – Т. 60, № 5. – С. 607–611.
5. Лермонтов, С.А. Управление гидрофильностью/гидрофобностью аэрогелей на основе SiO₂: роль сверхкритического растворителя / С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, **Н.А. Сипягина**, А.Е. Баранчиков, Д.И. Петухов, В.К. Иванов // ЖНХ. – 2015. – Т. 60, № 10. – С. 1283–1286.
6. Лермонтов, С.А. Новые аэрогели, химически модифицированные аминоккомплексами двухвалентной меди / С.А. Лермонтов, **Н.А. Сипягина**, А.Н. Малкова, А.Е. Баранчиков, А.А. Сидоров, Н.Н. Ефимов, Е.А. Уголкова, В.В. Минин, В.К. Иванов, И.Л. Еременко // ЖНХ. – 2015. – Т. 60, № 12. – С. 1596–1601.
7. Ёров, Х.Э. Метил-трет-бутиловый эфир как новый растворитель для получения бинарных аэрогелей SiO₂–TiO₂ / Х.Э. Ёров, **Н.А. Сипягина**, А.Н.

Малкова, А.Е. Баранчиков, С.А. Лермонтов, Л.П. Борило, В.К. Иванов // Неорг. матер. – 2016. – Т. 52, № 2. – С. 197–204.

8. Lermontov, S.A. SiO₂ aerogels modified by perfluoro acid amides: a precisely controlled hydrophobicity / S.A. Lermontov, **N.A. Sipyagina**, A.N. Malkova, A.V. Yarkov, S.G. Vasil'ev, N.P. Simonenko, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 80766–80772.

9. Ёров, Х.Э. Бинарные аэрогели SiO₂–TiO₂: синтез в новых сверхкритических средах и исследование термической стабильности / Х.Э. Ёров, **Н.А. Сипягина**, А.Е. Баранчиков, С.А. Лермонтов, Л.П. Борило, В.К. Иванов // ЖНХ. – 2016. – Т. 61, № 11. – С. 1391–1398.

10. Lermontov, S.A. Facile synthesis of fluorinated resorcinol-formaldehyde aerogels / S.A. Lermontov, A.N. Malkova, **N.A. Sipyagina**, E.A. Straumal, A.E. Baranchikov, Kh.E. Yorov, V.K. Ivanov // J. Fluorine Chem. – 2017. – V. 193. – 1–7.

11. Lermontov, S.A. Chiral lactate-modified silica aerogels / S.A. Lermontov, **N.A. Sipyagina**, A.N. Malkova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // Microporous Mesoporous Mater. – 2017. – V. 237. – P. 127–131.

12. Lermontov, S.A. Propylene oxide as a new reagent for mixed SiO₂-based aerogels preparation S.A. Lermontov, A.N. Malkova, **N.A. Sipyagina**, E.A. Straumal, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // J. Sol.-Gel. Sci. Technol. – 2017. – V. 84, № 3. – P. 377–381.

13. Лермонтов, С.А. Сравнительный анализ физико-химических характеристик аэрогелей SiO₂, получаемых в докритических и сверхкритических условиях / С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, **Н.А. Сипягина**, Х.Э. Ёров, Г.П. Копица, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, V. Pirich, N.K. Szekely // Неорг. матер. – 2017. – Т. 53, № 12. – С. 1302–1310.

14. Lermontov, S.A. Methyl trifluoropyruvate – a new solvent for the production of fluorinated organic resorcinol-formaldehyde aerogels / S.A. Lermontov, A.N. Malkova, **N.A. Sipyagina**, A.V. Semakov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – P. 102–104.

15. Lermontov, S.A. Aerogels with hybrid organo-inorganic 3D network structure based on polyfluorinated diacids / S.A. Lermontov, **N.A. Sipyagina**, A.N. Malkova, S.G. Vasil'ev, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // J. Fluorine Chem. – 2018. – V. 207. – P. 67–71.
16. Vasil'ev, S. Probing the ^1H spin distribution in hybrid organic-inorganic gels by multiple-quantum NMR spectroscopy / S. Vasil'ev, V. Volkov, E. Tatarinova, A. Muzafarov, **N. Sipyagina**, S. Lermontov // J. Non-Cryst. Solids. – 2018. – V. 489. – P. 6–15.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Лермонтову С.А. за помощь в организации научно-исследовательской работы и обсуждение полученных результатов, сотрудникам лаборатории новых синтетических материалов ИФАВ РАН и лично своим соавторам к.х.н. Малковой А.Н., к.х.н. Страумал Е.А., к.х.н. Юрковой Л.Л. за помощь в работе; соавтору Яркову А.В. (ИФАВ РАН) за регистрацию ИК-спектров; соавторам д.х.н., чл.-корр. РАН Иванову В.К., к.х.н. Баранчикову А.Е. и Ёрову Х.Э. (ИОНХ РАН) за исследование микроструктуры аэрогелей и помощь в интерпретации результатов; к.х.н. Черняку А.В. и к.х.н. Васильеву С.Г. (ИПХФ РАН) за регистрацию ЯМР-спектров, а также своим коллегам, друзьям и всем, кто оказывал поддержку на всех этапах выполнения диссертационного исследования.