

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ
ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ПХФ И МХ РАН)**

На правах рукописи



СОЛОВЬЁВ КИРИЛЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ SiO₂ АЭРОГЕЛЕЙ
ОРГАНИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

Научная специальность - 1.4.3 Органическая химия

**Научный доклад
об основных результатах научно-квалификационной работы
(диссертации)**

Научный руководитель,
д.х.н., проф, зам директора ИФАВ РАН, Лермонтов С.А.



Рецензент,
к.х.н., с.н.с. Сипягина Н. А.



Черноголовка, 2024

Актуальность работы

Аэрогели представляют собой материалы с мезопористой структурой, размер частиц в которых составляет от 2 до 10 нм, а размер пор варьируется в области 2-50 нм.

Одним из способов модификации аэрогелей, которые приготовлены на основе оксида кремния(IV), является размещение на их поверхности аминных групп, которые можно вводить в последующие превращения. Такая процедура заметно изменяет функциональные свойства образующихся материалов. Обычно для этих целей в качестве предшественников оксида кремния(IV) используют аминзамещённые силаны.

Аэрогели, на поверхности которых размещены концевые аминогруппы, легко подвергаются различным химическим превращениям. Например, по атому азота могут координироваться различные металлы, образуя на поверхности закрепленные металлокомплексы. SiO₂ аэрогели, открытые в прошлом веке, обладают широким спектром уникальных полезных свойств и имеют большой потенциал получения новых материалов на их основе.

Поверхности аэрогелей на основе SiO₂ можно модифицировать, придавая им новые функциональные свойства. Размещение аминных групп на поверхности носителя позволит вводить такие аэрогели в различные химические реакции и, следовательно, придать аэрогелям новые свойства – физико-химические, спектральные, каталитические и пр. Особый интерес представляет координация концевых аминогрупп с d-элементами, находящимися в переходной группе Периодической таблицы Д.И.Менделеева. Координационные соединения, размещенные на поверхности носителей, известны со второй половины XX в. Такая модификация позволяет получать на основе простых носителей типа оксида кремния(IV) новые материалы, свойства которых можно контролировать путем изменения химического состава и строения поверхности аэрогеля.

Цель исследования - модифицировать оксид кремния(IV) аминногруппами и провести их ацилирование с использованием хиральных аминокислот, сформировать из такого носителя аэрогель, поверхность которого предназначена для закрепления координационных соединений переходных металлов.

Задачи, которые необходимо решить в ходе исследования:

1. Синтезировать 3-аминопропил-*N*-(2-аминоэтил) и ацилировать его хиральными аминокислотами, которые способны давать координационные соединения.
2. Получить аэрогели с концевыми аминогруппами и исследовать зависимость процесса их образования и физико-химических параметров от природы растворителя.

3. Модифицировать поверхность носителя с помощью химических превращений, в которых участвуют, с одной стороны, реакционноспособные группы, а с другой – координационные соединения переходных элементов.
4. Определить тип химических реакций, в которых образующиеся аэрогели могут выступать в качестве катализатора, приводя к продуктам с меньшей продолжительностью процесса и более высокими выходами.

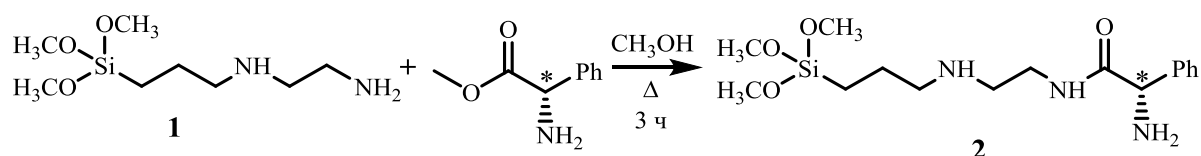
Научная новизна работы заключается в модифицировании поверхности диоксида кремния аминогруппами и получении на их основе новых материалов.

Практическая значимость: состоит в нахождении типа химических реакций для катализа аэрогелями, на поверхности которых расположены координационные соединения переходных элементов.

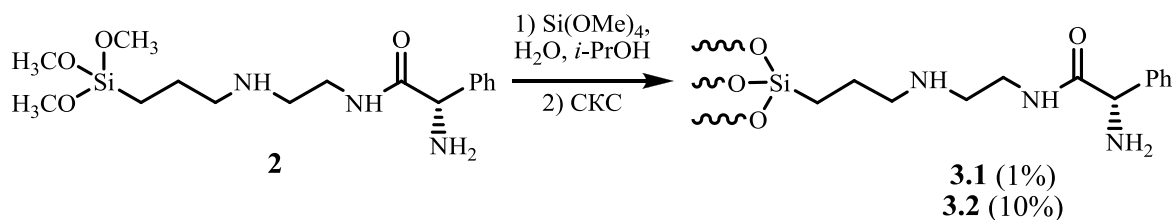
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

Аэрогели на основе *N*-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана и (*S*)-(+)-2-фенилглицина

Для синтеза аэрогелей использовали *N*-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС) (**1**) и оптически активную аминокислоту (*S*)-(+)-2-фенилглицин. При ацилировании **1** метиловым эфиром (*S*)-(+)-2-фенилглицина получено соединение **2**. В ИК спектре **2** наблюдаются полосы поглощения 1660 см⁻¹ (амид I) и 1520 см⁻¹ (амид II), характерные для группы –NH–CO–.



Используя тетраметоксисилан (Si(OMe)₄) в качестве согелирующего и аminosилан **2** с модифицированной аминогруппой синтезировали гибридные аэрогели оксида кремния (IV). Аэрогели **3.1** и **3.2**, содержащие 1% и 10% мономера **2** соответственно, получены после сверхкритической сушки (СКС) в диоксиде углерода при температуре 50⁰С.

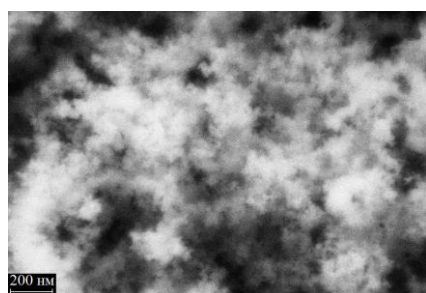


3.1 (1%)

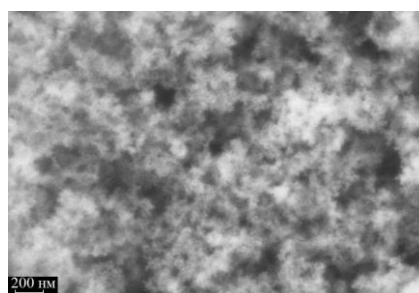


3.2 (10%)

Рис. 1. Внешний вид аэрогелей **3.1** и **3.2**



3.1 (1%)



3.2 (10%)

Рис. 2. СЭМ-изображения аэрогелей **3.1** и **3.2**

Результаты, представленные на рис.2, получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Можно увидеть, что аэрогели **3.1** и **3.2** представляют собой белые хрупкие гидрофильные монолиты с однородной микроструктурой.

Обнаружено, что текстурные характеристики аэрогелей зависят от природы растворителя, использованного для их приготовления. Так, в монометиловом эфире этиленгликоля (МЭЭГ) синтезированы твердые гидрофильные аэрогели светло-желтого цвета **4.1**, а в диметилсульфоксиде (ДМСО) твердые гидрофильные аэрогели светло-желтого цвета **4.2** (рис.3). Аэрогель **4.2** показывает в области 800-1100 нм высокую прозрачность (светопропускание более 50%) (рис.4).

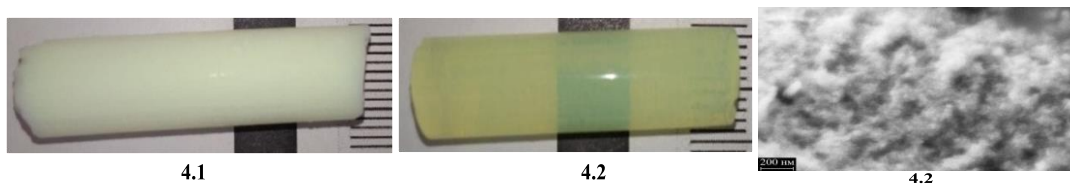
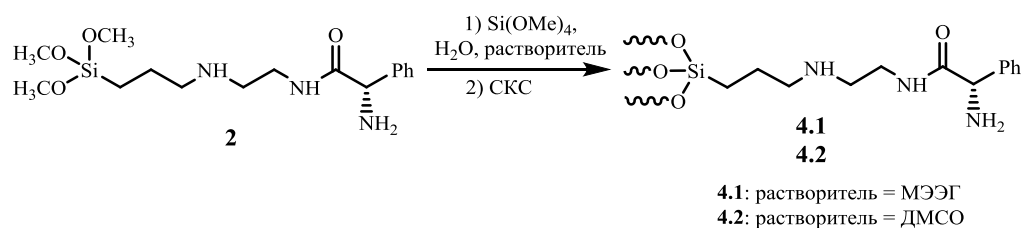


Рис. 3. Внешний вид и фотографии СЭМ аэрогелей **4.1** и **4.2**

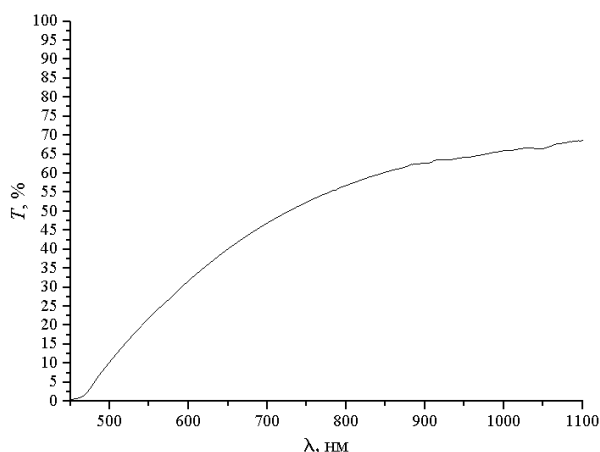


Рис.4. Зависимость пропускания излучения от длины волны для соединения **4.2**.

Возможность проявления хиральности новым материалом обусловлена присутствием мономера **2** в составе модифицированной поверхности.

К сожалению, из-за недостаточной прозрачности аэрогеля **4.2** определить его оптическую активность не удалось. В связи с этим измеряли угол вращения плоскости поляризации линейно поляризованного света, проходящего через невысушенный аэрогель **4.2** и раствор мономера **2** (табл. 1).

Таблица 1.

Аэрогель	2	4.2
$\alpha, ^\circ$ $\lambda=589,3 \text{ нм}, 20^\circ\text{C}$	$+0,161^\circ$	$+0,288^\circ$

При сравнении СЭМ-изображений аэрогелей **3.1**, **3.2** и **4.2** можно увидеть, что аэрогель **4.2** имеет более плотную упаковку частиц (рис.2 и 3). Из рис. 2 и 3. можно увидеть, что аэрогель **4.2** имеет более плотную упаковку частиц.

При изучении поверхностных характеристик с использованием полных изотерм сорбции/десорбции (рис.5) было установлено, что изотермы аэрогелей **3.1**, **3.2** и **4.1**. **4.2** можно отнести к IV типу (материалы, содержащие цилиндрические открытые мезопоры). Распределение пор аэрогелей **3.1**, **3.2** и **4.1**. **4.2** по размерам показано на рис. 6.

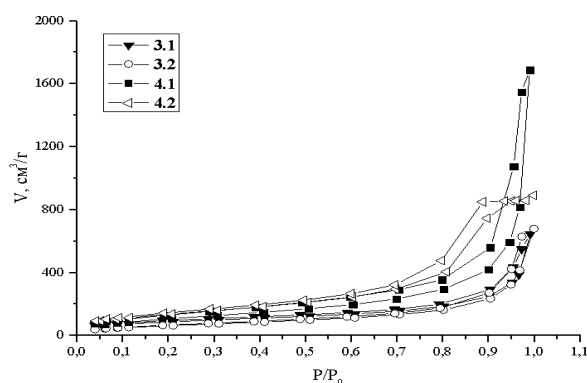


Рис. 5. Изотермы адсорбции аэрогелей.

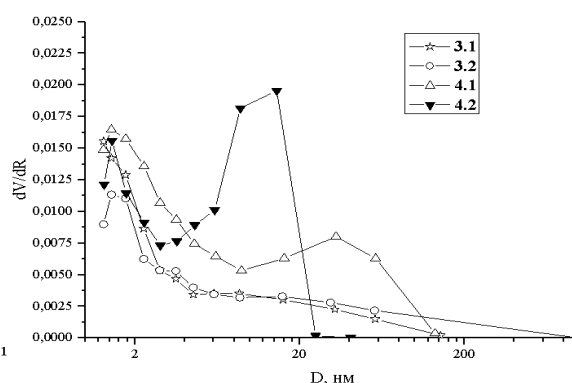


Рис. 6. Распределение пор по размерам.

Видно, что у аэрогелей **3.1** и **3.2** размеры микропор менее 2 нм, а у аэрогелей **4.1** и **4.2** - в диапазоне 10-25 нм. В таблице 2 представлены физико-химические характеристики ИК спектры синтезированных аэрогелей.

Физико-химические характеристики модифицированных аэрогелей

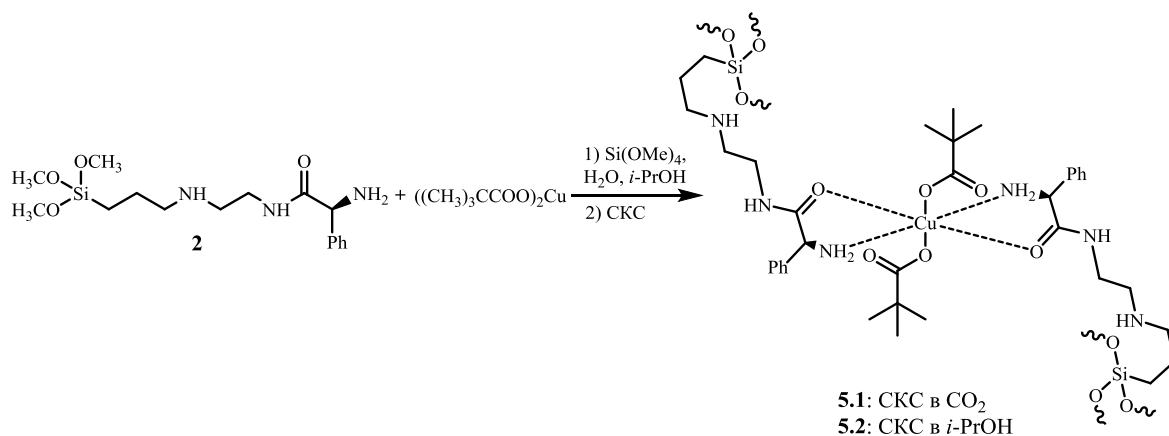
Аэрогель	3.1	3.2	4.1	4.2
Растворитель СКС	2-пропанол	2-пропанол	МЭЭГ	ДМСО
ρ , г/см ³	0,123	0,204	0,221	0,333
$S_{уд}$, м ² /г	320±50	240±40	420±60	505±70
$D_{ср}$, нм	16,2	17,6	25	11
$V_{пор}$, см ³ /г	1	1,1	2,6	1,4
ИК спектр, см ⁻¹	-	1654 (амид I), 1536 (амид II)	-	1654 (амид I), 1548 (амид II)

Установлено, что прозрачность аэрогеля, а также характеристики его поверхности и пор зависят от природы растворителя, взятого для его приготовления.

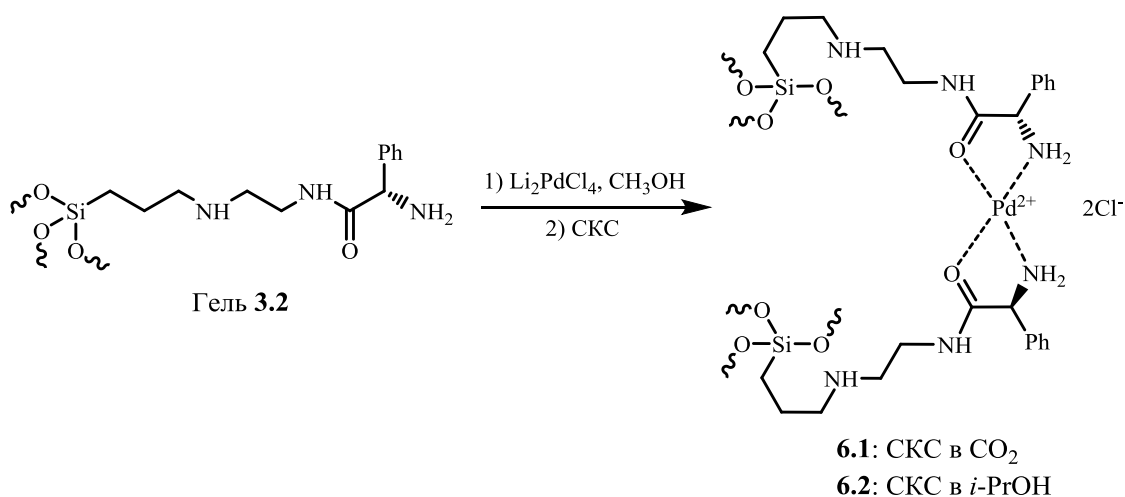
Аминомодифицированные аэрогели с координационными соединениями металлов на поверхности

Известно, что на их физико-химические свойства аэрогелей, включая прозрачность, влияют растворители, использованные для их приготовления, в том числе при сверхкритической сушке геля [1]. Например, в случае диоксида углерода с низкой критической температурой (31°C) и изопропилового спирт с высокой критической температурой (235-240 °C) аэрогели отличаются друг от друга.

Для получения аэрогелей **5.1** и **5.2**, содержащих ионы меди, вводили (tert-BuCO₂)₂Cu в реакцию с соединением **2**, далее реакционную смесь подвергали гелеобразованию и сверхкритической сушке, которую проводили с использованием ряда сольвентов.



Попытки нанести на поверхность диоксида кремния – предшественника соответствующего аэрогеля – комплексы переходных металлов, включая Pd, были безуспешными. По этой причине металл вводили на следующей стадии, когда гель был уже сформирован. Для иммобилизации использовали тетрахлоропалладат лития. Сверхкритическая сушка приводила к формированию новых соединений **6.1** и **6.2** в углекислом газе и пропан-2-оле.



Внешний вид аэрогелей, СЭМ-изображения, характеристики аэрогелей, на поверхности которых иммобилизованы координационные соединения металлов, представлены на рис.7. и в таблице 2.

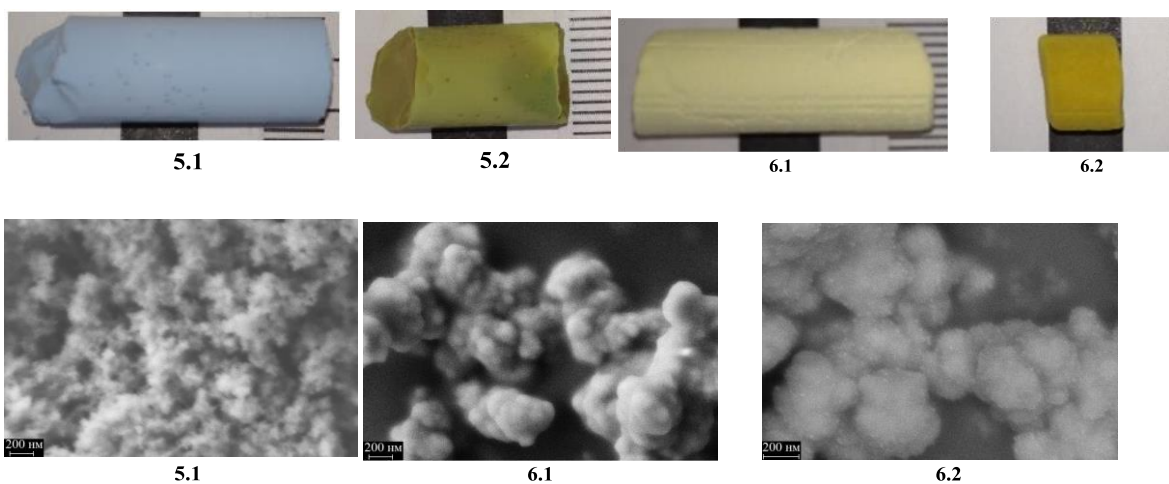


Рис.7. Внешний и СЭМ-изображения аэрогелей.

Аэрогель **5.1** сохранял голубой цвет, который соответствовал валентности меди II, а окраска аэрогеля **5.2** изменялась на канареечную, по-видимому, в результате восстановления металла. На СЭМ-изображении аэрогеля **6.1** не было зафиксировано частиц палладия, а на аналогичном рисунке аэрогеля **6.2** наблюдали светлые точки, которые, вероятно, представляют собой Pd-включения. Можно предположить, что палладий, также как и медь (аэрогель **5.2**), при сверхкритической сушке в изопропиловом спирте, восстанавливается до металла (рис.7).

Таблица 3

Характеристики аэрогелей на поверхности которых иммобилизованы координационные соединения металлов

Аэрогель	5.1	5.2	6.1	6.2
СКС	CO ₂	2-пропанол	CO ₂	2-пропанол
Цвет	голубой	темно-желтый	бежевый	желтый
Cu/Si (PCMA)	0.02	0.012	-	-
Pd/Si (EDX)	-	-	0.012	0.015
ИК спектр, см ⁻¹			1654	1654

Соотношение атомов Cu/Si и Pd/Si для аэрогелей **6.1** и **6.2** соответственно представлено в табл.3.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что растворитель, применяемый для сверхкритической сушки, значительно влияет на физико-химические свойства соединений **6.1** и **6.2**.

Аэрогели как катализаторы гидрирования органических реакций

Продемонстрирована возможность использования Pd-аэрогелей как катализаторов восстановления ненасыщенных связей углерод-углерод. Каталитическая активность аэрогеля **6.1** в реакциях гидрирования оказалась невысокой. Однако нам удалось подобрать процесс, в котором можно рекомендовать использование синтезированных аэрогелей в качестве катализатора, -- взаимодействие с водородом стерически нагруженного олефина (дициклопентадиена). В последнем случае был достигнут приемлемый выход продукта, и процесс характеризовался высокой селективностью [2].

ВЫВОДЫ

1. Приготовлен аэрогель с модифицированной поверхностью из аminosилана и хирального метилированного (*S*)-(+)-2-фенилглицина и изучены его физико-химические свойства.
2. Показано, что аэрогель, несущий на поверхность оптически активную аминокислоту, также становится хиральным.
3. Установлено, что прозрачность аэрогеля, а также характеристики его поверхности и пор зависят от природы растворителя, взятого для его приготовления.
4. Показано, что на свойства и процесс приготовления (например, аэрогелей, на поверхности которых иммобилизованы координационные соединения металлов платиновой группы палладия), оказывает влияние растворитель для сверхкритической сушки.
5. Продемонстрирована возможность использования Pd-аэрогелей как катализаторов гидрогенолиза ненасыщенных связей углерод-углерод и углерод-кислород.

Литература

1. Н.Е. Власенко. Модификация поверхности кремнийсодержащих аэрогелей органическими хелатирующими группами на основе *N*-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана. (Дипломная работа). СамГТУ, Самара, 2022
2. Н.Е. Власенко. Высокопористый пара-амидный аэрогель как гетерогенный катализатор для селективного гидрирования ненасыщенных органических соединений. Сборник тезисов XIII конференции молодых ученых ИФАВ РАН, 2023. Стр. 5.