

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Панова Людмила Викторовна

Получение аэрогелей, модифицированных производными ферроцена

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре органической химии в лаборатории КМОС
Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель **Леменовский Дмитрий Анатольевич**, доктор
химических наук, профессор

Официальные **Киселев Михаил Григорьевич**, доктор химических
оппоненты наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Институт химии растворов имени Г.А. Крестова
Российской академии наук», директор.

Голубева Елена Николаевна, доктор химических
наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «МГУ
имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра
химической кинетики, профессор.

Кучуров Илья Владимирович, кандидат химических
наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Институт органической химии имени Н.Д.
Зелинского Российской академии наук», лаборатория
тонкого органического синтеза имени И.Н. Назарова №11,
заместитель директора по научной работе.

Защита диссертации состоится «19» ноября 2025 г. в 12 часов 30 минут на
заседании диссертационного совета МГУ.014.1 Московского государственного
университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, аудитория 446.

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

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки
МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале:
<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3537>.

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук

_____ О.А. Малошицкая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Аэрогели на сегодняшний день являются самыми легкими твердыми материалами, известными и производимыми в промышленных масштабах. Аэрогели представляют собой наноструктурированные открытые пористые системы с низкой плотностью (обычно $< 0.2 \text{ г/см}^3$) и высокой пористостью ($> 90\%$ по объему). При их предельно выраженной ажурной конструкции и огромной внутренней поверхности они обладают механической прочностью и химической стабильностью.

Открытие аэрогелей произошло в 1932 году, однако, быстрый рост фундаментальных и прикладных исследований в этой области начался лишь в 80-90-е годы. В настоящее время широко известными, хорошо технологически отработанными и реально применяемыми являются несколько классов аэрогелей: кварцевые, халькогенные, углеродные, кремнеземные, резорцин-формальдегидные, силоксановые, полиамидные и полиэфирные. Органические и неорганические гели сегодня находят широкое применение в различных областях науки и техники: теплоизоляция, системы хранения газов, носители катализаторов, детекторы. Потенциальные области применения данных материалов очень широки.

Введение металлоорганического фрагмента позволит, по нашему мнению, значительно расширить потенциальное применение аэрогелей. Модификация введением каталитически-активных молекул позволит создать высокоэффективные катализаторы для реакций, протекающих в газовой фазе или среде сверхкритического флюида. На данный момент существуют только единичные примеры таких модификаций. Для развития этого направления перспективным подходом является конструирование на основе уже известных классов аэрогелей их гибридных вариантов путем необратимого встраивания в их полимерную матрицу химически активных соединений. Для этого необходимо:

- установить, в каких условиях можно надежно встраивать новые дополнительные потенциально каталитические соединения в полимерную цепь уже известного аэрогелевого материала и какие функциональные группы встраиваемое соединение может иметь;

- установить количественные границы соотношения базового и вводимых веществ, при которых смогут формироваться и устойчиво существовать гибридные аэрогели достаточной проницаемости и прочности;

- выявить химические и физические условия и факторы, вызывающие как разрушение результирующих гибридных аэрогелей, так и позволяющие им оставаться

неизмененными. В том числе, исключительно важна продолжительная неизменяемость аэрогелей во времени в обычных атмосферных условиях.

Следует подчеркнуть, что целевой ажурный каркас в необходимой пространственной форме может образовываться, то есть химически синтезироваться с образованием новых химических связей, только и исключительно одновременно с формированием геля как морфологической структурной фазы, то есть кинетическая синхронизация обоих процессов должна оказаться очень высокой. Рассинхронизация процессов недопустима, так как в этом случае не удастся достичь целевой ажурной архитектуры материала. Таким образом, на протяжении всей стадии формирования полимерной структуры должны сохраняться многочисленные межцентровые взаимодействия между исходными молекулярными мономерами и жидкой средой, растворителем, который сначала войдет в структуру геля, а затем будет удален на этапе сверхкритической сушки. Сформированный ажурный каркас должен выдержать процедуру удаления растворителя без разрушения структуры и не «схлопываться» за счет действия капиллярных сил. Вся процедура синтеза, формирования геля и перевода его в аэрогель может занимать промежуток времени до двух недель. Прежде чем проводить модификацию дорогостоящими веществами, необходимо разработать эффективные подходы на модельных соединениях.

В качестве встраиваемой модельной металлоорганической группировки были выбраны производные ферроцена. Ферроцен по совокупности своих физико-химических свойств является удобной металлоорганической системой, а его химия хорошо изучена. Сам ферроцен термически устойчив, окрашен и допускает многократные обратимые ред/окс-превращения. Кроме того, ферроценовая система надежно детектируется в готовом материале методом Мессбауэровской спектроскопии. Этим методом определяются как валентное состояние железа, так и его координационное окружение.

Таким образом, все вышеизложенное свидетельствует об актуальности темы представленной работы.

Степень разработанности темы. Получение композитных аэрогелей активно изучается в последние годы, однако в большей части работ активный компонент вводится путем пропитки аэрогеля на различных технологических этапах. При использовании такого подхода возникают проблемы, связанные с равномерностью распределения вводимого компонента и прочностью его удерживания внутри пор материала. Таким способом обычно удается модифицировать материал солями переходных металлов или наночастицами на их основе. Работы посвященные введению металлоорганических фрагментов практически отсутствуют.

Целью исследования является создание общих методов получения резорцин-формальдегидных аэрогелей и аэрогелей на основе оксида кремния, модифицированных введением металлоорганических фрагментов, химически встраиваемых в полимерную цепь, с применением технологии сверхкритической экстракции диоксидом углерода; определение классов соединений, подходящих для эффективной модификации на примере производных ферроцена.

Задачами исследования были: а) выбор типов аэрогелей для направлений глубокой химической модификации; б) синтез необходимых прекурсоров для включения в структуру аэрогелей; в) широкое тестирование этих прекурсоров в процессах получения композитных аэрогелей; г) разработка метода получения композитных аэрогелей сверхкритической экстракцией диоксидом углерода; д) исследование физико-химических свойств новых композитных аэрогелей.

Предметом исследования являлись разработка методов получения, изучение структуры и свойств резорцин-формальдегидных и силоксановых аэрогелей, модифицированных производными ферроцена.

Объектами исследования являлись ферроценосодержащие диимины, ферроценосодержащие алкоксисиланы, а также резорцин-формальдегидные и силоксановые аэрогели, модифицированные производными ферроцена.

Научная новизна:

1) разработаны многостадийные методики получения модифицированных производными ферроцена резорцин-формальдегидных аэрогелей, включающие синтез и формирование геля, подбор растворителя, очистку геля от примесей и сверхкритическую сушку. Установлено, что аэрогели могут быть получены с использованием ферроценосодержащих спиртов, простых эфиров или амидов. Определена верхняя граница стабильности для каждого типа аэрогелей по содержанию ферроценовых звеньев, ключевые физико-химические характеристики материалов. Показано, что в каждом случае ферроценовые фрагменты встраиваются в полимерную цепь без разрушения сэндвичевого каркаса;

2) разработана препаративная методика получения ферроценосодержащих алкоксисиланов путем гидросилилирования в присутствии катализатора Карstedта ферроценосодержащих алкинов и терминальных алкенов.

3) разработаны многостадийные методики получения модифицированных производными ферроцена силоксановых аэрогелей, включающие синтез и формирование геля, подбор растворителя, очистку геля от примесей и сверхкритическую сушку. Установлено, что аэрогели могут быть получены с использованием ферроценосодержащих

аминов и алкоксисиланов. Определена верхняя граница стабильности для материалов, полученных с использованием алкоксисиланов по содержанию ферроценовых звеньев, ключевые физико-химические характеристики материалов. Показано, что в каждом случае ферроценовые фрагменты встраиваются в полимерную цепь без разрушения сэндвичевого каркаса.

Практическая и теоретическая значимость. Получены модифицированные производными ферроцена резорцин-формальдегидные аэрогели, в которых производное ферроцена встраивается в полимерную цепь без разрушения сэндвичевой структуры металлокомплекса с максимальным содержанием железа 12.7 % по массе.

Получены ферроценосодержащие алкоксисиланы в присутствии катализатора Карstedта из ферроценосодержащих алкинов и терминальных алкенов, что позволит в дальнейшем применять их в качестве доступных прекурсоров композитных аэрогелей.

Получены модифицированные производными ферроцена аэрогели на основе оксида кремния, в которых производное ферроцена встраивается в полимерную цепь без разрушения сэндвичевой структуры металлокомплекса с максимальным содержанием железа 9.8 % по массе.

Получены диимины из 1,1'-диацетилферроцена и *N*-сульфиниламинов или 1-ацетилферроцена и *N*-сульфинилдиаминов в присутствии катализатора на основе титана, полученные диимины восстановлены до диаминов, что позволит в дальнейшем применять их в качестве доступных прекурсоров композитных аэрогелей.

Методология диссертационного исследования. Методическая часть исследования состояла в разработке методов получения ферроценосодержащих алкоксисиланов, ферроценосодержащих дииминов, диаминов и амидов и иных производных ферроцена, необходимых для решения поставленных задач; получения модифицированных производными ферроцена устойчивых резорцин-формальдегидных и силоксановых гелей, являющихся значимым этапом получения аэрогелей.

Очистка полученных соединений проводилась методами колоночной хроматографии, перекристаллизации и возгонки. Структура, состав и чистота полученных соединений определялась методами ЯМР, ИК, ТСХ, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа.

Для получения аэрогелей проводили экстракцию образца геля сверхкритическим CO₂ в реакторе высокого давления, что необходимо для удаления растворителя из пор материала без механического разрушения его структуры. Образцы аэрогелей были подробно охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии,

мессбауэровской спектроскопии, методом адсорбции азота, атомноабсорбционной спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Группа гибридных резорцин-формальдегидных аэрогелей, содержащих в своем составе ферроценовые фрагменты, может быть получена при поликонденсации резорцина (5-метилрезорцина), формальдегида и производного ферроцена. Синтез осуществляется без разрушения сэндвичевой структуры металлокомплекса и с высоким содержанием последнего по массе;
- 2) Ферроценсодержащие диимины, пригодные для дальнейшего восстановления и введения в полимерную структуру аэрогеля, могут быть синтезированы из 1,1'-диацетилферроцена и *N*-сульфиниламинов или 1-ацетилферроцена и *N*-сульфинилдиаминов в присутствии гетерогенного катализатора на основе титана;
- 3) Ферроценсодержащие алкоксисиланы могут быть синтезированы путем гидросилилирования монозамещенных ферроценов с кратными связями C=C и C≡C связями в боковой цепи в присутствии катализатора Карстедта;
- 4) Группа гибридных силоксановых аэрогелей, содержащих в своем составе ферроценовые фрагменты, может быть получена путем совместного гидролиза с сопровождающей его соконденсацией Si(OR)₄ и ферроценсодержащего алкоксисилана. Синтез осуществляется без разрушения сэндвичевой структуры металлокомплекса и с высоким содержанием последнего по массе.

Личный вклад автора. Автором был осуществлен сбор, анализ и сопоставление литературных данных по тематике исследования. Автор принимал участие в составлении плана исследований, обсуждении полученных результатов и подготовке их к публикации. Автор проводил синтез описанных в работе органических соединений и производных ферроцена, выполнял все этапы получения аэрогелей, анализировал данные физико-химических исследований.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ: 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Апробация работы. Результаты были доложены на российских и международных конференциях: XXIII Ежегодной научной конференции отдела полимеров "Полимеры-2022" ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н. Н. Семенова РАН (Москва, 2022), II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования» (Махачкала, 2021), XI

научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Новосибирск, 2021), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2019).

Структура и объем работы. Работа изложена на 153 листах машинописного текста и включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, список литературы из 127 наименований. Работа содержит 90 рисунков и 24 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Аэрогели – это группа перспективных, ажурных и газопроницаемых материалов с чрезвычайно большой площадью поверхности. Эти материалы привлекательны как носители катализаторов газофазных реакций. Получение таких материалов химически сложного состава остается проблемой, не имеющей общего надежного решения. Целью настоящей работы стало создание методов получения и исследование первых представителей композитных аэрогелей с прочным химическим включением в полимерный каркас ферроценовых фрагментов в качестве удобной металлоорганической модели. В дальнейшем, разработанные подходы могут быть использованы при получении аэрогелей с встроенными металлокомплексами различной востребованной природы.

1. Общий алгоритм практического решения задач работы

В работе при получении композитных аэрогелей в единую непрерывную кинетически-согласованную последовательность превращений необходимо было связать процессы химического синтеза трехмерного композитного полимера и цепь фазовых трансформаций всего общего объема материала – реакционной среды. Эти фазовые трансформации включают стадию гелеобразования, протекающую синхронно с синтезом сополимера. Формирование надмолекулярной каркасной структуры гелей происходит в результате кинетически согласованного протекания целой серии химических реакций. При том, что природа каждой из составляющих реакций обычно понятна, их совокупностью до сих пор удается управлять лишь слепым подбором экспериментальных параметров.

Базовыми аэрогелями для наших экспериментов по получению новых композитных материалов были выбраны резорцин-формальдегидные и силоксановые аэрогели. Это самые хорошо исследованные в настоящее время семейства аэрогелей, характеризующиеся надежностью методов получения, механической и термической стабильностью и воспроизводимостью физических и химических характеристик.

Для обоих типов полимеров (резорцин-формальдегидных и силиконовых) подобраны и синтезированы необходимые функционально-замещенные ферроценовые производные, которые могут встраиваться в полимерную матрицу на стадии ее формирования в процессе реакции поликонденсации. При этом для обоих семейств материал отработаны методики, в которых процесс формирования полимера кинетически синхронизирован с образованием геля. Следует отметить, что формирование геля – процесс, сильно зависящий от внешних факторов, требующий тонкой настройки.

Образование аэрогелей различных типов проходит через четыре этапа (Рисунок 1).

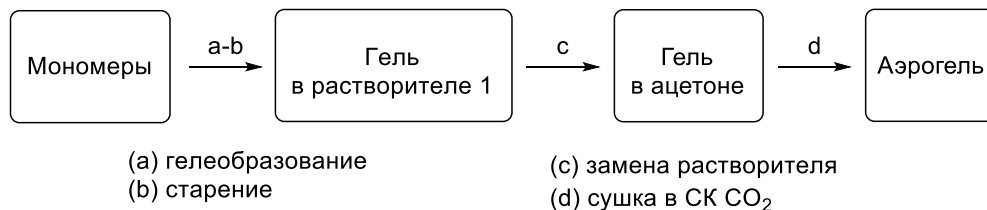


Рисунок 1. Схема получения аэрогелей

Начальный этап – формирование геля, которое схематически можно представить следующим образом (Рисунок 2): а) мономеры олигомеризуются с образованием золя, содержащего короткоцепочечные полимеры, б) образование геля за счет конденсации олигомеров в трехмерный, сильно разветвленный полимер с длинной цепью.

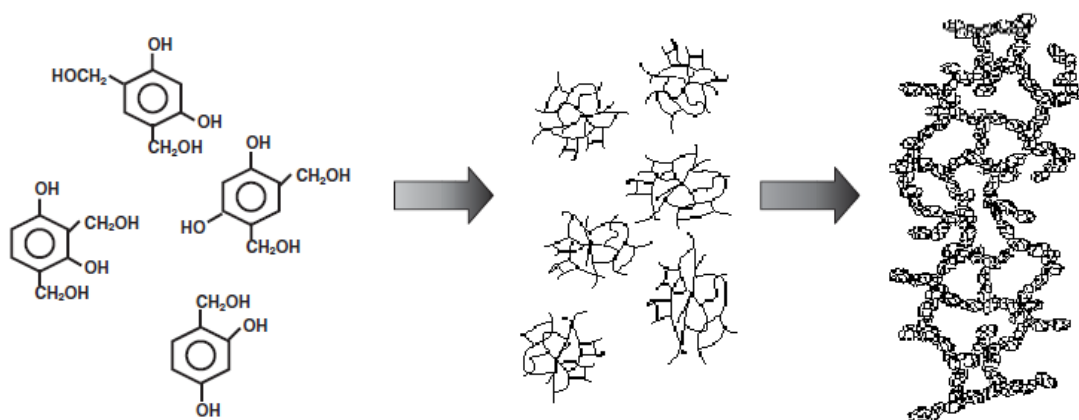


Рисунок 2. Формирование геля.

Следующий этап – старение геля, которое представляет собой выдерживание образца первичного геля для достижения высокой глубины протекания полимеризации и требуемых механических характеристик. Это очень продолжительный этап, так как конденсационные процессы продолжают протекать тем медленнее, чем выше вязкость гелевой структуры. Оптимальное время, необходимое для старения, зависит от природы используемых мономеров, их соотношений и всегда устанавливается экспериментально.

Далее осуществляют многократную промывку и замену растворителя, в котором проводили гелеобразование, на ацетон, который хорошо растворим в сверхкритическом диоксиде углерода, что необходимо для эффективного высушивания образца. Стоит

отметить, что влажные гели устойчивы только в присутствии растворителя, даже при кратковременном нахождении на воздухе за счет капиллярных эффектов, возникающих при испарении растворителя с поверхности и внутренних пор материала, происходит его разрушение, приводящее к необратимому сжатию и растрескиванию материала.

Финальный этап - удаление растворителя из пор материала (сверхкритическая сушка образца), которое достигается экстракцией сверхкритическим растворителем, в нашем случае диоксидом углерода. Условия этого этапа также оптимизируются экспериментально с учетом типа аэрогеля и оборудования, при его выполнении следует избегать скачкообразного изменения давления, поскольку это также может привести к разрушению материала.

Задача получения композитных аэрогелей с химически прочно встроенными новыми дополнительными фрагментами сводится к необходимости успешного осуществления указанных выше непрерывных взаимозависимых превращений. Положительный или отрицательных результат становится очевидным только по завершении всего цикла. При этом продолжительность каждого эксперимента составляет 7 – 14 дней без учета времени, необходимого для синтеза ферроценсодержащих мономеров, при этом прерывание и разделение стадий во времени недопустимо.

2. Композитные ферроценсодержащие резорцин-формальдегидные аэрогели

2.1. Композитные аэрогели на основе кислородсодержащих производных ферроцена

Задачей, решаемой нами в данном разделе, является введение ферроценовых фрагментов в структуру резорцин-формальдегидного аэрогеля. Исходными мономерами для формирования классической версии резорцин-формальдегидных аэрогелей являются формальдегид (2), резорцин или 5-метилрезорцин (1). Первоначально, основываясь на литературных данных, нами был выбран подход к получению аэрогелей на основе 5-метилрезорцина или резорцина и формальдегида, катализируемый соляной кислотой. Общий процесс поликонденсации с участием производных ферроцена в этих условиях выглядит следующим образом (Рисунок 3) и зависит от природы боковой цепи производного ферроцена. Конечная формула представляет приблизительный состав результирующих материалов и составлена на основе анализа литературных данных, посвященных получению резорцин-формальдегидных аэрогелей, не содержащих в составе производные ферроцена:

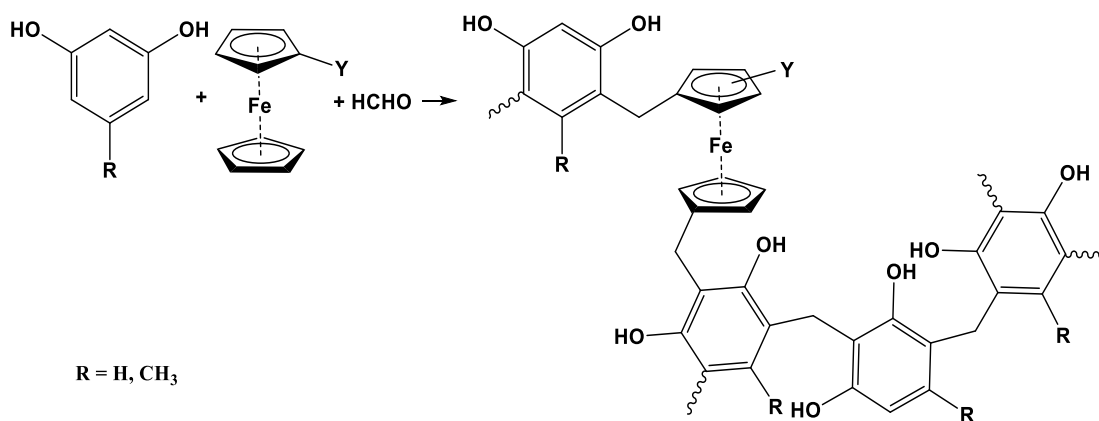


Рисунок 3. Схема получения композитного резорцин-формальдегидного геля

Для получения модифицированных резорцин формальдегидных аэрогелей было решено использовать ферроценилметанол (**4**), который является продуктом конденсации формальдегида (**2**) с ферроценом.

Экспериментально было установлено, что оптимальной является методика, представленная на Рисунке 4. При увеличении доли **4** мольное количество используемого формальдегида и 5-метилрезорцина сокращалось, заменяясь эквивалентным мольным количеством **4**. При получении геля необходимо запустить процесс сополимеризации и синхронизировать его со скоростью формирования гелиевой фазы. При этом стартовые условия не универсальны и отличаются в зависимости от вида используемого для модификации производного ферроцена.

Было выяснено, что первичный гель образуется при кипячении смеси **1** и **4** в течение 4 часов, последующем прибавлении **2** и выдерживании реакционной смеси при 65-68°C 1-2 суток до устойчивого гелеобразования с последующим старением в течение 7 дней.

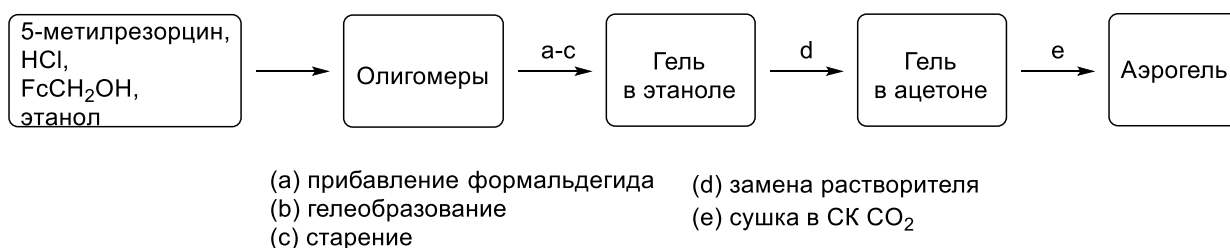


Рисунок 4. Схема получения резорцин-формальдегидных аэрогелей с **4**

Вторым модельным соединением, на примере которого изучалась возможность модификации резорцин-формальдегидных аэрогелей – ферроценилметилфениловый эфир (**6**), который должен принимать участие в протекающих процессах аналогичное **1**. При получении гелей сначала в реакцию вводили **2** и **6**, а затем **1** (Рисунок 5). Мольное количество используемого формальдегида оставалось неизменным, а 5-метилрезорцина сокращалось, заменяясь эквивалентным количеством мольным количеством **4**. Было

выяснено, что устойчивый гель образуется при кипячении смеси **2** и **6** в течение 4 часов, затем необходимо прибавлять **1** и выдерживать реакционную смесь при 65-68°C до гелеобразования 1-2 суток с последующим старением в течение 7 дней при комнатной температуре.

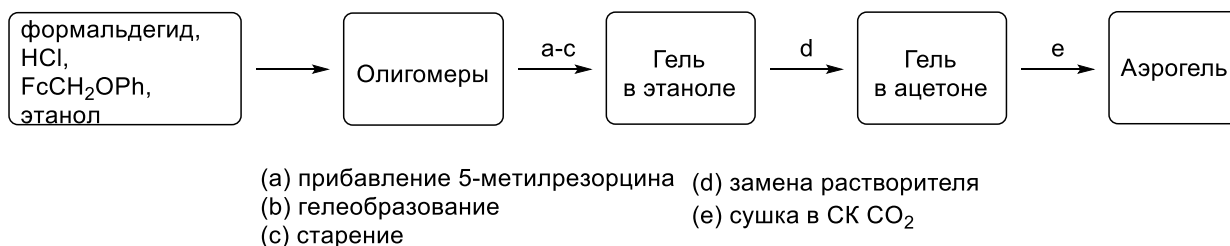


Рисунок 5. Схема получения резорцин-формальдегидных аэрогелей с **6**

Поскольку процессы гелеобразования чрезвычайно чувствительны к внешним условиям, для статистической надежности синтез каждого образца воспроизводился не менее 3-х раз. Важной экспериментальной особенностью синтеза этих композитных гелей является то, что молярные соотношения резорциновых и ферроценовых компонентов в конечном продукте не воспроизводят соотношение вводимых в процесс компонентов. Во всех образцах содержание ферроценовых звеньев занижено по сравнению с составом исходной смеси. И хотя увеличение количества вводимого в процесс ферроценсодержащего соединения приводит к увеличению его содержания в конечном продукте, но эффективность внедрения быстро падает. В целом, такая ситуация нередко наблюдается при синтезе композитных материалов на основе базового сшитого трехмерного каркаса. Это свидетельствует о том, что различные структурные позиции в формирующемся базовом трехмерном полимере характеризуются достаточно широким диапазоном реакционной активности.

Приведенные выше синтезы композитных резорцин-формальдегидных аэрогелей оказались успешными в диапазоне стартовых соотношений реагентов (**1** и **4** или **6**) от 95/5 до 85/15. Расширить этот диапазон в сторону увеличения количества вводимого в процесс производного ферроцена не удастся по причине ограниченной растворимости исходных и конечных соединений в этаноле.

Полученные материалы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов:

- Методом Мессбауэровской и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было показано, что все железо в полученных материалах входит в состав ферроценовых колец, включенных в структуру аэрогеля и присутствует в двух степенях окисления +2 и +3, при этом первая преобладает (приблизительное соотношение ферроцена/ферроцена – 7/3) При протекании поликонденсации не

происходит разрушения ферроценового каркаса, сэндвич-структура остается незатронутой, а хвостовые части ферроценовых звеньев участвуют в реакциях (Рисунок 6).

- ИК спектры модифицированных аэрогелей аналогичны ИК спектрам резорцин-формальдегидных аэрогелей.
- Методом адсорбции азота была установлена удельная площадь поверхности образцов.
- Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что все образцы являются мезопористыми с различным размером зерна. Эти изменения, вероятно, являются результатом участия добавленных звеньев ферроцена в образовании золь – геля (Рисунок 7).

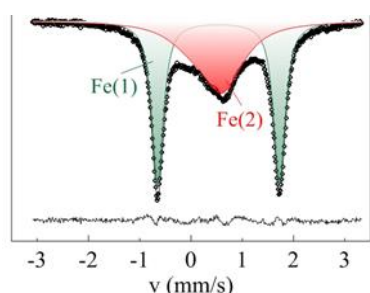


Рисунок 6. Мессбауэровский спектр образца 2a

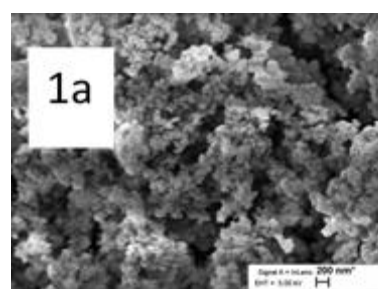


Рисунок 7. СЭМ изображение образца 1a

- Методом термогравиметрического анализа в инертной атмосфере было установлено, что общий ход деградации модифицированных материалов совпадает с ходом деградации, характерным для резорцин-формальдегидных аэрогелей.
- Методом атомноабсорбционной спектроскопии определено содержание железа в полученных материалах.

Основные результаты, характеризующие состав полученных аэрогелей, представлены в Таблице 1. Погрешности представлены в тексте диссертации.

Таблица 1. Основные характеристики ферроценсодержащих аэрогелей, полученных в этаноле

Аэрогель	1a	2a	1b	2b	3b
Мономеры	1 : 6 : 2	1 : 6 : 2	1 : 4 : 2	1 : 4 : 2	1 : 4 : 2
Мольное соотношение мономеров	95:5:300	85:15:300	95:5:295	90:10:290	85:15:285
Теоретическое содержание железа (% по массе)	1.67	4.59	1.72	3.73	4.95
Содержание железа по данным ААС (% по массе)	1.32	1.86	1.33	2.18	1.96
Плотность (г/см ³)	0.12	0.10	0.29	0.14	0.12
Площадь поверхности (м ² /г)	124	54	240	159	70
Общий объем пор (мм ³ /г)	344	75	128	414	366

Таким образом, использованный нами подход позволил успешно получить первые образцы композитных ферроценсодержащих аэрогелей. Однако в ходе экспериментов быстро и серьезным образом проявили себя методические ограничения. Первое – это очень большая продолжительность (около 14 дней) каждого эксперимента, что, в целом, мало технологично. Второе – это серьезные ограничения, связанные с растворимостью как исходных, так и конечных продуктов, иными словами, легко протекающая коагуляция в реакционной смеси, что ведет к образованию компактных полимеров.

Принципиальный прорыв был сделан нами, когда впервые в синтезе резорцин-формальдегидных гелей, а в нашем случае, уже композитных гелей, был использован диоксан в качестве растворителя. Его использование позволило решить проблемы ограниченной растворимости, возникшие при использовании этанола, практически полностью устранило проблемы коагуляции в реакционной смеси, а также привело к резкому увеличению скорости формирования и старения геля. При использовании методики, разработанной для получения гелей в этаноле, в диоксане удалось получить устойчивые гели с использованием **4**, 1-ферроценилэтанола (**9**) и **6**, а также использовать резорцин (**7**) вместо 5-метилрезорцина, что было ранее невозможно.

Было установлено, что гелеобразование по описанной ранее методике с использованием резорцина происходит в широком соотношении мономеров:

- 95/5 – 60/40 для ферроценилметанола (**4**),
- 95/5 – 60/40 1-ферроценилэтанола (**9**),
- 95/5 – 65/35 для ферроценилметилфенилового эфира (**6**).

Гелеобразование в диоксане происходило с большей скоростью, в сравнении с этанолом, а также возможно использование как 5-метилрезорцина, так и резорцина. Скорость гелеобразования уменьшилась с 1-2 суток до 4-6 часов с существенно увеличенным содержанием производных ферроцена в исходной смеси. Основные результаты изучения физико-химических свойств полученных материалов представлены в Таблице 2. Разрушение ферроценового каркаса по данным мессбауэровской спектроскопии в описанных образцах отсутствует, железо присутствует в двух степенях окисления +2 и +3, при этом первая преобладает.

Таблица 2. Основные характеристики ферроценсодержащих аэрогелей, полученных в диоксане

Аэрогели, полученные из 1 и 4								
Аэрогель	1с	2с	3с					
Мольное соотношение 1 и 4	95: 5	90:10	85:15					
Теоретическое содержание	1.7	3.7	4.9					

железа (% по массе)								
Содержание железа (% по массе)	0.8	1.4	2.2					
Площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$)	750	790	710					
Аэрогели, полученные из 7 и 4								
Аэрогель	1d	2d	3d	4d	5d	6d	7d	8d
Мольное соотношение 7 и 4	95: 5	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30	65:35	60:40
Теоретическое содержание железа (% по массе)	1.9	3.7	5.3	7.0	8.5	10.0	11.5	12.7
Содержание железа (% по массе)	1.7	3.7	3.6	-	7.9	7.8	9.0	11.0
Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)	0.49	0.47	0.47	0.37	0.31	0.30	0.20	0.11
Площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$)	-	110	-	-	120	100	-	160
Аэрогели, полученные из 7 и 9								
Аэрогель	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
Мольное соотношение 7 и 9	95: 5	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30	65:35	60:40
Теоретическое содержание железа (% по массе)	1.9	3.6	5.3	6.8	8.3	9.7	11.0	12.3
Содержание железа (% по массе)	1.7	3.5	5.2	5.2	7.6	7.5	8.5	9.5
Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)	0.23	0.21	0.17	0.16	0.15	0.15	0.15	0.14
Площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$)	-	250	-	220	-	165	105	50
Аэрогели, полученные из 7 и 6								
Аэрогель	1f	2f	3f	4f	5f	6f	7f	
Мольное соотношение 7 и 6	95: 5	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30	65:35	
Теоретическое содержание железа (% по массе)	1.9	3.6	5.2	6.7	8.2	9.5	10.8	
Содержание железа (% по массе)	1.5	2.7	4.6	3.7	7.3	7.5	8.5	
Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)	0.53	-	-	0.22	0.16	0.14	0.13	
Аэрогели, полученные из 7 и 10								
Аэрогель	1g	2g						
Мольное соотношение 7 и 10	70:30	60:40						
Теоретическое содержание железа (% по массе)	6.0	7.0						
Содержание железа (% по массе)	6.8	7.6						
Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)	0.23	0.14						

Нами были осуществлены модельные реакции **4** с **7**, **4** с **1** (Рисунок 8). В обоих случаях образуются смеси производных ферроцена различного состава, из которых удалось выделить и идентифицировать **8a** и **8b**, **8c** и **8d**. Исследования методом ТСХ реакционной смеси в диоксане и в этаноле указывает на образование аналогичных продуктов. Результаты данного эксперимента дают представление о том, как производные

ферроцена встраиваются в полимерную цепь. Также было установлено, что при перемешивании в кислой среде **4** в диоксане и в этаноле в отсутствие резорцина химические превращения отсутствуют.

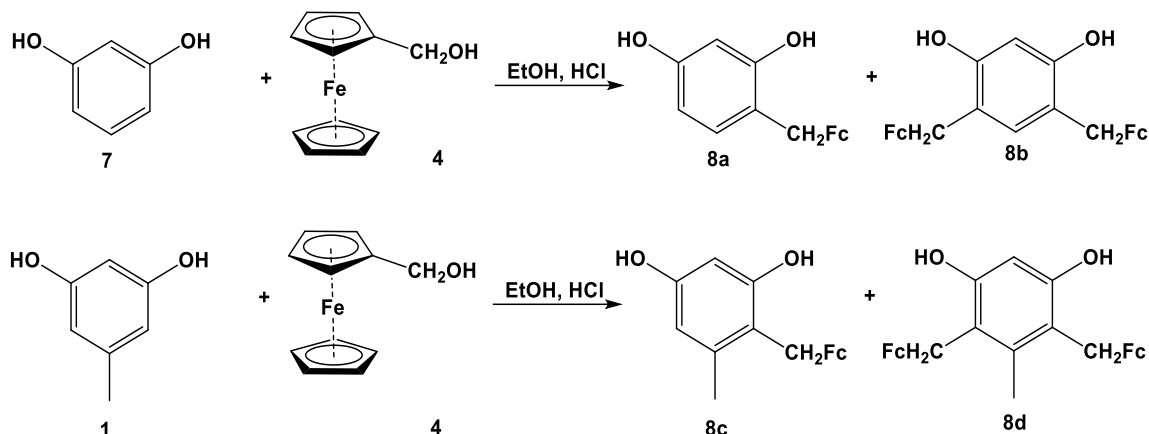


Рисунок 8. Схема получения соединений **8a – 8d**.

Необходимо отметить, что плотность полученных материалов уменьшается при увеличении содержания производных ферроцена. При этом материалы даже с малым содержанием производных ферроцена имеют большую удельную площадь поверхности в сравнении с классическим, не содержащим ферроцена, материалом, полученным в аналогичных условиях. Все полученные материалы можно охарактеризовать как мезопористые, морфология поверхности материалов аналогична морфологии типичного резорцин-формальдегидного аэрогеля. Аэрогели имеют зернистую структуру, состоящую из связанных сфер с незначительными различиями в размере зерна.

2.2. Композитные аэрогели на основе азотсодержащих производных ферроцена

Следующим шагом в тестировании ферроценосодержащих производных для синтеза композитных резорцин-формальдегидных аэрогелей стали азотсодержащие производные. В качестве таковых тестировались ферроценосодержащие имины, амины или амиды. Они могут быть использованы для получения модифицированных резорцин-формальдегидных, силоксановых или полиамидных аэрогелей. Материалы последнего типа на данный момент нам получить не удалось.

Учитывая кислотный катализ в уже реализованных нами синтезах ферроценгибридных аэрогелей, подходящими объектами для изучения являлись ферроценосодержащие амиды, которые в протекающих процессах должны участвовать аналогично ферроцендиметилфениловому эфиру (**6**). Успех в синтезе аэрогелей в этом новом направлении обещает появление дополнительных ценных характеристик, так как в таком случае в конечном продукте потенциально появляется еще один самостоятельный

элемент — атом азота, что позволит вводить в структуру материала ценные гетероциклические системы, лиганды, а через них и комплексные каталитические центры.

Получение азотсодержащих, в особенности полифункциональных производных, ферроцена является трудоемкой задачей. Большинство известных подходов, позволяющих получать ферроценсодержащие диамины, характеризуется низкими выходами. К сожалению, удобных для таких тестов уже готовых коммерчески доступных азот-замещенных ферроценовых производных не нашлось и нам пришлось синтезировать их самостоятельно.

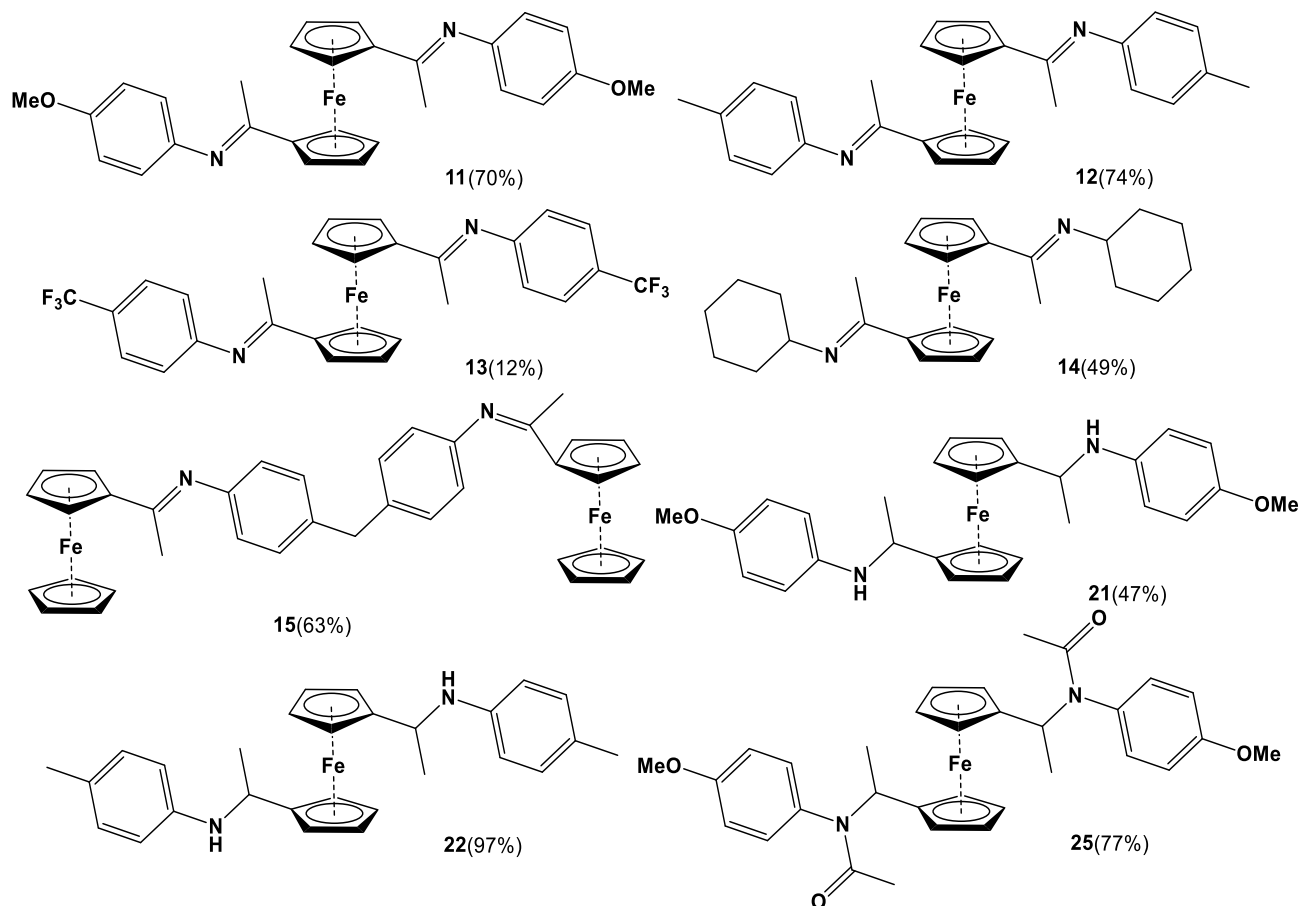


Рисунок 9. Азотсодержащие производные ферроцена

Нами была разработан подход, позволяющий с высокими выходами получать ферроценсодержащие диимины, которые могут быть восстановлены до соответствующих диаминов (Рисунок 9). Для этого на первой стадии в присутствии титансодержащего катализатора **10** проводили реакции сульфинильного метатезиса (Рисунок 10). Некоторые из полученных иминов были восстановлены до диаминов, один из которых был успешно превращен в диамид.

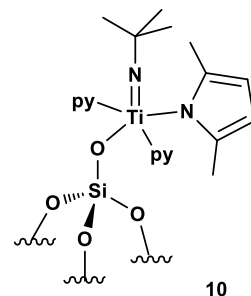


Рисунок 10. Структурная формула катализатора **10**

В соответствии с рисунком 11 мы осуществили синтез серии новых азотсодержащих ферроценовых производных.

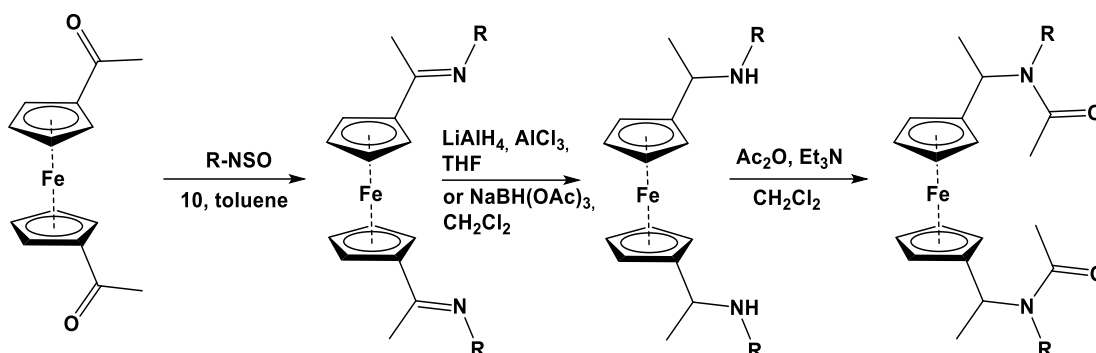


Рисунок 11. Схема получения ферроценосодержащих амидов, аминов и иминов

Диамид **25** активно встраивается в аэрогель по разработанной ранее методике, характеристики полученных аэрогелей представлены в Таблице 2. На данный момент работа в этом направлении продолжается.

Амин **21**, а также амины **23** и **24** (Рисунок 12) были использованы для получения силиконовых аэрогелей по схеме, представленной на рисунке 13. Была получена группа материалов с максимальным содержанием железа 1.7% по массе. Более подробно описание данной части работы представлено в тексте диссертации. Работа в данном направлении продолжается.

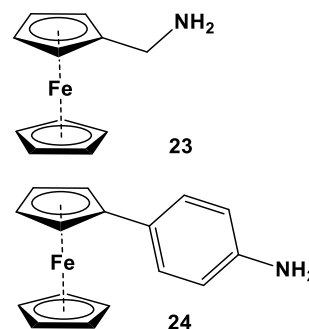


Рисунок 12. Амины **23** и **24**

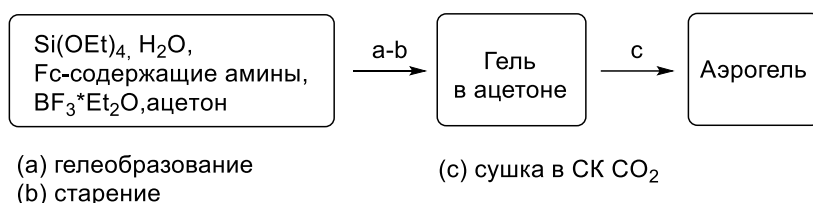


Рисунок 13. Схема получения силиконовых аэрогелей с использованием ферроценосодержащих аминов

3. Композитные аэрогели силиконовой природы

3.1. Синтез ферроценосодержащих алкоксисиланов

Второе семейство ферроценосодержащих гибридных аэрогелей было создано нами на основе классических силиконовых аэрогелей. В качестве основного был выбран подход, основанный на получении материалов в процессе гидролиза с последующей поликонденсацией $\text{Si}(\text{OR})_4$ в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в ацетоне, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$.

Наиболее перспективным маршрутом мы считали использование мягко протекающих реакций совместного гидролиза тетраалкоксисиланов $\text{Si}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) и

специально синтезированных нами ферроцензамещённых триалкоксисиланов Fc-X-Si(OR)_3 или диалкоксисиланов $\text{Fc-X-SiR}'(\text{OR})_2$, где $\text{R} = \text{Me, Et}$; $\text{R}' = \text{Me}$.

Общий процесс в этих условиях выглядит, как показано на рисунке 14. При этом конечная брутто-формула представляет лишь приблизительный состав результирующих материалов.



Рисунок 14. Схема получения композитного силоксанового геля

Реализация этого процесса представляется как потенциально универсальный метод, позволяющий включать в аэрогельный каркас различные лабильные структуры. В нашем случае осуществление этого пути потребовало синтеза набора силилированных производных ферроцена, поскольку подходящих коммерческих соединений не существовало.

Серия необходимых нам силилзамещённых ферроценов была получена реакциями гидросилилирования алкоксисиланами HSi(OEt)_3 и HSiMe(OMe)_2 различных по строению олефиновых и ацетиленовых производных ферроцена. В качестве катализатора процесса использовали катализатор Карстедта (**[Pt]**) (Рисунок 15), который зарекомендовал себя как эффективный коммерчески доступный катализатор.

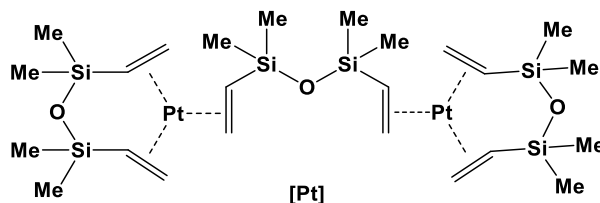


Рисунок 15. Структурная формула **[Pt]**

Первоначально реакцию проводили в гексане или толуоле, однако наилучшие результаты были достигнуты при проведении синтезов непосредственно в среде самих жидких гидросилилирующих реагентов. Оптимальным условием для проведения реакции гидросилилирования оказалось использование эквимольного соотношения алкоксисилана и производного ферроцена при 60°C в течение 4 часов. Результаты гидросилилирования ферроценсодержащих алкенов и алкинов различного строения представлены на рисунках 16, 17 и 18.

Было установлено, что реакция протекает при использовании терминальных алкенов. Использование интернальных алкенов, а также терминальных диенов не позволяет получить необходимые продукты.

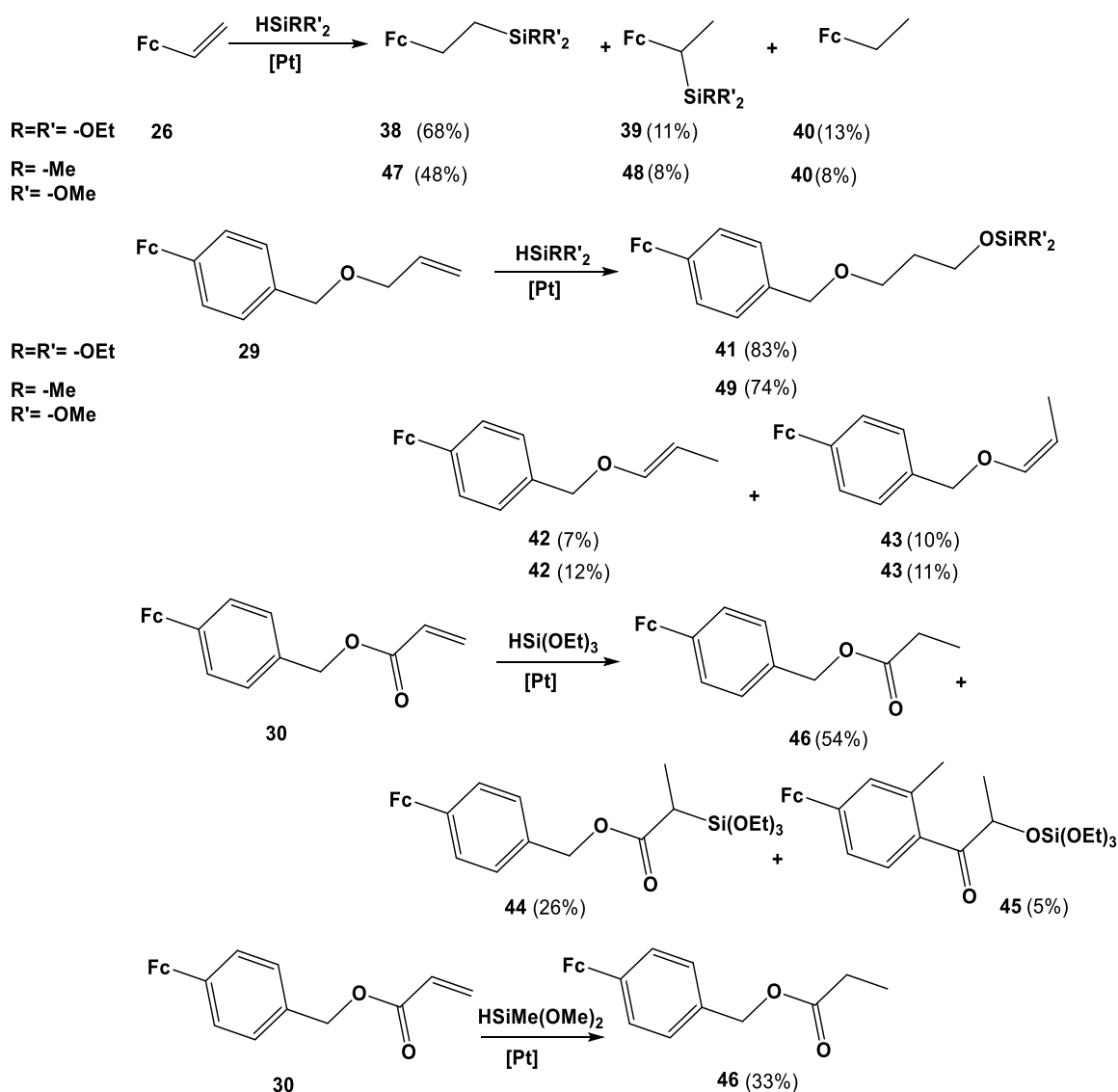


Рисунок 16. Схема гидросилирования алкенов

Известно, что алкины в присутствии катализатора Карstedта также способны вступать в реакции гидросилилирования. Для сравнения реакционной способности ферроценсодержащих алкенов и алкинов гидросилилирование последних мы проводили в тех же условиях (60°C, 4 часа). Результаты представлены на рисунках 17 и 18.

Было установлено, что реакции гидросилилирования терминальных алкинов протекают с образованием смеси цис- и транс- изомеров. Ни один из полученных силилированных алкенов не гидрируется и не гидросилилируется далее. Гидросилилирование интернальных алкинов также приводит к образованию смеси изомеров.

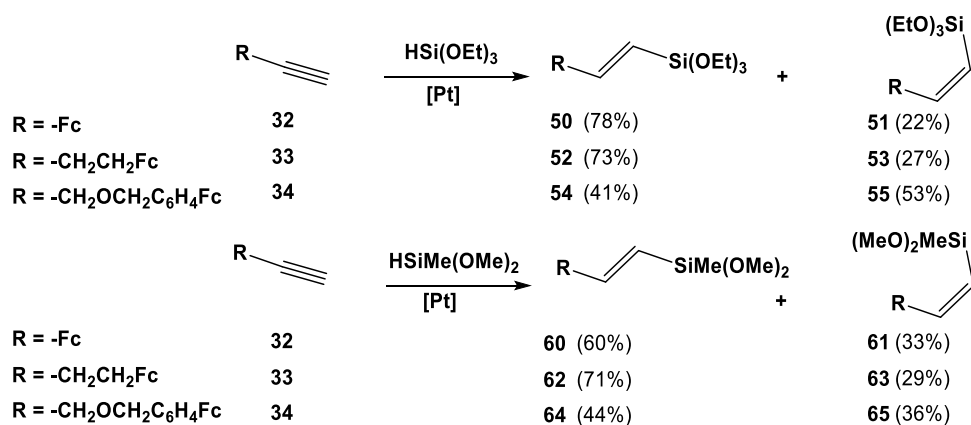


Рисунок 17. Схема гидросилилирования терминальных алкинов

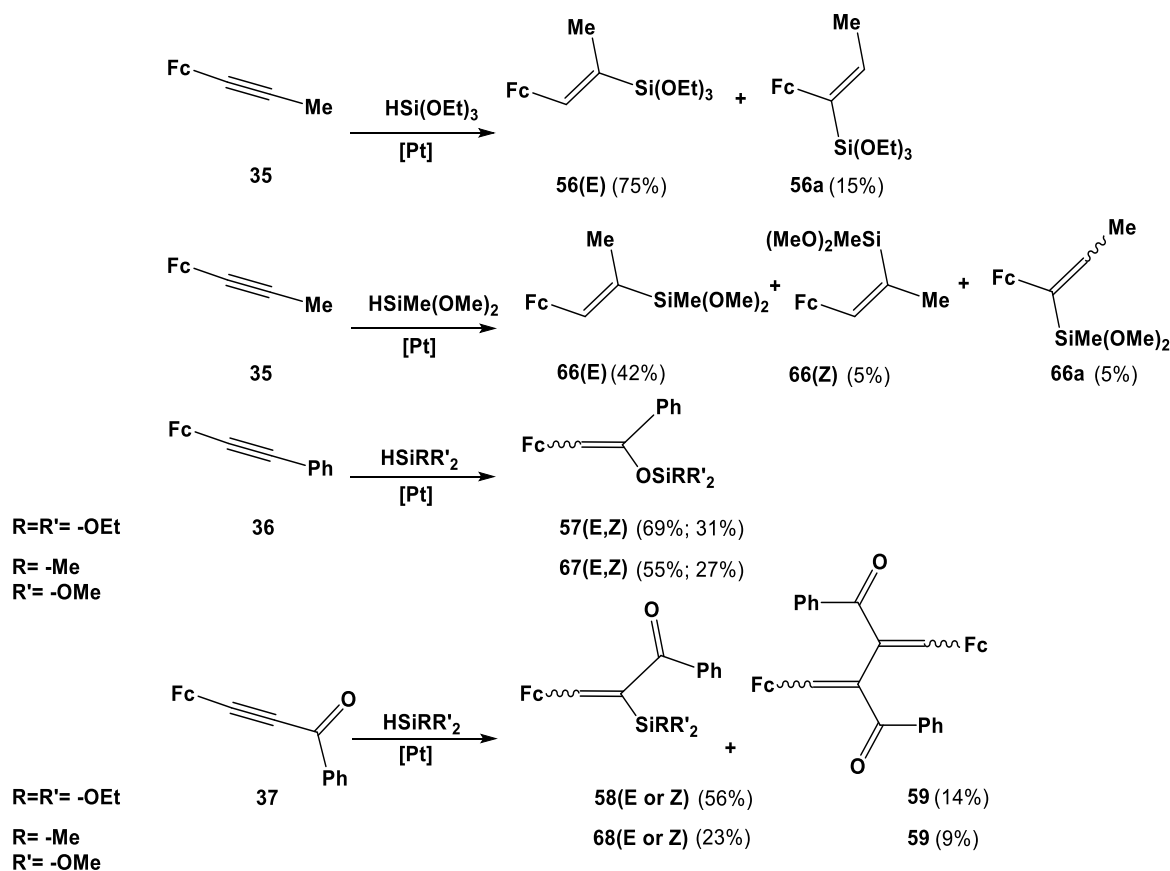


Рисунок 18. Схема гидросилилирования интернальных алкинов

Следует подчеркнуть, что реакция гидросилилирования, несмотря на многолетнюю историю и ее несомненную синтетическую привлекательность, остается реакцией, которую приходится отнести к среднеэффективным. Она во многих случаях не дает высоких выходов, а также часто не отличается высокой регио- и стереоселективностью. Кроме того, некоторые непредельные соединения вообще не вступают в нее. Именно поэтому нами было осуществлено широкое синтетическое тестирование в этой области.

Легко увидеть, что ряд реакций приводит к образованию смеси цис- и транс-изомеров. Их разделение возможно, но затруднительно, так как они имеют схожую растворимость и практически совпадающую хроматографическую подвижность. Мы

считали, что на нынешнем этапе нет необходимости в их разделении. Главная задача – это подбор условий для их эффективного включения в процесс гелеобразования.

3.2. Композитные аэрогели на основе ферроценсодержащих алкоксисиланов

Полученные ферроценсодержащие силаны **41** и смеси изомеров **38** и **39**, **50** и **51**, **52** и **53**, **54** и **55**, **56(E)** и **56a**, **57(E,Z)**, **67(E,Z)** были использованы для получения аэрогелей путем гидролиза с последующей соконденсацией с $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS). Введение ферроценового фрагмента вызывает резкое уменьшение скорости гелеобразования, что привело к необходимости корректировки методики получения аэрогелей. Основные этапы представлены на рисунке 19.

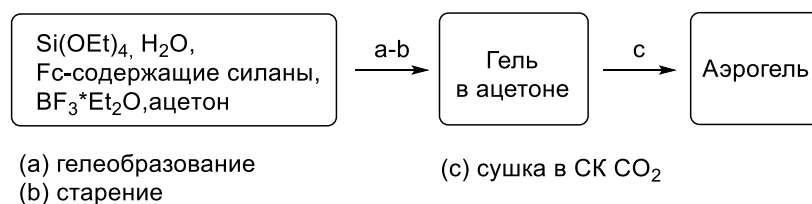


Рисунок 19. Основные этапы получения силоксановых аэрогелей

Устойчивые аэрогели, содержащие описанные в главе 3.1. ферроценсодержащие алкокосисиланы, были получены в диапазоне мольных соотношений $\text{Si}(\text{OEt})_4$ /ферроценсодержащий алкоксисилан от 9 : 1 до 2 : 1. Было установлено, что объем молекулы алкоксисилана влияет на диапазон возможных соотношений мономеров, пригодных для получения алкоксисилана: для всех алкоксисиланов были получены образцы с соотношением 9 : 1, для силанов **38** и **39**, **50** и **51**, **52** и **53**, **54** и **55**, **41** – при соотношении 4 : 1, а для смеси **50** и **51** – при соотношении 2 : 1. Полученные материалы охарактеризованы физико-химическими методами (сканирующей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, методом адсорбции азота) и представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Основные характеристики аэрогелей, полученных с использованием ферроценсодержащих силанов

Аэрогели, полученные из алкоксисиланов, полученных из терминальных алкенов и алкинов								
Аэрогель	Si-1	Si-2	Si-4	Si-5	Si-6	Si-7	Si-8	Si-9
Мономеры	TEOS, смесь 38, 39	TEOS, смесь 38, 39	TEOS, смесь 50, 51	TEOS, смесь 50, 51	TEOS, смесь 50, 51	TEOS, 41	TEOS, смесь 52, 53	TEOS, смесь 54, 55
Мольное соотношение мономеров	9:1	4:1	9:1	4:1	2:1	9:1	9:1	9:1
Теоретическое содержание железа	6.9	11.1	7.0	11.1	14.6	6.0	6.7	6.0

(% по массе)								
Содержание железа (% по массе)	3.9	9.8	3.9	8.7	6.4	4.3	4.6	4.0
Плотность (г/см ³)	0.38	0.39	0.23	0.30	0.39	0.26	0.39	0.31
Площадь поверхности (м ² /г)	898	608	734	635	-	-	-	-
Аэрогели, полученные из алкоксисиланов, полученных из интернальных алкинов								
Аэрогель	Si-10	Si-11	Si-12	Si-13				
Мономеры	TEOS, смесь 56(E), 56a	TEOS, смесь 57(E,Z)	TEOS, смесь 67(E,Z)	TMOS, смесь 67(E,Z)				
Мольное соотношение мономеров	9:1	9:1	9:1	9:1				
Теоретическое содержание железа (% по массе)	6.8	6.4	6.1	6.1				
Содержание железа (% по массе)	3.6	4.6	3.0	3.3				
Плотность (г/см ³)	0.36	0.25	0.49	0.48				

Все полученные материалы демонстрируют аналогичность общей структуры материалов, но наличие при этом детектируемых различий в размере и структуре зерна, что влияет на удельную площадь поверхности. Полученные мессбауэровские спектры свидетельствуют о включении ферроценовых субъединиц в структуру полимера без разрушения металл-углеродных связей (Рисунок 20).

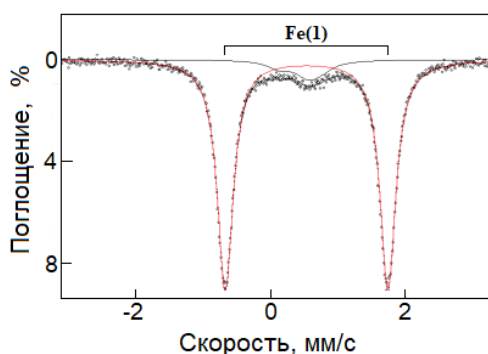


Рисунок 20. Мессбауэровский спектр образца Si-2

Полученные результаты указывают на достаточно высокую реакционную способность полученных кремнийсодержащих производных ферроцена в реакциях, протекающих при гелеобразовании и их активном встраивании в полимерный каркас.

Таким образом, нами впервые разработан метод эффективного получения композитных силоксановых аэрогелей, в которых модифицирующий компонент прочно встраивается в полимерную цепь

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе собраны и проанализированы литературные данные, описывающие подходы к получению и химической модификации резорцин-формальдегидных и силоксановых аэрогелей. Детально проанализированы проблемы гидросилилирования алкенов и алкинов.

В работе предложена, опробована и доказана своей практической применимостью стратегия синтеза композитных металлосодержащих аэрогелей, реализованная на основе кинетически-контролируемой соконденсации правильно подобранных компонентов. Нами получены ферроценсодержащие аэрогели резорцин-формальдегидной и силоксановой природы с широким диапазоном числа включенных ферроценовых звеньев. Доказано что ферроцен встраивается в полимерную цепь без разрушения сэндвичевой структуры металлокомплекса. Найдены производные ферроцена, эффективно выстраивающиеся в полимерную структуру каждого из этих аэрогелей. Определена верхняя граница стабильности аэрогельных материалов по количеству включенного ферроцена.

Разработана методика получения ферроценсодержащих алкоксисиланов в присутствии катализатора Карstedта из ферроценсодержащих алкинов и терминальных алкенов, являющихся прекурсорами композитных аэрогелей.

Разработана методика получения дииминов из 1,1'-диацетилферроцена и *N*-сульфиниламинов или 1-ацетилферроцена и *N*-сульфинилдиаминов в присутствии гетерогенного катализатора на основе титана, продемонстрирована возможность их восстановления до диаминов, что позволяет применять их в качестве доступных прекурсоров композитных аэрогелей.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработан метод получения гибридных ферроценсодержащих резорцин-формальдегидных аэрогелей. В ходе решения этой задачи экспериментальным путем подобраны пригодные для включения в гибридные аэрогели ферроценовые производные, впервые использован диоксан в качестве растворителя для получения резорцин-формальдегидных аэрогелей. Разработан многостадийный процесс получения аэрогелей, включающий: синтез и формирование геля, поэтапную смену растворителя в геле, очистку геля от примесей и сверхкритическую сушку. Определена верхняя граница стабильности аэрогелей по содержанию ферроценовых звеньев и измерены ключевые физические

характеристики полученных аэрогелей, доказано сохранение сэндвичевой ферроценовой структуры во всех полученных образцах.

2. Синтезирована серия ферроценосодержащих иминов и аминов с использованием новой в химии ферроценовых производных реакции сульфенильного метатезиса. Диамин использован при получении силоксанового аэрогеля, а его производное для получения резорцин-формальдегидного аэрогеля.

3. Серия ферроцензамещенных алкенов и алкинов исследована в реакциях гидросилилирования с использованием $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ и $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$ в присутствии катализатора Карстедта. Установлено, что в реакцию гидросилилирования вступают только монозамещенные терминальные алкены, при этом присоединение силанов протекает с доминированием продукта антмарковниковского присоединения, побочным процессом является гидрирование. Терминальные алкины силилируются по терминальному атому углерода, давая смесь цис- и транс-изомеров; интернальные алкины дают смеси регио- и стерео-изомеров силилированных алкенов. Разделения изомеров на данном этапе работы не осуществлялось; продуктов восстановления исходных алкинов и образующихся силилированных алкенов не обнаружено.

4. Разработан метод получения композитных ферроценосодержащих силоксановых гелей путем совместной поликонденсации смесей силильных производных ферроцена с тетраэтоксисиланом. Полученные гели сверхкритической флюидной сушкой превращены в аэрогели. Определена верхняя граница стабильности аэрогелей в зависимости от соотношения реагентов и измерены ключевые физические характеристики, доказано сохранение сэндвичевой ферроценовой структуры во всех полученных образцах.

Перспективы дальнейшего развития: эффективные и мягкие условия формирования ферроценосодержащих композитных аэрогелей, полученных модификацией классических резорцин-формальдегидных и силоксановых аэрогелей, создают надежный фундамент для получения широчайшего спектра структурно аналогичных аэрогелей с включением металлокомплексов различной природы, в том числе, обладающих и каталитическими свойствами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ

- 1) **Erkhova L.**, Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu H., Wang L., Danilson M., Koel M. Ferrocene Introduced into 5-Methylresorcinol-Based Organic Aerogels // *Polymers* – 2020. – V. 12. – P.1582–1594. EDN: GRUDCD. Импакт-фактор 0,918 (SJR). Объем 0.94 п.л.. Личный вклад автора 50%.
- 2) Pichugov A., Bushkov N., **Erkhova L.**, Zhizhko P., Gagieva S., Zarubin D., Ustynyuk N., Lemenovskii D., Yu H., Wang L. Synthesis of 1,1'-diacetylferrocene imines via catalytic oxo/imido heterometathesis // *Journal of Organometallic Chemistry* – 2019. – V. 887. – P. 1–4. EDN: INWLSV. Импакт-фактор 0,385 (SJR). Объем 0.38 п.л.. Личный вклад автора 20%.
- 3) Панова Л.В., Леменовский Д.А., Афанасов М.И., Крутько Д.П., Попков М.А., Бурлуцкий Р.О., Брусова М.М., Коэль М., Болобаев Ю., Таланова В.Н., Буяновская А.Г. Модифицированные ферроценом резорцин-формальдегидные аэрогели // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика* – 2023 – Т.18. – № 1. – С. 38–51. EDN: QXVUZ0. Импакт-фактор 0,114 (РИНЦ). [Panova L.V., Lemenovskii D.A., Afanasov M.I., Popkov M.A., Burlutskiy R.O., Brusova M.M., Koel M., Bolobajev J., Talanova V.N., Buyanovskaya A.G. Ferrocene-modified resorcinol-formaldehyde aerogels // *Russian Journal of Physical Chemistry B* – 2023 – V. 17. – № 7. – P. 1526-1533. EDN: OXQCEC. Импакт-фактор 0,244 (SJR)]. Объем 1.25 п.л.. Личный вклад автора 50%.
- 4) **Панова Л.В.**, Брусова М.М., Крутько Д.П., Леменовский Д.А., Попков М.А., Афанасов М.И., Дядченко В.П., Бурлуцкий Р.О., Панов Ю.М., Иоутси В.А. Гидросилилирование ферроценомодержащих алкенов и алкинов — путь к силоксановым аэрогелям, модифицированным ферроценом // *Известия Академии наук. Серия химическая* – 2024 – Т. 73 – № 2. – С. 396–413. EDN: KRBQIC. Импакт-фактор 1,035 (РИНЦ). [Panova L.V., Brusova M.M., Krut'ko D.P., Lemenovskii D.A., Popkov M.A., Afanasov M. I., Dyadchenko V.P., Burlutsky R.O., Panov Y.M., Ioutsi V.A. Hydrosilylation of ferrocene-containing alkenes and alkynes as a route to siloxane aerogels modified with ferrocene // *Russian Chemical Bulletin* – 2024 – V. 73. – № 2. – P. 396–413. EDN: MZMIJZ. Импакт-фактор 0,305 (SJR)] Объем 1.84 п.л.. Личный вклад автора 45%.
- 5) **Панова Л.В.**, Леменовский Д.А., Афанасов М.И., Попков М.А., Бурлуцкий Р.О., Брусова М.М., Таланова В.Н., Холоднов Д.Н. Модифицированные ферроценом силоксановые аэрогели // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика* – 2024 – Т.19 – № 1 – С. 56–67. EDN: WQYSTY. Импакт-фактор 0,114 (РИНЦ). [Panova L.V., Lemenovskii D.A., Afanasov M.I., Popkov M.A., Burlutsky R.O., Brusova M.M., Talanova V.N., Kholodkov D.N. Ferrocene-Modified Siloxane Aerogels // *Russian Journal of Physical Chemistry B* – 2024 – V. 18. – № 7. – P. 1745-1751. EDN: CTVJMS. Импакт-фактор 0,244 (SJR)]. Объем 0.98 п.л.. Личный вклад автора 50%.