

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Панова Людмила Викторовна

**Получение аэрогелей, модифицированных производными
ферроцена**

1.4.3. Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Леменовский Дмитрий Анатольевич

Москва – 2025

Оглавление

1. Введение	4
2. Литературный обзор.....	10
2.1. Общие представления об аэрогелях	10
2.2. Аэрогели на основе резорцина и его производных и формальдегида.....	13
2.2.1. Классический подход к получению	13
2.2.2. Модификация резорцин-формальдегидных аэрогелей.....	16
2.3. Аэрогели на основе оксида кремния	19
2.3.1. Классический подход к получению	19
2.3.2. Модификация аэрогелей на основе оксида кремния	21
2.4. Методы получения соединений со связью C-Si	24
2.4.1. Механизм реакций гидросилилирования и влияние природы силана на протекание реакции	27
2.4.2. Металлокомплексный катализ	32
2.4.2.1. Платина и металлы 10 группы	32
2.4.2.2. Родий.....	36
2.4.2.3. Рутений	37
2.4.2.4. Никель.....	38
2.4.2.5. Кобальт	39
2.4.2.6. Рений.....	40
2.4.2.7. Палладий	40
2.4.2.8. Лантан, иттрий и ранние переходные металлы	41
2.4.2.9. Железо	42
2.4.2.10. Щелочные и щелочноземельные металлы	43
2.4.2.11. Кислоты Льюиса	43
2.4.2.12. Радикальное гидросилирирование.....	44
2.4.2.13. Иммобилизованные катализаторы.....	45
3. Обсуждение результатов.....	47

3.1. Получение резорцин-формальдегидных аэрогелей, содержащих ферроценовые фрагменты	47
3.2. Получение ферроценсодержащих дииминов, диаминов и диамидов	62
3.3. Модификация силоксановых аэрогелей ферроценсодержащими аминами	67
3.4. Гидросилилирование ферроценсодержащих алkenов и алкинов	70
3.5. Получение силоксановых аэрогелей, содержащих ферроценовые фрагменты.....	85
4. Экспериментальная часть	91
4.1. Методики синтеза исходных веществ	93
4.2. Получение ферроценсодержащих дииминов.....	117
4.3. Гидросилилирование алkenов и алкинов	123
4.4. Получение аэрогелей.....	134
5. Заключение.....	142
6. Список литературы.....	144

1. Введение

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 аэрогельного 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 посвященных введению металлорганических фрагментов практически отсутствуют.

Целью исследования является создание общих методов получения резорцин-формальдегидных аэрогелей и аэрогелей на основе оксида кремния, модифицированных введением металлорганических 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 ферроценсодержащие диимины, ферроценсодержащие 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 ферроценсодержащих 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 препартивная методика получения ферроценсодержащих алкоксисиланов путем гидросилилирования в присутствии катализатора Карстедта ферроценсодержащих алкинов и терминальных алkenов.

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 ферроценсодержащих аминов и алcoxисилианов. Определена верхняя граница стабильности для материалов, полученных с использованием алcoxисилианов 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 ферроценсодержащие алcoxисилианы в присутствии катализатора Карстедта из ферроценсодержащих алкинов и терминальных алkenов, 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 ферроценсодержащих алcoxисилианов, ферроценсодержащих 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 CO_2 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, атомноабсорционной 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'-дикацетилферроцена и *N*-сульфиниламинов или 1-ацетилферроцена и *N*-сульфинилдиаминов в присутствии гетерогенного катализатора на основе титана;
- 3) Ферроценсодержащие алкоксисиланы могут быть синтезированы путем гидросилирирования монозамещенных ферроценов с кратными связями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ 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 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 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 "Полимимеры-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.

2. Литературный обзор

2.1. Общие представления об аэрогелях

Аэрогель – это открытая нежидкая коллоидная или полимерная система, состоящая из неплотно упакованных связанных частиц или волокон. Данные материалы характеризуются высокой пористостью (более 90% по объему), развитой поверхностью и низкой плотностью (обычно менее 0,2 г/см³). Поры аэрогеля заполнены воздухом, что достигается в процессе сушки практически любого влажного геля в условиях, сохраняющих его объем и строение [1]. Внешний вид аэрогеля представлен на *Рисунке 1*.



Рисунок 1. Аэрогель [2]

Аэрогели были известны с 30-х годов 20 века – первый неорганический аэрогель был получен на основе оксида кремния в 1932 году С. Кистлером. Впоследствии было получено большое количество разнообразных неорганических аэрогелей на основе оксидов лития, бора, железа, хрома, циркония и других металлов, имеющих разнообразное применение: их используют в качестве составляющих детекторов для черенковского излучения, тепло- и звукоизолятов, катализаторов и подложек для катализаторов, биосенсоров [3, 4].

Органические аэрогели появились значительно позже – в 1989 году [1, 5]. Сегодня известны аэрогели на основе формальдегида и фенола (PF аэрогели), формальдегида и резорцина или его производных (RF аэрогели), формальдегида и меламина (MF аэрогели), полиамидов, полииамидов, а также природных полимеров, например, целлюлозы, крахмала и пектинов. Данные материалы также нашли широкое применение – они используются в качестве основы для создания углеродных аэрогелей, адсорбционных материалов, для хранения водорода и других газов, а также в качестве носителей для катализаторов на основе переходных металлов, в качестве электродов или топливных элементов,

биосенсоров, медицинских имплантатов и для доставки лекарств в организм человека [1, 4].

В последние годы особую популярность набирают композитные (гибридные) аэрогели, состоящие из органических и неорганических фрагментов одновременно. Классификация аэрогелей представлена на *Рисунке 2*.

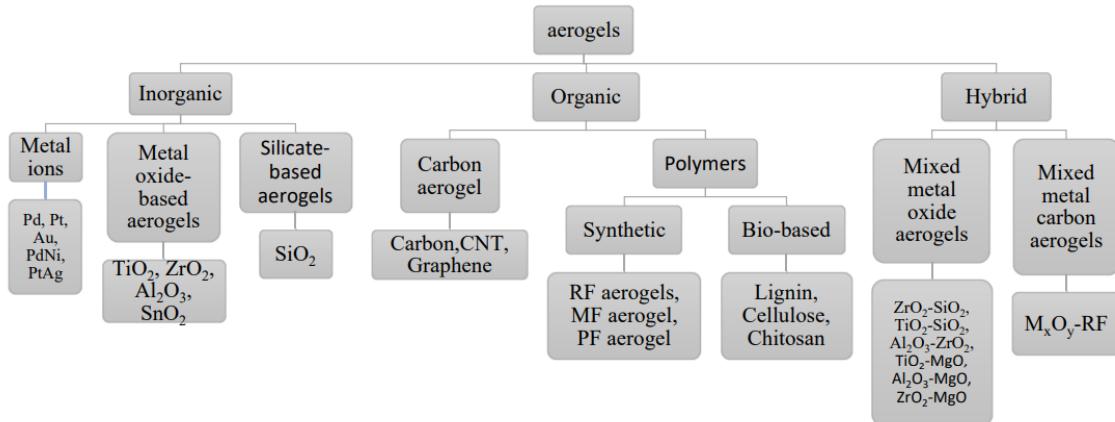


Рисунок 2. Классификация аэрогелей [6]

Вне зависимости от типа аэрогелей – органических, неорганических или композитных, получение данных материалов состоит из нескольких общих этапов, которые более подробно будут рассмотрены далее: формирование геля и старение полученного образца, промывка и замена растворителя, сверхкритическая сушка [1, 4]. Схематически основные этапы представлены на *Рисунке 3*. Помимо рассматриваемых монолитных аэрогелей, материалы аналогичного строения могут быть получены в вариациях тонких пленок и сферических аэрогельных частиц. Особенности их получения и свойств не будут рассмотрены в данной работе.

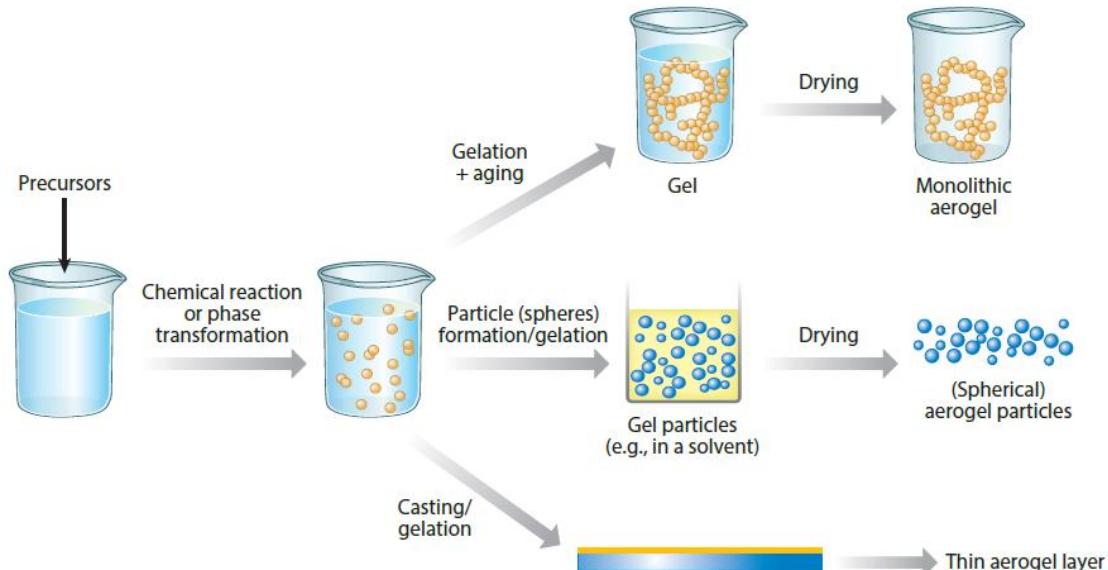


Рисунок 3. Схема получения аэрогелей

Формирование гелеобразной структуры схематически можно представить следующим образом: мономеры → золь (обычно, олигомерные частицы) → гель (коллоидная или полимерная система). В зависимости от типа конечного аэрогеля и исходного мономера, данный процесс имеет свои особенности, которые более детально будут рассмотрены ниже. Полученный гель выдерживается некоторое время для старения, роль которого состоит в окончании протекания полимеризационных и иных процессов, необходимых для улучшения, в частности, механических свойств будущего материала. При отсутствии старения гель может быть хрупким и разрушаться на следующих технологических этапах [1, 4].

Перед завершающим этапом материалы подвергаются промывке и замене растворителя на подходящий для сверхкритической сушки (обычно ацетон или спирт), для чего гель выдерживается в ацетоне или спирте в течение нескольких дней. На этой стадии происходит удаление не вступивших в реакцию мономеров и катализаторов.

Для превращения геля в аэрогель используют сушку. В зависимости от типа и механической стабильности гелей могут применяться различные процессы сушки. Обычно растворитель, заполняющий поры, заменяется сверхкритическим флюидом и впоследствии выводится, при этом капиллярные силы, которые могли бы разрушить наноструктуру во время испарительной сушки, отсутствуют.

При превышении температурой и давлением определенных значений, называемых критическими, вещество переходит в сверхкритическое состояние, в котором две фазы – жидкая и газообразная – становятся неразличимыми. Сверхкритический флюид обладает свойствами, характерными для обоих состояний – высокой плотностью и растворяющей способностью как у жидкости и низкой вязкостью, высокими коэффициентами диффузии как у газа. При этом поверхностное натяжение практически отсутствует. Сочетание низких поверхностного натяжения и коэффициента диффузии позволяет сверхкритическому флюиду хорошо проникать в поры геля и проводить высушивание материала без нарушения его структуры [3, 7].

Часто используемым сверхкритическим флюидом является диоксид углерода, поскольку его критические значения достаточно легко достижимы ($T_{kp} = 31^\circ\text{C}$, $p_{kp} = 7,37$ МПа), в отличие от большинства других растворителей (критические параметры некоторых веществ представлены в *Таблице 1*). При этом использование и других растворителей все же возможно – первый аэрогель был получен в сверхкритическом метаноле [8].

Таблица 1. Критические параметры некоторых веществ [3]

Флюид	T _c , °C	P _c , MPa
Вода	374,1	22,04
Диоксид углерода	31,0	7,37
Фреон 116	19,7	2,97
Ацетон	235,0	4,66
Метанол	239,4	8,09
Этанол	243,0	6,30

Стоит отметить, что сушка в сверхкритическом флюиде – не единственный способ трансформации геля в сухой высокопористый материал. В литературе описано удаление растворителя при вымораживании (такие материалы называют криогелями) или сушке на воздухе. Однако, данные способы имеют свои особенности, требования к структуре материала и не будут подробно освещены в данном обзоре [4].

2.2. Аэрогели на основе резорцина и его производных и формальдегида

Среди органических аэрогелей важное место занимают материалы на основе резорцина, или его производных, например, 5-метилрезорцина, и формальдегида. Применение находят как сами органические аэрогели, так и их производные – углеродные аэрогели, полученные при пиролизе в инертной атмосфере.

Эти материалы широко используются в различных сферах – в качестве адсорбционных материалов, систем для хранения водорода и других газов, в качестве носителей для катализаторов на основе драгоценных металлов, электродов или топливных элементов [1, 9]. В связи с широким спектром применения, изученностью и многообразием подходов к получению, огромным потенциалом для модификации, и, как следствие, расширения их возможностей, для изучения нами выбраны именно эти материалы. В следующем блоке будут представлены основные пути получения резорцин-формальдегидных аэрогелей, а также известные подходы к их модификации.

2.2.1. Классический подход к получению

Резорцин, 5-метилрезорцин и формальдегид – недороги и доступны. С технологической точки зрения, получение материалов на их основе удобно – гелеобразование может происходить как в воде, так и в органических растворителях, например, спирте и воде. Катализаторами данного процесса выступают основания (например, карбонат натрия), кислоты (соляная, азотная или хлорная, органические

кислоты), а также соединение металлов, таких как палладий, платина или серебро (например $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, PdCl_2 , CH_3COOAg) [9, 10, 11].

Механизмы гелеобразования хорошо изучены. На *Рисунке 4* представлены процессы, протекающие при гелеобразовании в присутствии оснований. Этот тип катализа эффективен для первого этапа с образованием аддуктов **A** и **B**, но малоэффективен при дальнейшей конденсации, которая легче протекает при использовании кислотного катализатора, процессы представлены на *Рисунке 5*.

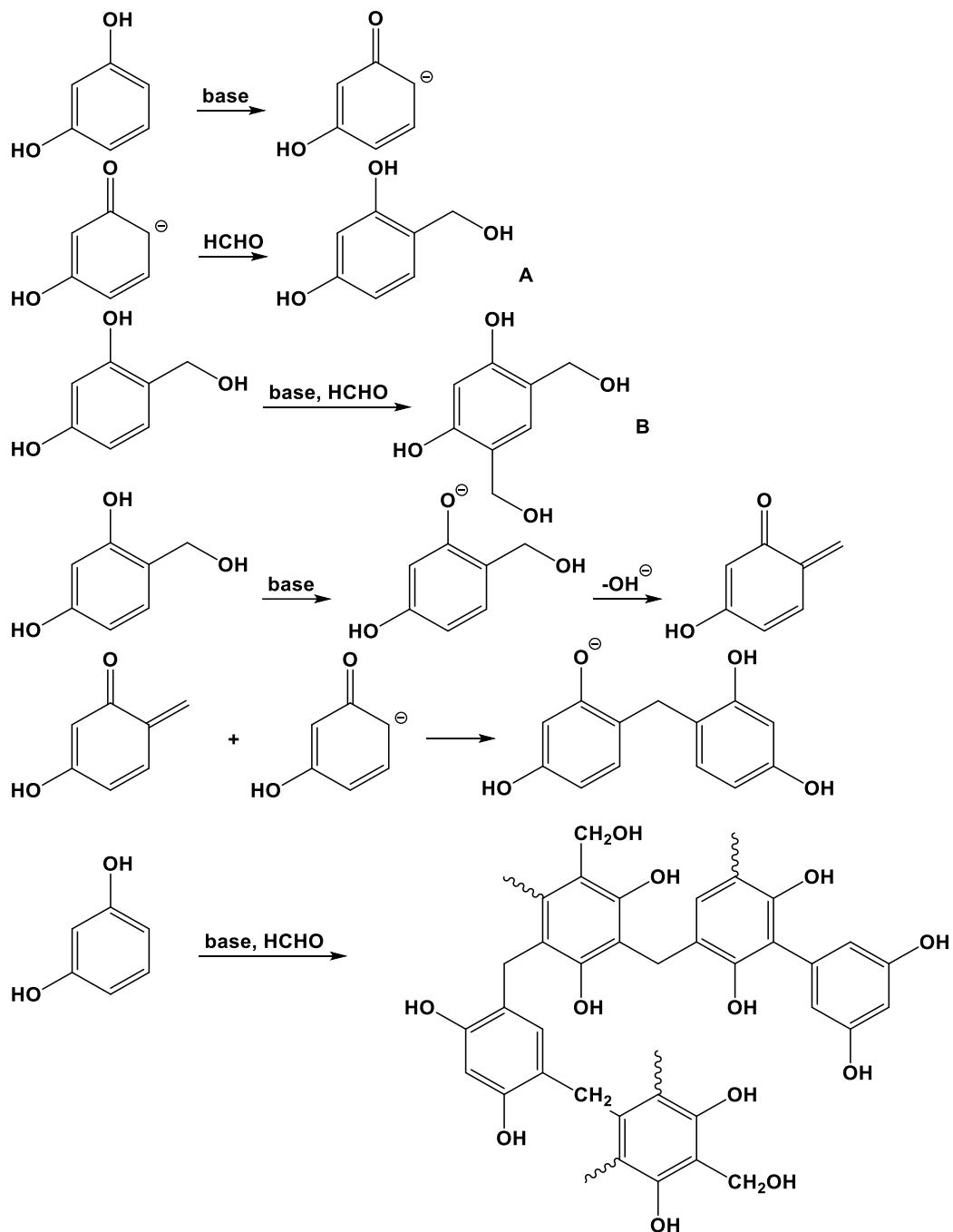


Рисунок 4. Процессы, протекающие при гелеобразовании, катализируемые основаниями [4]

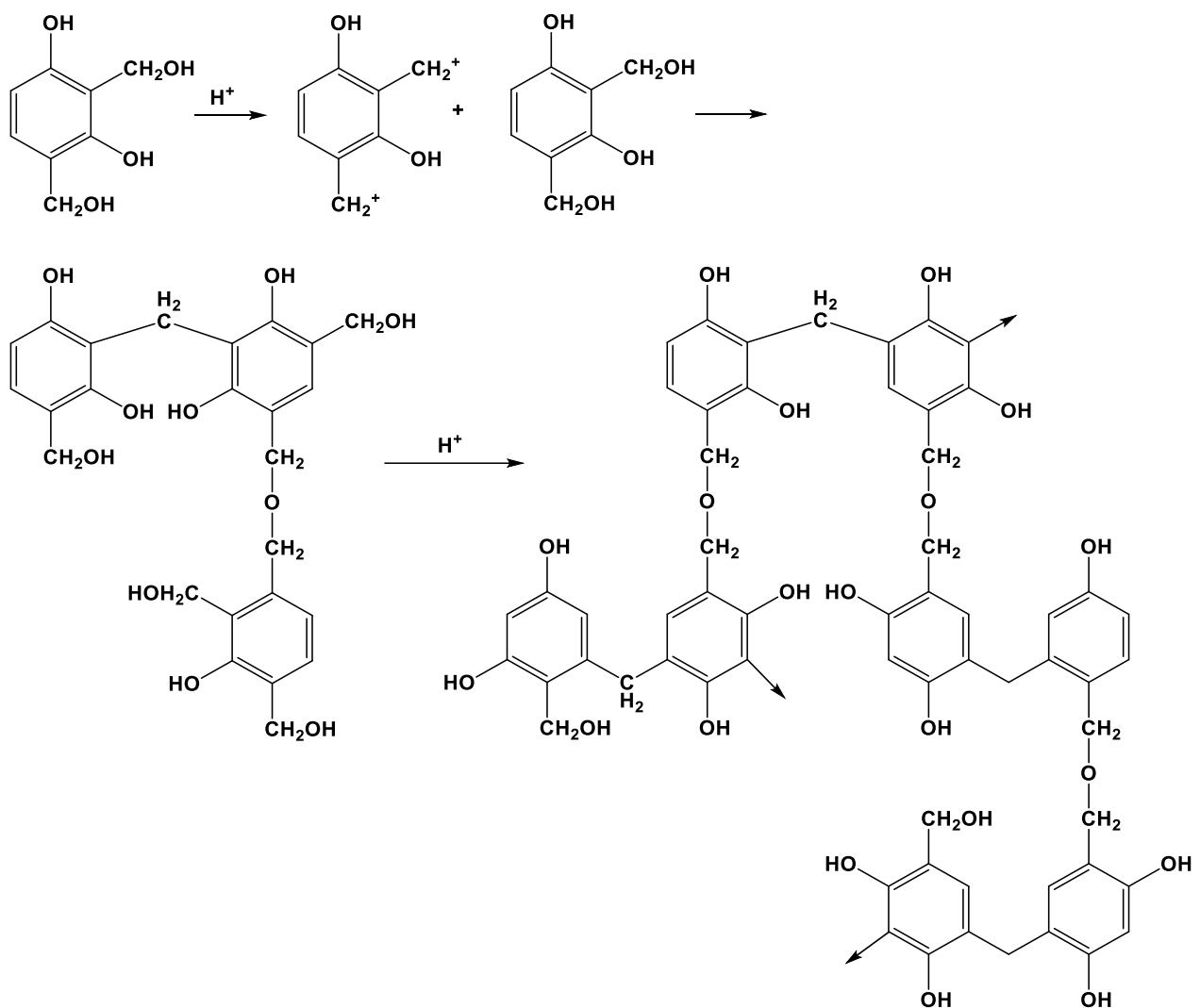


Рисунок 5. Процессы, протекающие при гелеобразовании, катализируемые кислотами [9]

В связи с этим помимо отдельного использования кислот или оснований в качестве катализаторов, применяют подход, в котором сочетают оба варианта – на первых этапах используют основания, на финальных – кислоты [4, 10].

Варьируя соотношение мономеров, их концентрацию в растворе и тип используемого катализатора, а также его количество, можно менять морфологию и свойства, такие как плотность, площадь поверхности, размеры пор и электрохимические свойства, полученных аэрогелей, что позволит получать материалы с необходимым для конкретных задач строением. Например, в случае кислотного катализа при использовании малых количеств катализатора, аэрогели состоят из небольших фрактальных агрегатов с различными по величине размерами пор. Использование больших количеств катализатора приводит к образованию частиц с близкими размерами пор (6-7 нм), которые не образуют фрактальных агрегатов. В случае основного катализа при использовании малых количеств катализатора получается коллоидный гель – это крупные частицы, связанные узкими

шейками, имеющие низкую площадь поверхности и механическую устойчивость. При использовании больших количеств основного катализатора образуется полимерный гель – это мелкие частицы, связанные длинными шейками, данный гель имеет более высокую площадь поверхности и механическую устойчивость по сравнению с коллоидным гелем [9, 12, 13, 14].

Формирование геля схематически можно представить следующим образом: мономеры → короткие полимерные цепочки → трехмерный полимер с длинной цепью, который и является гелем. Процесс схематически изображен на *Рисунке 6* на примере геля на основе резорцина и формальдегида [9, 10].

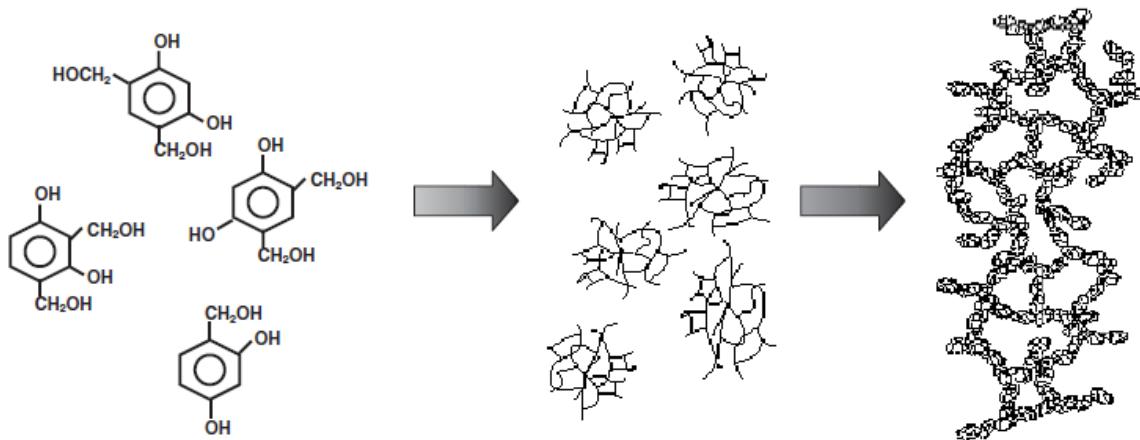


Рисунок 6. Схема формирования геля

2.2.2. Модификация резорцин-формальдегидных аэрогелей

Сегодня известно достаточно большое количество работ, посвященных модификации резорцин-формальдегидных аэрогелей. Остановимся более подробно на методах введения металла в структуру аэрогеля. Один из вариантов формирования металлоконтактирующих гелей заключается в добавлении растворов гидратированных хлоридов металлов $[M(H_2O)_6]^{n+}$ с эпоксидом (например, эпихлоргидрином) к раствору резорцина и формальдегида в этаноле, ацетонитриле или N,N-диметилформамиде. Полученные материалы используются как конечные продукты, так и в качестве исходных матриц для получения углеродных или карбидных аэрогелей в зависимости от вводимого металла путем пиролиза [4, 15].

При получении металлоконтактирующих материалов к раствору резорцина и формальдегида прибавляли раствор хлорида металла с эпихлоргидрином и выдерживали при необходимом значении pH для гелеобразования и высушивали. Важную роль в данном процессе играет эпихлоргидрин. Наличие эпоксида способствует необратимому гидролизу хлорида металла по приведенному механизму (*Рисунок 7*) [4, 15]:

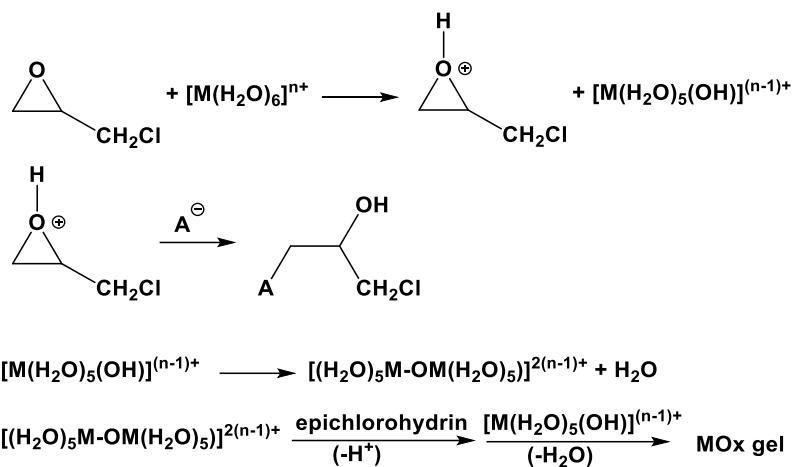


Рисунок 7. Механизм необратимого гидролиза хлорида металла в присутствии эпихлоргидрина

Данный факт был подробно изучен и описан для аналогичных реакций при приготовлении мелкодисперсных нанопорошков в качестве прекурсоров керамики. Введенный таким методом металл присутствует в структуре аэрогеля в виде наночастиц оксида металла, их размер и равномерность распределения зависят от используемого металла. Описанным методом были получены материалы, содержащие титан, железо, кобальт, никель, медь, гафний, иридий и диспрозий. При отсутствии в реакционной смеси эпоксида хлорид металла обычно играет роль катализатора процесса гелеобразования, менее эффективно встраивается в гель и присутствует в виде катионов $[M(H_2O)_6]^{n+}$ и не всегда однородно распределяется по объему образца [4, 15, 16, 17, 18].

Введение меди в аэрогель, описанное в работе [16] позволило получить высокоэффективные взрывчатые вещества, которые могут быть использованы в пиротехнике. При воспламенении пламенем в воздухе аэрогелей, содержащих частицы CuO , горение поддерживалось, образец быстро сгорал, оставляя после себя твердый остаток микрочастиц CuO . Образцы резорцин-формальдегидного аэрогеля не поддерживали горение в аналогичных условиях.

Существуют примеры аэрогелей, полученных без использования эпоксида, где вводимый металл присутствовал в виде наночастиц. При различных значениях pH были получены материалы, содержащие церий и цирконий. В данном случае к резорцину и формальдегиду прибавляли нитрат церия и нитрат цирконила. Было показано, что структура легированных материалов, как и классических резорцин-формальдегидных, зависит от условий формирования геля, что позволит оптимизировать аэрогель под конкретные задачи. Описанные материалы предполагается использовать в качестве автомобильных катализаторов для окисления CO и NO [19].

Введение металлов в резорцин-формальдегидный аэрогель повышает значимость данного класса материалов для очистки воды, что становится особенно актуально в последние годы. Введение в гель на этапе гелеобразования ацетатов натрия, серебра (I), кобальта (II), марганца (II) или титаната тетрабутиламмония позволяет использовать образцы в качестве фотокатализаторов при УФ-облучении для очистки воды от органических микрозагрязнителей. Серебросодержащие материалы показали высокую эффективность при очистке вод от бромид- и иодид-ионов. Наличие галогенид-анионов в воде является важной проблемой и ограничивает применение хлорирования при очистке вод, так как образующиеся в процессе органические вещества, содержащие бром или иод, могут иметь большую токсичность, чем исходные загрязнители. Данный подход позволил ввести до 16% серебра по массе, однако, его точная химическая форма в конечном материале не известна [20].

Аэрогели на основе 5-метилрезорцина, формальдегида и 2,6-дигидрокси-4-метилбензойной кислоты, содержащие ионы железа, никеля кобальта, меди или цинка, проявили активность в качестве фотокатализаторов разложения антибиотика триметопrima, устойчивого в водных растворах при УФ-излучении, что говорит о перспективности данных материалов для очистки воды. Для получения данных материалов органический гель помещали в раствор нитратов железа (III), кобальта (II), никеля, цинка или хлорида меди. На этапе гелеобразования карбоновая кислота была превращена в соответствующую натриевую соль, и при наличии ионов других металлов материал выполнял роль ионообменной смолы [21].

В литературе практически отсутствуют работы, посвященные модификации резорцин-формальдегидных аэрогелей введением металлоорганических комплексов. Одной из вероятных причин этого является большая трудность получения таких материалов, связанная в первую очередь с меньшей устойчивостью металлокомплексов по сравнению с солями металлов, их более высокой стоимостью и меньшей доступностью. Однако, отдельные примеры успешного введения металлорганических соединений существуют. К ним относится работа [22], в которой в состав геля на основе 5-метилрезорцина и формальдегида был введен ферроцен. Авторы данной работы не уточняют, каким образом металлоорганическое соединение встраивается в материал, однако приведено его потенциальное применение. Полученный аэрогель был использован для связывания Cr(VI) в водном растворе, при чем эффективность связывания Cr(VI) возросла при использовании аэрогеля, содержащего ферроцен, по сравнению с аэрогелем без него.

Анализ литературы, посвященной методам модификации резорцинформальдегидных аэрогелей, показал, что проблема введения металлорганических фрагментов слабо изучена, но большое количество работ, посвященных введению металлов в аэрогель, подчеркивает перспективность данного направления.

2.3. Аэрогели на основе оксида кремния

2.3.1. Классический подход к получению

Исторически первые аэрогели на основе оксида кремния не теряют популярности и сегодня. В настоящее время наиболее часто используемыми прекурсорами являются алкоксисиланы типа $\text{Si}(\text{OR})_4$, в которых R обозначает алкильные группы - метильную (прекурсор TMOS) [23] или этильную группу (прекурсор TEOS) [24], к которым для корректировки структуры прибавляют иные алкоксисиланы, например, полиэтоксидисилоксан (PEDS) [25], метилтриметоксисилан (MTMS) [26], метилтриэтоксисилан (MTES) [27], 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилан (EDAS) [28], ноктилтриэтоксисилан [29], диметилдиэтоксисилан, и перфторалкисилан (PFAS) [30].

Образование гелей из алкоксисиланов включает несколько основных этапов: гидролиз исходного алкоксисилана, поликонденсация продуктов гидролиза с образованием золя, а затем геля (Рисунок 8) [4, 31]:

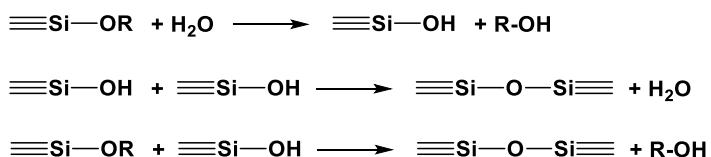


Рисунок 8. Основные этапы образования гелей из алкоксисиланов

В отсутствие катализатора скорости данных процессов, и, следственно, гелеобразования малы. Эти процессы катализируются основаниями, например, водным раствором аммиака или основаниями Льюиса, такими как фторид натрия или фторид аммония, или кислотами, например соляной или уксусной. При кислотном катализе скорость гидролиза превышает скорость конденсации, а при основном – скорость конденсации выше скорости гидролиза. При кислотном катализе образуются линейные или беспорядочно разветвленные цепи кремнезема, что приводит к формированию слаборазветвленных и микропористых структур. Основный катализ увеличивает сшивание, что приводит к уменьшению микропористости и увеличивает число более крупных пор в силикагелях. Так как по отдельности кислотный и основный катализ не являются эффективным для всех процессов, протекающих при гелеобразовании, часто, для формирования материалов с оптимальным строением используют последовательное

сочетание кислотного и основного катализа. Кислотный катализ способствует эффективному гидролизу, а основный – сшивке полученных продуктов. Процессы, протекающие при двухстадийном методе можно описать следующим образом (Рисунок 9): [4, 31, 32, 33]

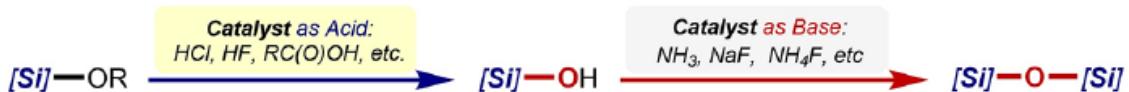


Рисунок 9. Схема образования геля при использовании двухстадийного катализа

Соотношение алкоксисилан/вода и используемый растворитель оказывают при этом значительное влияние на скорость гидролиза и размер частиц и пор материала. Также важную роль играет старение геля, необходимое, как и в случае резорцин-формальдегидных аэрогелей, для механического укрепления тонкого твердого каркаса, образовавшегося во время золь-гель процесса [4].

В зависимости от типа силана, типа и количества катализаторов, время, необходимое для образования геля и его последующее старение, может различаться. В работе [34] гель на основе TMOS был получен в этаноле, катализ осуществляли сначала соляной кислотой, а затем водным раствором аммиака. Гелеобразование происходит в течение 20 минут, старение – 7 часов. При использовании в качестве катализаторов сначала щавелевой кислоты, а затем водного раствора аммиака гидролиз TEOS и гелеобразование происходили в течение нескольких минут или суток и зависели от используемых концентраций TEOS, катализаторов и растворителя. Ранее упомянутые параметры также влияли и на время старение образца, которое занимало от 1 до 7 дней [35, 36, 37]. Использование уксусной кислоты, а затем аммиака позволяет получать алкогели за 18 ч [32], а при катализе смесью азотной и плавиковой кислот – за 18 минут [38].

Амфотерные катализаторы, сочетающие в себе способность к кислотному и основному катализу, значительно упрощают процедуру получения геля. Эффективным катализатором является $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Катализатором в данном случае являются $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и его производные $\text{F}_{3-n}\text{B}(\text{OR}')_n \cdot \text{L}$, где L – Et_2O , H_2O , EtOH , которые могут образовываться в результате гидролиза или алкоголиза фрагментов B-F , а также лигандного обмена Et_2O с другими компонентами реакции. Данные кислоты Льюиса на начальных стадиях катализируют гидролиз групп Si-OR с образованием Si-OH . Далее F^- и его F -содержащие анионные производные (BF_4^- , HF_2^- и др.), образующиеся в процессе гидролиза или алкоголиза групп B-F в исходном катализаторе, выступают в роли основания, катализирующего последующую конденсацию Si-OH -групп, приводящая к образованию

групп Si-O-Si в силоксановых олигомерах, полимерах и наночастицах, которые затем связываются вместе в микрочастицы и образуют гель. Предполагаемый авторами механизм представлен на Рисунке 10[39]:

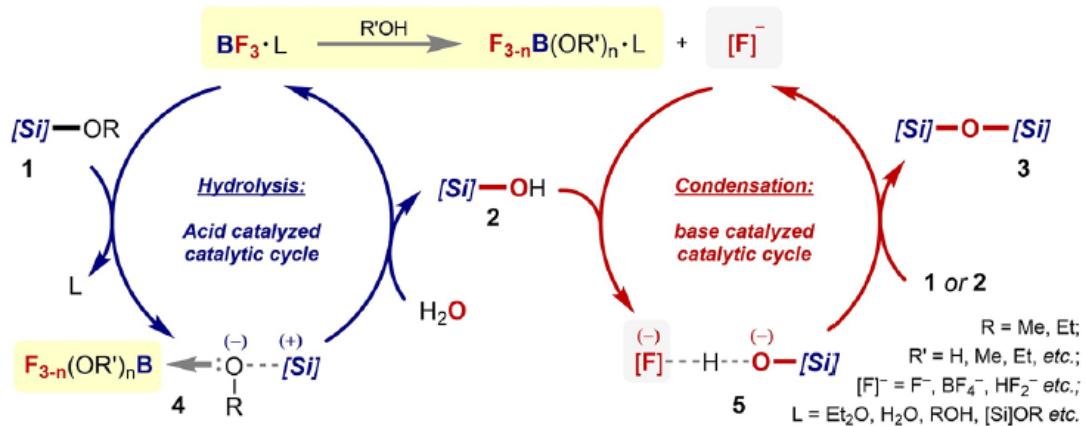


Рисунок 10. Процессы, протекающие при образовании геля из алcoxисилана, катализируемое $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [39]

Достоинством данной методики также является высокая скорость гелеобразования – образование гелей происходит в течение 5-45 минут как для тетраметоксисилана, так и для менее реакционноспособного тетраэтоксисилана. Также при получении геля требуется малое время старения геля – не более 60 минут, а для некоторых образцов старение не требуется.

Введение алcoxисиланов, содержащих R-Si фрагмент, не подвергающийся гидролизу, серьезно влияет на свойства получающегося полимера. Так при добавлении MTES были получены материалы с меньшей плотностью, чем при использовании только TEOS. Также введение добавки приводит к изменению размера пор – материал, полученный с прибавлением MTES имеет большую долю мелких пор, однако при использовании значительных количеств MTES их число сокращается [32], гидрофобность материала при этом возрастает [4, 32, 39, 40]. При использовании только MTES был получен гибкий аэрогель [41].

2.3.2. Модификация аэрогелей на основе оксида кремния

Одним из направлений модификации аэрогелей на основе оксида кремния является получение композитных материалов, как с другими неорганическими оксидами, например, оксидом циркония или титана, которые проявляют свойства эффективных легких теплоизоляторов [42, 43], а также органическими. Композит с полимолочной кислотой также используется в качестве вибро- и теплоизолятора [44]. Возможно получение композитов с резорцином и формальдегидом [45]. В упомянутых материалах органические и неорганические полимерные цепи развиваются независимо.

Известны примеры введения металлов в структуру силоксановых аэрогелей. Металлсодержащие соединения обычно вводятся пропиткой сформированного геля растворами солей или наночастиц металлов или введением модифицирующих компонентов на этапе формирования геля. В работах [46, 47] показана возможность пропитки как SiO_2 -золя, так и SiO_2 -аэрогеля, полученных из TEOS раствором нитрата никеля и их дальнейшее применение в качестве катализатора крекинга углеводородов.

Материал, полученный при пропитке геля, синтезированного из TEOS, раствором нитрата кобальта, а затем высушенный в среде сверхкритического диоксида углерода, может быть использован в качестве катализатора для конверсии этанола с целью получения водорода: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ [38].

Путем пропитки был получен SiO_2 -аэрогель, модифицированный оксидом молибдена (VI). Исходный SiO_2 -аэрогель был получен из силиката натрия и винной кислоты, а также trimетилхлорсилана. Полученный модифицированный аэрогель показал эффективность в десульфуризации S-содержащих органических веществ [48]. Как катализатор для десульфуризации S-содержащих ароматических веществ может быть использован аэрогель, содержащий соединения молибдена и кобальта, введенные при формировании геля из TEOS [49].

Модифицированные палладиевыми наночастицами аэрогели могут быть использованы для гидрирования D-глюкозы. Использованные аэрогели были получены путем пропитки раствором ацетилацетоната палладия при старении геля, при пропитке на этапе сушки в сверхкритическом диоксиде углерода или введении комплекса на этапе формирования геля. Первые два подхода ограничены растворимостью вводимого соединения в органических растворителях или СКФ CO_2 . Материалы, полученные по третьему пути, имеют неравномерное распределение размера частиц и распределение наночастиц по объему образца. При этом, каждый из полученных материалов проявляет катализическую активность [50].

В работе [51] была показана высокая эффективность аэрогелей, модифицированных введением нитрата иттрия на этапе формирования геля при катализе соляной кислотой, а затем раствором аммиака, в качестве теплоизоляторов. Металл при этом встраивается непосредственно в полимерную цепь (*Рисунок 11*):

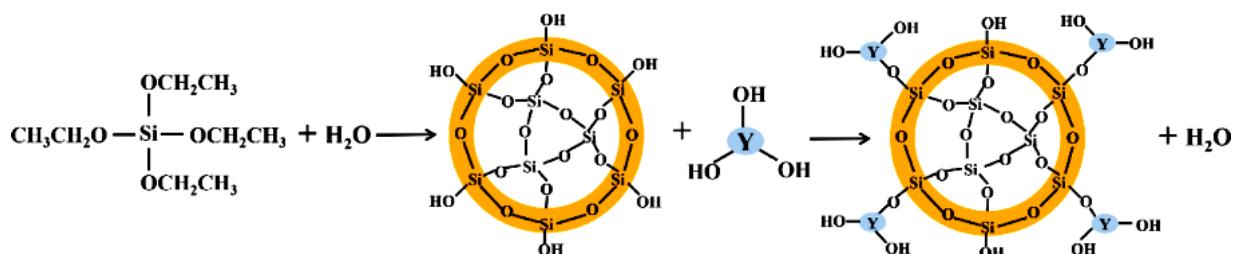


Рисунок 11. Схема формирования геля, содержащего иттрий

В работе [52] была продемонстрирована катализическая активность железосодержащих материалов в реакциях прямого аминирования аллиловых спиртов в воде. Для введения металла использовали лиганда с концевыми триэтоксисилильными группами, а именно 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилан и 2-(дифенилфосфино)этилтриэтоксисилан, и хлорид железа (III). Аналогичным образом были получены медь – и палладийсодержащие материалы, которые способны катализировать гидрирование кратных связей углерод-углерод [53].

Аэрогели, полученные иммобилизацией молибданадофосфорные кислот на кремниевых аэрогелях были проявляют катализическую активность в окислении антрацена. Такие материалы были получены путем нанесения моно- и диванадиевых молибдофосфорных кислот на кремниевые материалы [54].

Катализаторы – не единственная сфера применения модифицированных металлами материалов. На основе тетраэтоксисилана был получен материал, в который на этапе гелеобразования вводили Er^{2+} и Dy^{3+} -содержащий люминофор. Материал был получен при классической двухэтапной технологии – в качестве катализаторов использовали соляную кислоту и водный раствор аммиака, а аэрогель, как и исходные вещества, проявлял способность к фотолюминесценции [55]. В работе [56] описано получение аэрогелей, содержащих цинк и европий, которые демонстрируют интенсивную красную люминесценцию при возбуждении УФ-излучением.

Металлоорганический фрагмент, а именно кластеры из оксида меди, связанные бензол-1,3,5-трикарбоксилатными лигандаами (Cu-BTC), были введены в гель, полученный из тетраэтоксисилана, при образовании геля. Химическая и пористая структура аэрогеля практически не изменилась по сравнению с немодифицированным аэрогелем. Таким образом, наличие металлорганических фрагментов не оказало существенного влияния на формирование силикатной сети. Структура материала представлена на Рисунок 12 [57].

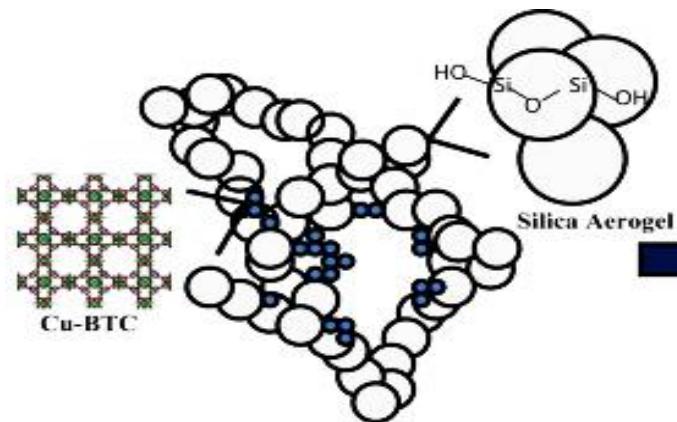


Рисунок 12. Структура аэрогеля, модифицированного медьюсодержащими кластерами

Благодаря богатой пористой структуре, полученный композитный аэрогель обладает высоким потенциалом для адсорбции и разделения, а также хранения газов. Реальное применение данного материала пока не изучено [57]. Аналогичным способом в работе [58] материал модифицировали цеолитными имидозолатными каркасами. Данные гибридные материалы могут найти потенциальное применение в различных областях, таких как защита окружающей среды, катализ, адсорбция, датчики и энергетические устройства.

Введение металлорганических фрагментов является перспективным направлением исследованием в области силоксановых аэрогелей. На наш взгляд, наиболее надежным методом является сополимеризация вводимых компонентов с продуктами гидролиза TEOS и TMOS при формировании геля, как, например при введении MTES, что обеспечит надежное закрепление и равномерное распределение вводимого компонента по всему объему материала.

2.4. Методы получения соединений со связью C-Si

Для модификации силоксановых аэрогелей мы выбрали производные ферроцена, содержащие кремний в боковом заместителе. Соединения, подходящие для решения наших задач, в литературе не описаны, поэтому рассмотрим основные методы создания связи C-Si на примере органических веществ.

Кремнийорганические соединения имеют стабильные и инертные связи углерод-кремний, обладают совокупностью химических и физических свойств, не характерных для их углеродных аналогов. Эта группа вещества перспективна для развития экологически чистой химии и привлекательна для различного промышленного применения. Сейчас они уже находят свое применение в маслах, каучуках и смолах, клеях и иных покрытиях [59, 60]. Также кремнийорганические соединения обладают универсальными свойствами в

качестве связующих или мостиковых агентов при получении композитов из органических полимеров и неорганических материалов.

Кремнийорганические соединения в природе не обнаружены, все необходимые соединения получены синтетически. В промышленности важнейшим методом синтеза самых востребованных кремнийорганических соединений является катализируемое медью взаимодействие кремния с галогеналканами (*Рисунок 13*) [61]:

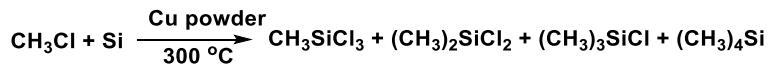


Рисунок 13. Реакция хлористого метила с кремнием, катализируемая медью

Существуют и другие методы получения. Взаимодействие кремния с хлором или хлорангидридами кислот приводит к образованию хлорсиланов, которые в свою очередь способны реагировать со спиртами, что позволяет получать алcoxисиланы (*Рисунок 14*)[62].

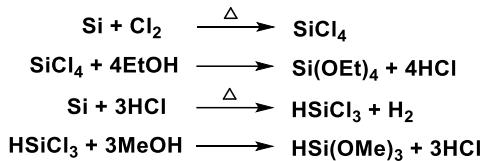


Рисунок 14. Получение хлорсиланов и алcoxисиланов

С помощью активных металлоорганических соединений, таких как реагенты Гриньяра или литийорганические соединения, хлорсиланы и алcoxисиланы, в свою очередь, могут быть превращены в иные в кремнийорганические соединения с помощью активных металлоорганических соединений, таких как реагенты Гриньяра или литийорганические соединения (*Рисунок 15*). Как показывают уравнения, эти реакции протекают последовательно, поэтому полифункциональные силаны могут образовывать смеси [62].

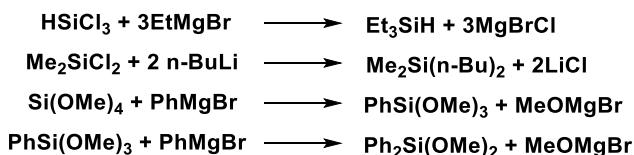


Рисунок 15. Взаимодействие хлорсиланов и алcoxисиланов с реагентами Гриньяра и литийорганическими соединениями

Еще одним методом образования связей C-Si является «восстановительное силилирование», при котором исходное вещество, содержащее кратные связи углерод-углерод или углерод-гетероатом взаимодействует хлорсиланом в присутствии активного металла (магния или лития) (*Рисунок 16*) [62].

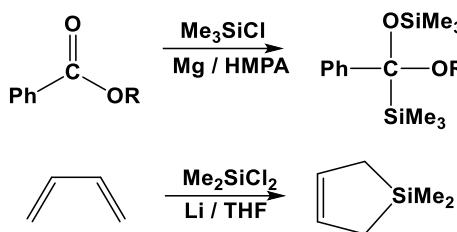


Рисунок 16. Восстановительное силилирование

Хлорсиланы и алcoxисиланы являются ценными промежуточными продуктами для синтеза других кремнийорганических соединений, так как способны вступать в реакции замещения с широким набором нуклеофилов. В таких реакциях реакционная способность хлорсиланов выше, чем у алcoxисиланов (Рисунок 17) [62].

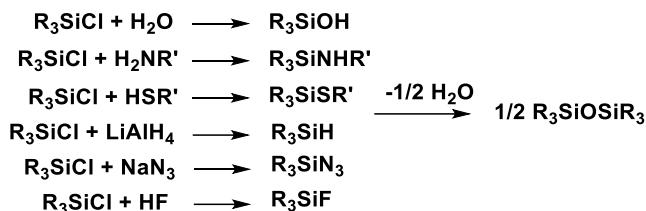


Рисунок 17. Получение кремнийорганических соединений с помощью реакции нуклеофильного замещения

Связи углерод-кремний и кремний-кремний также могут быть получены из металлоксодержащих производных кремнийорганических соединений, которые используются в качестве нуклеофилов по отношению к атому углерода или кремния в электрофильном реагенте (Рисунок 18) [62].

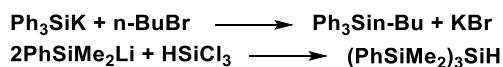


Рисунок 18. Образование связи углерод-кремний и кремний-кремний

Для получения кремнийорганических соединений в кремниевой промышленности могут быть использованы реакции гидросилилирования алkenов и алкинов [59]. Установлено, с кратные связи углерод-гетероатом или гетероатом- гетероатом ($\text{C}=\text{X}$, $\text{C}\equiv\text{X}$ и $\text{X}=\text{X}$ (где $\text{X} = \text{N}, \text{O}$)), также могут вступать в реакции гидросилирования аналогично соединениям, содержащим кратную связь углерод-углерод [63]. Характерной особенностью данных реакций является их региоселективность, когда R_3Si группа присоединяется либо к гетероатому, либо к терминальному углеродному атому.

Среди всех существующих методов получения кремнийорганических соединений для решения наших задач наиболее привлекательными являются реакции гидросилирования, поскольку они протекают в мягких условиях, обладают хорошей регио- и стереоселективностью. Также они протекают в одну стадию и дают новые кремнийорганические соединения с достаточно сложным скелетом, которые не всегда

доступны реакциями переметаллирования. При этом исходными веществами являются коммерчески или синтетически доступные алкены и алкины.

Эта группа реакций обычно требует металлокомплексного катализа и имеет ряд ограничений, зависящих от типа используемого катализатора и кремниорганического соединения. В данном обзоре литературы сначала будут кратко представлены примеры каталитических циклов реакций гидросилилирования алкенов и алкинов, показаны побочные продукты и пути их образования в этих реакциях, а затем последовательно будут представлены материалы по синтетическому использованию различных катализаторов, размещенных по мере уменьшения значимости и популярности. При этом стоит отметить, что эффективность катализатора сильно зависит от природы алкена или алкина, а также кремниорганического соединения, поэтому выстроить общий рейтинг эффективности катализаторов не представляется возможным. Поэтому далее будем последовательно говориться о разных катализаторах, имея в виду, что каждый следующий менее значим, чем предыдущий для целей проводимого нами исследования. Проведя анализ литературы, было установлено, что катализаторы на основе платины по совокупности характеристик имеют неоспоримые преимущества перед соединениями других металлов.

2.4.1. Механизм реакций гидросилилирования и влияние природы силана на протекание реакции

Многие обзоры и публикации, посвященные реакциям гидросилилирования опираются на механизм катализа гидросилилирования алкенов комплексами поздних переходных металлов, предложенного Чалком и Хэрродом в 1965 году [64]. В каталитическом цикле гидросилилирование происходит путем окислительного присоединения Si-H к металлическому центру с последующим внедрением алкена в гидрид металла. Далее осуществляется восстановительное элиминирование Si-C с получением конечного продукта. Образование винилсиланового (антимарковниковского) продукта объясняется механизмом Чалка-Хэррода, где реакция протекает через внедрение этилена в сильную связь металла и далее происходит восстановительное элиминирование C-H(Рисунок 19) [64].

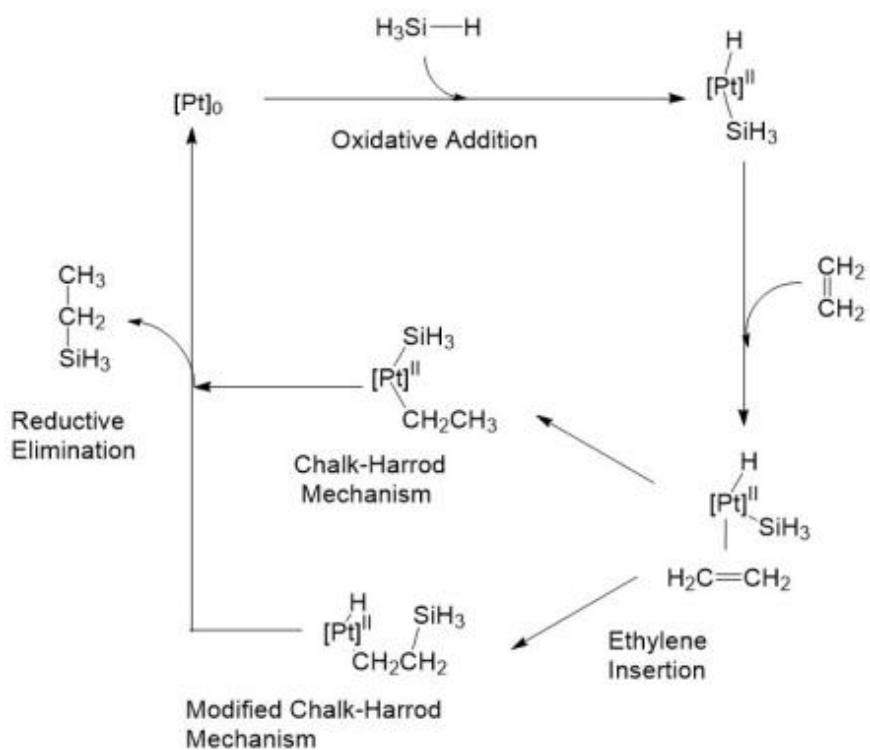


Рисунок 19. Классический и модифицированный механизмы Чалка-Хэррода

В зависимости от того, по какой связи, M-H или Si-M, и по какому атому исходного алкена происходит внедрение, образуется тот или иной продукт восстановления. В целом каталитический цикл гидросилирирования по механизму Чалка-Хэррода следует антимарковниковскому правилу и приводит (например, в случае 1-алкенов) к β -гидросилированным 1-алканам (*Рисунок 20*) [65].

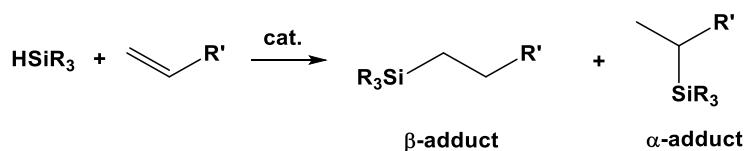


Рисунок 20. Присоединение силана к алкену против правила Марковникова

Почти всегда в ходе реакции получаются побочные продукты, и тогда для повышения региоконтроля вводят некоторые дополнительные сокатализаторы или направляющие группы. В большинстве случаев образование α -гидросилированных продуктов не наблюдается, но с некоторыми алкенами, такими как стирол и его производные, образуются заметные количества α -аддуктов. В примере гидросилирования стирола триэтоксисиланом, катализируемого комплексом Pt (0) и дивинилтетраметилдисилоксана, β и α -аддукты были получены в соотношении 1,9:1. Это соотношение может быть улучшено до соотношения 15:1 добавлением различных сокатализаторов (например, 2-гидроксиридина), что демонстрирует влияние добавок на селективность гидросилирования.

Гидросилилирование алканов, катализируемое комплексами переходных металлов, часто сопровождается побочными реакциями изомеризации, олигомеризации, полимеризации и гидрирования алканов, а также перераспределением силанов и реакциями, в которых участвуют образующиеся продукты, например, дегидрирующее силилирование (Рисунок 21) [66, 67].

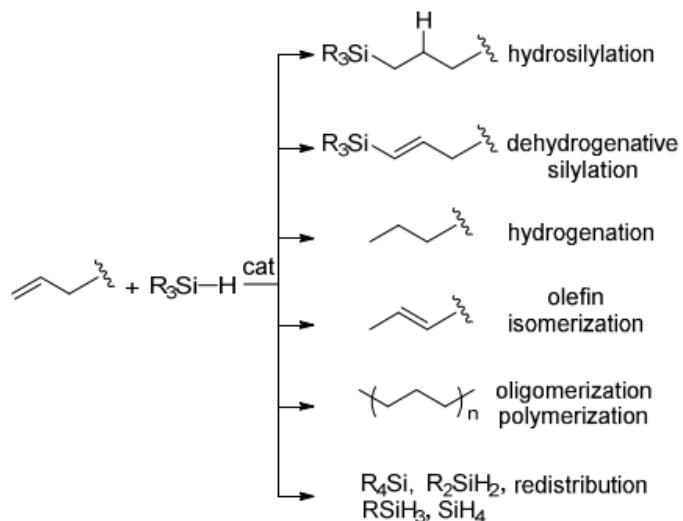


Рисунок 21. Побочные реакции гидросилилирования алканов

Крабтри и Оджима предложили механизм гидросилилирования алканов (Рисунок 22). Важной особенностью этого механизма является внедрение алкина в связь M-Si с образованием только (Z)-силилвиниленового комплекса. Из-за стерического отталкивания между сильной группой и замещенным атомом металла промежуточное соединение (Z)-силилвинилена изомеризуется в термодинамически выгодный комплекс (E)-силилвинилена через либо цвиттер-ионные карбеновые соединения (предложено для катализируемых родием процессов), либо через интермедиат металлоциклогепена (предложено для катализируемых иридием процессов). Поскольку восстановительное элиминирование является стадией, определяющей скорость, в качестве кинетических продуктов образуются (Z)-алкенилсиланы [66]. Таким образом на стадии внедрения алкина маршрут протекания реакции расходится и если реакция протекает по малому циклу, то основным образующимся продуктом является (E)-алкенилсилан, если по большому, то (Z)-алкенилсилан.

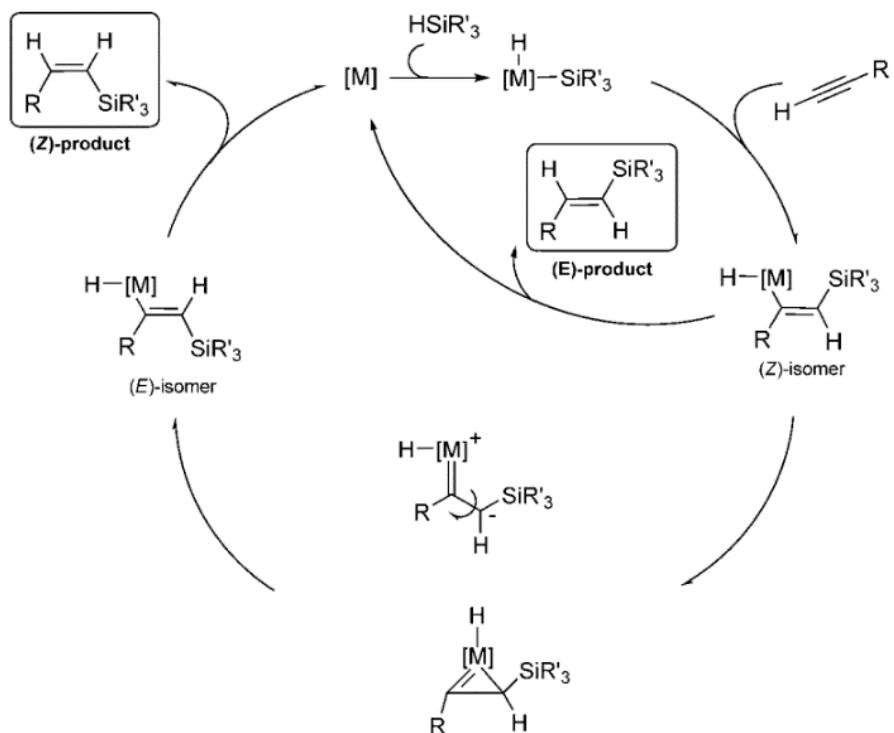


Рисунок 22. Механизм гидросилилирования алкинов Крабтри-Оджимы [66]

Однако, широкое использование комплексов переходных металлов может быть частично затруднено в результате возможности образования α -алкенилсиланов, помимо основных (*E,Z*)-алкенилсиланов (Рисунок 23):

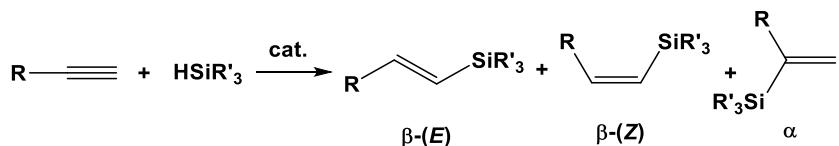


Рисунок 23 Изомеры, образующиеся при гидросилилировании терминальных алкинов

Для интернальных алкинов неселективное гидросилилирование может привести к образованию четырех изомерных *E* и *Z* продуктов присоединения (Рисунок 24):

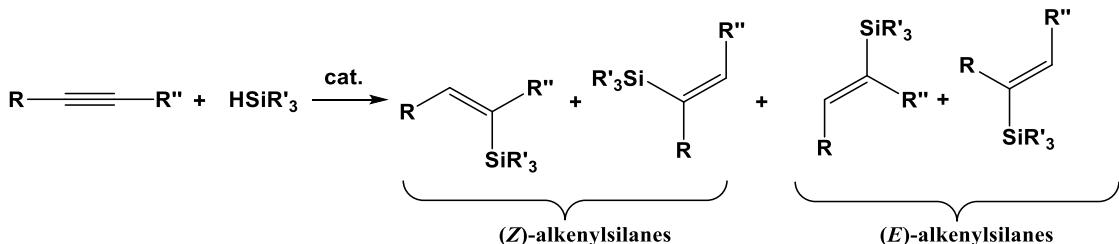


Рисунок 24. Изомеры, образующиеся при гидросилилировании интернального алкина

Наличие всех описанных проблем необходимо учитывать при выборе подходящих исходных алкенах или алкинах. Регио- и стереоселективность сильно зависит от природы металла и условий протекания реакции, что будет представлено в следующих разделах

литературы. Общий объем исследований по гидросилилированию алkenов и алкинов очень велик и в ходе этих работ экспериментаторами были протестированы обширные семейства силанов. Сейчас для разных условий протекания реакций выстроен не один эмпирический ряд активности силанов.

Как правило электроноакцепторные заместители, присоединенные к кремнию, стабилизируют промежуточное соединение Si-металл. Это иллюстрируется следующей последовательностью, наблюдаемой при гидросилилировании гептена-1: $\text{SiHCl}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SiH} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClSiH} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ [68].

Общая последовательность реакционной способности тризамещенных силанов выглядит следующим образом: $\text{SiHCl}_3 > \text{RSiHCl}_2 > \text{R}_2\text{SiHCl} > \text{R}_3\text{SiH}$ [68].

Однако, ди- и монозамещенные силаны оказываются более реакционноспособными: $\text{RSiH}_3 > \text{R}_2\text{SiH}_2 > \text{R}_3\text{SiH}$. Этот порядок можно объяснить уменьшением стерического эффекта силана, вызванного заменой R/H [68].

Природа используемых гидридов кремния слабо влияет на регио- и стереоселективность их присоединения к кратным связям органических соединений, но в большей степени влияет на состав конечных продуктов [68].

Третичные силаны R_3SiH (R = алкил, арил, алcoxид и т.д.) являются наиболее коммерчески значимыми гидридами кремния, поскольку продукты, полученные из первичных (RSiH_3) или вторичных (R_2SiH_2) силанов, содержат остаточные связи Si-H, которые снижают стабильность и полезность конечного продукта [69].

Следуя механизму Крабтри-Оджимы, богатые электронами силаны (например, триалкилзамещенные гидросиланы) и относительно свободные терминальные алкины образуют (*Z*)-алкенилсиланы в качестве основных продуктов, в то время как силаны, содержащие электроноакцепторные группы (например, алcoxси- или хлорзамещенные), обычно обеспечивают хорошую селективность для цис-присоединения с образованием (*E*)-алкенилсиланов. Объемность алкиновых заместителей также сильно влияет на селективность *Z/E*. Когда используются алкины с объемными циклоалкильными или третичными алкильными группами, реакция селективно дает (*E*)-алкенилсиланы [66].

Возможные побочные реакции при катализитическом гидросилилировании включают перераспределение заместителей у атома кремния, двойное или тройное гидросилирование при использовании вторичных или первичных силанов (*Рисунок 25*). Предполагается, что многократное гидросилирование может происходить ступенчато, т.е. только после моногидросилирования всего субстрата протекает вторая реакция гидросилирования [70].

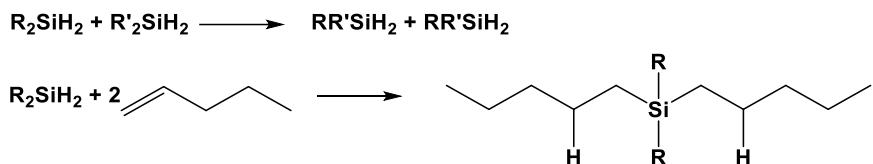


Рисунок 25. Побочные реакции каталитического гидросилилрования, связанные с типом силана

2.4.2. Металлокомплексный катализ

Рассмотрим влияние металла в катализаторе на реакции гидросилилирования. Металлический катализатор обычно имеет степень окисления 0 или на два меньшую максимальной для этого металла. Лиганды, присоединенные к переходному металлу, обычно состоят из нейтральных молекул или анионов. Перед координацией с силаном металлический центр должен быть ненасыщенным, и поэтому обычно лиганд уходит до окислительного присоединения. Чаще всего используются фосфиновые лиганды или CO.

Большинство из описанных реакций в условиях металлокомплексного катализа протекает при умеренных температурах. Повышение температуры в этих процессах приводит к более сложным смесям продуктов. При проведении реакций используются различные растворители или их смеси, так как и субстраты (алкены, алкины) и реагенты (силаны) являются малополярными соединениями, и влияние растворителей на них оказывается малозначительным. Иногда реакции гидросилилирования удается проводить без растворителя, то есть, в чистом силане. Металлокомплексные катализаторы более чувствительны к природе выбираемых растворителей и все ограничения, связанные выбором с растворителями связаны с природой металлокомплексного соединения.

2.4.2.1. Платина и металлы 10 группы

В конце 1950-х годов был обнаружен эффективный гомогенный катализатор реакций гидросилирирования алkenов на основе платины H_2PtCl_6 , известный сегодня как катализатор Шпейера. при использовании которого в значительной степени улучшилась селективность гидросилирирования алkenов. Помимо катализатора Шпейера, в этот период был протестирован широкий спектр иных катализаторов катализаторов, предшественником которых был ранее упомянутый катализатор Шпейера – раствор H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте (1-10%). В начале 70-х годов был сделан важный прорыв в катализе подобных реакций – в 1973 году Карстедт разработал комплекс платины (0), содержащий винилсилоксановые лиганды (*Рисунок 26*), который демонстрировал чрезвычайную активность и селективность [66].

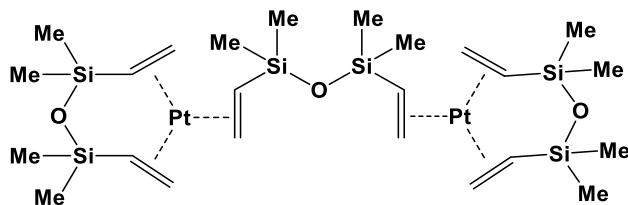


Рисунок 26. Катализатор Карстедта

Катализатор Карстедта, получил широкое применение в реакциях гидросилирирования только в конце 1980-х годов (Рисунок 27) (dvtms – 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан). Было синтезировано множество комплексов Pt (0), являющихся производными катализатора Карстедта, и многие из них оказались селективными и эффективными для гидросилирирования алkenов, например, комплексы с различными фосфинами и хиноном (Рисунок 28).

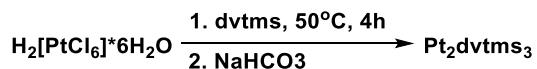


Рисунок 27. Схема получения катализатора Карстедта [71]

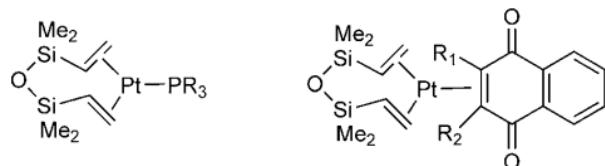


Рисунок 28. Производные катализатора Карстедта [66]

Платиновые катализаторы получили широкое применение благодаря высокой катализитической активности и селективности, устойчивости к теплу, кислороду и влаге. С другой стороны, известно, что платиновые катализаторы обладают некоторыми недостатками, одним из которых является образование платиновой черни в ходе реакции гидросилирирования, что приводит образованию побочных продуктов и ведет к загрязнению целевого продукта гидросилирирования.

Группой исследователей из Китая была проведена серия экспериментов по гидросилирированию алkenов с разными заместителями с помощью катализатора Карстедта [72]. Эксперименты показали, что выходы γ - и β -алкилсиланов составляют 80-90% для обоих использованных силанов (Таблица 2, Рисунок 29). Было установлено, что наличие стерических затруднений кратной связи приводит к уменьшению скорости протекания реакции гидросилирирования, поскольку наличие объемных заместителей затрудняет координацию алкена с металлом. Также более замещенные алkenовые группы затрудняют для атома H встраивание в соседнее с кремнием положение [63], поэтому нетерминальные двойные связи менее реакционноспособны в отношении

гидросилилирования, чем терминальные алкены. Электронодонорные заместители при двойной связи C=C увеличивают скорость реакции [73].

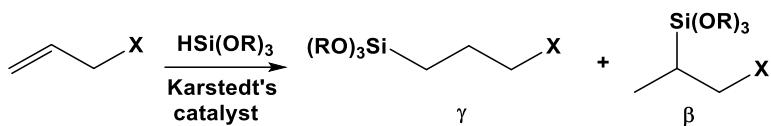


Рисунок 29. Схема гидросилилирования алkenов триметоксисиланом и триэтоксисиланом в присутствии катализатора Карстедта

Таблица 2. Гидросилилирование алkenов триметоксисиланом и триэтоксисиланом в присутствии катализатора Карстедта [72]

№	Заместитель X	Выход ^a	Соотношение γ/β^a	Выход ^b	Соотношение γ/β^b
1	-NH ₂	94.3%	84/16	94.2%	84/16
2	-NHCH ₃	93.2%	83/17	91.9%	78/22
3	-N(CH ₃) ₂	95.6%	86/14	94.8%	95/5
4	-CH ₂ OH	92.0	85/15	94.9	84/16
5	-OCH ₂ CH ₃	91.5	100/0	92.8	100/0
6	-CH ₂ C(O)CH ₃	95.2	95/5	97.6	92/8
7	-OC(O)CH ₃	97.6	100/0	93.8	100/0
8	-(CH ₂) ₇ CH ₃	91.6	100/0	94.7	100/0
9	-(CH ₂) ₇ COOH	95.7	81/19	92.2	79/21
10	-(CH ₂) ₇ CHO	98.2	81/19	97.8	85/15
11	-CH ₂ Ph	92.6	97/3	94.1	91/9

а) реакция с триметоксисиланом

б) реакция с триэтоксисиланом

На примере гидросилилирования аллилфункционализированных поли(этиленгликолей) с помощью катализатора Карстедта другие исследователи описали, как можно минимизировать побочную реакцию изомеризации [74]. Они обнаружили влияние концентрации алkenов на выход гидросилилирования и предложили новый вероятный механизм этой реакции, в котором также рассматривается каталитический цикл конкурентной изомеризации (Рисунок 30). Поскольку Pt принадлежит к 10 группе и предпочитает образовывать 16-электронные комплексы, в этих каталитических циклах рассматривались только 14- и 16-электронные комплексы (катализатор Карстедта представляет собой 16-электронный комплекс).

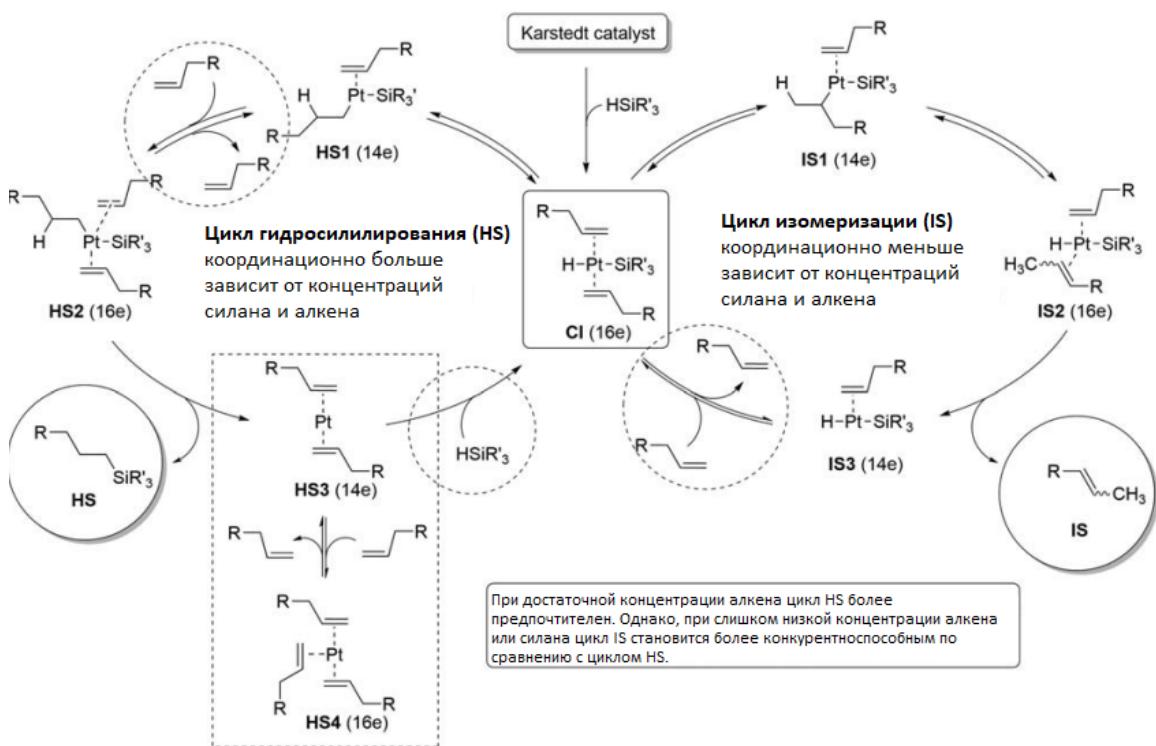


Рисунок 30. Каталитические циклы гидросилилирования и изомеризации алканов

[74]

Каталитический цикл изомеризации можно описать четырьмя стадиями, начиная с общего промежуточного соединения Cl: (1) миграционное внедрение алкена в связь Pt-H с образованием 14-электронного комплекса IS1, который представляет собой региоизомерный комплекс HS1, (2) восстановительное отщепление с образованием IS2, (3) диссоциация изомеризованного продукта IS от IS2, с высвобождением 14-электронного соединения IS3, (4) регенерация Cl путем комплексообразования алкенового субстрата.

В процессах гидросилилирования, катализируемых комплексами переходных металлов, заместители у атома кремния влияют на различные стадии каталитического процесса. По этой причине оказывается, что природа гидрида кремния играет сложную роль в таких реакциях. Общая схема Чалка и Хэррода предполагает, что заместители у атома кремния могут оказывать наибольшее влияние на интермедиат, образующийся при окислительном присоединении гидрида кремния к металлическому центру. Очевидно, что разные заместители в разной степени влияют на такие факторы, как восстановление исходного комплекса с гидросиленом или катализ побочных реакций, а это, в свою очередь, изменяет скорость гидросилилирования. Комплексы платины, например, переносят различные силаны, такие как $\text{HSiCl}_n\text{Me}_{3-n}$ ($n=1-3$), $\text{HSi}(\text{OR})_3$, или $\text{H}_n\text{SiR}_{4-n}$ ($n=1-3$; R = алкил или фенил) при гидросилилировании, в то время как комплексы палладия применимы в основном к $\text{HSiCl}_n\text{R}_{3-n}$ ($n=2,3$), а комплексы родия предпочтительно к HSiR_3 .

[68]. Введение в силан внутренней слабокоординирующей группы, такой как, например, метоксиэтоксигруппа, способствует каталитическому циклу гидросилилирования даже при низкой концентрации субстрата за счет быстрого превращения 14-электронных частиц HS¹. Несмотря на обилие экспериментальных фактов, строгая закономерность до сих пор не выявлена.

Комплексы переходных металлов могут катализировать как дегидрирующее силилирование, так и гидросилилирование на конкурентной основе (Рисунок 31).

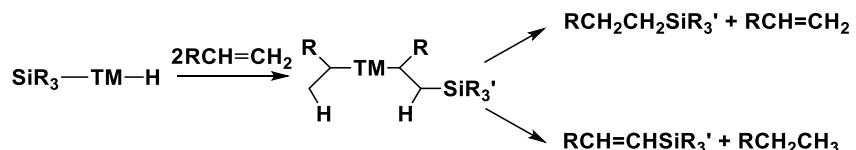


Рисунок 31. Катализ комплексом переходного металла двух конкурентных реакций

Платиновые катализаторы обычно нерегиоселективны при гидросилилировании алкинов различными гидросиланами, однако дают высокие суммарные выходы (Таблица 3., Рисунок 32) [66]. Использование комплексов на основе платины приводит к получению β -(E)-алкенилсиланов в качестве мажорных продуктов.

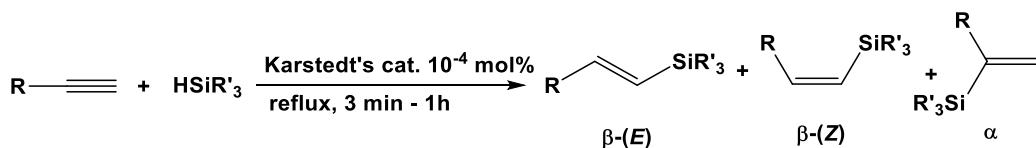


Рисунок 32. Схема гидросилилирования алкинов с использованием катализатора Карстедта

Таблица 3. Результаты гидросилилирования алкинов с использованием катализатора Карстедта

Алкины	Силаны R'3SiH	$\beta\text{-(E)}/\beta\text{-(Z)}/\alpha$
CH ₃ (CH ₂) ₂ C≡CH	Et ₃ SiH PhMe ₂ SiH (EtO) ₃ SiH	89/0/11 70/5/25 56/6/38
PhC≡CH	Et ₃ SiH (EtO) ₃ SiH Ph ₃ SiH	81/1/18 70/0/30 78/15/7
t-BuC≡CH	Ph ₃ SiH	100/0/0

2.4.2.2. Родий

Комплексы родия уже более 40 лет используются как высокоэффективные катализаторы гидросилилирования. Обычно используют два типа комплексов родия: [RhX(R₃P)₃] (где X=Cl, R=Ph, катализатор Уилкинсона) и [RhX(CO)(R₃P)₂]. Кроме того,

используются биядерные комплексы родия, содержащие акцепторные лиганды, не включающие фосфины, например, $[\text{Rh}_2\text{X}_2\text{Y}_4]$ (где $\text{X}=\text{Cl}$, R , OSiMe_3 ; $\text{Y}=\text{C}_2\text{H}_4$, C_8H_{14} и другие алкены, CO , cod , $\text{P}(\text{OR})_3$) [66].

Комплексы родия оказались эффективными катализаторами дегидрирующего силилирования алкенов и дивинилдиорганосиланов. Одной из наиболее запутанных проблем при катализе гидросилилирования комплексами родия является влияние молекулярного кислорода в качестве сокатализатора. Такое явление оказалось общим, и происходит также в присутствии других комплексов переходных металлов (Pt , Ru), особенно комплексов с CO и фосфиновыми лигандами. Согласованный механизм процессов гидросилилирования, катализируемый катализатором Уилкинсона, включает предварительную диссоциацию фосфина из комплекса. По-видимому, ключом к сокатализу кислородом в металлофосфиновых комплексах является образование высокоактивной координационно-ненасыщенной формы $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ путем предварительного отщепления фосфина в виде оксида фосфина [68]. Катализаторы на основе родия оказались высокоэффективными для гидросилилирования алкинов и селективного получения термодинамически невыгодных β -(Z)-алкенилсиланов в качестве основных продуктов, которое протекает преимущественно необычным транс(анти)-образом.

2.4.2.3. Рутений

Большинство карбонильных комплексов рутения, используемых в гидросилилировании алкенов, дают либо продукты гидросилилирования, сопровождаемые ненасыщенными винилсилильными производными в качестве продуктов дегидрирующего силилирования, либо исключительно последние [66]. Однако, наиболее простой комплекс $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ оказался эффективным в гидросилировании октена-1 триэтоксисиланом [75] и аллилхлорида триметоксисиланом [76] (Рисунок 33).

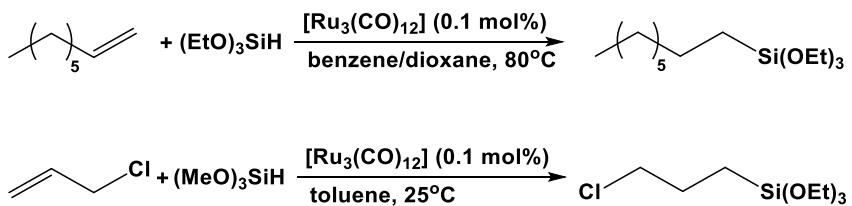


Рисунок 33. Схема гидросилилирования алкенов с использованием комплекса рутения [77]

Катализатор Граббса 1-го поколения $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$ эффективно катализирует гидросилилирование терминальных алкинов. Селективность продукта зависит как от используемого алкина, так и от силана [78]. Катализаторы на основе

рутения также обеспечивают стереоселективный доступ к β -(Z)-алкенилсиланам. При определенных условиях катализатор Граббса 1-го поколения дает (Z)-продукты, хотя стерео- и региоселективность гидросилилирования сильно зависит от концентрации алкина, силана, растворителя. Более того, в некоторых случаях, в зависимости от строения алкина, может селективно образовываться либо β -(Z)-алкенилсилан, либо изомерный α -алкенилсилан. Некоторые примеры представлены на (Таблица 4, Рисунок 34) [66].

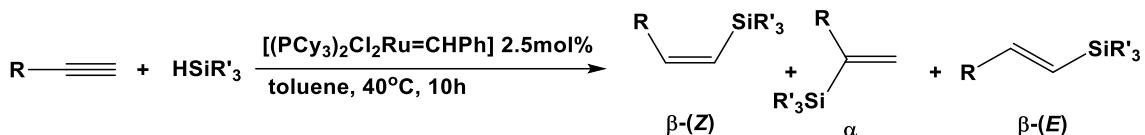


Рисунок 34. Схема гидросилилирования алкинов катализатором Граббса 1-го поколения

Таблица 4. Результаты гидросилирирования алкинов катализатором Граббса 1-го поколения

Алкины	Силаны R'3SiH	Выход смеси алкенилсиланов, (%)	β-(Z)/α/ β-(E)
C ₈ H ₁₇ C≡CH	Et ₃ SiH	86	91/9/0
PhC≡CH	Et ₃ SiH	74	95/5/0
	PhMe ₂ SiH	81	95/0/5
BnOCH ₂ C≡CH	PhMe ₂ SiH	62	0/93/7
	(OEt) ₃ SiH	90	0/97/3
BnO(CH ₂) ₂ C≡CH	(OEt) ₃ SiH	90	5/92/3
HOCH ₂ C≡CH	PhMe ₂ SiH	59	0/100/0
BuC≡CH	Et ₃ SiH	-	96/4/0

2.4.2.4. Никель

Многочисленные комплексы Ni (0) и Ni (II) также катализируют внедрение алкена в связь Si-H. Среди таких катализаторов никельфосфиновые комплексы, например, $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$ (где X=Cl, I, NO_3 ; R = алкил или арил), $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ and $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ а также бидентатные комплексы $[\text{NiCl}_2\text{-}(хелат)]$, $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{L}]$ (L = фосфин), и $[\text{Ni}(\text{cod})_2(\text{PR}_3)_2]$. Характерной особенностью гидросилирирования алкенов, катализируемого никельфосфиновым комплексом, является протекание побочных реакций, таких как перераспределение H/Cl на кремнии, в результате чего возникает новый гидрид кремния, и образование существенных количеств внутренних аддуктов. Фосфиновые комплексы никеля используются в качестве катализаторов при

гидросилировании алkenов с функциональными группами, например, винилацетата, акрилонитрила и метилакрилата. Несмотря на ограниченное применение и требование довольно жестких условий реакции, комплексы никеля уже давно привлекают к себе внимание. Одним из интересных исследований является попытка получить и применить никелевый эквивалент катализатора Карстедта (Рисунок 35). Было установлено, что он предпочтительно катализирует дегидрирующее силилирование, а не гидросилирование [66, 78].

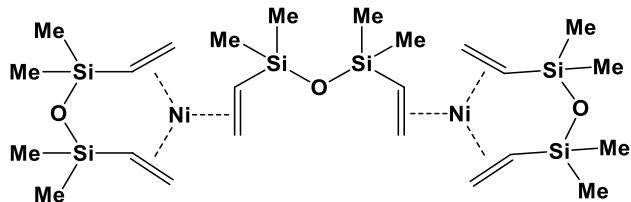
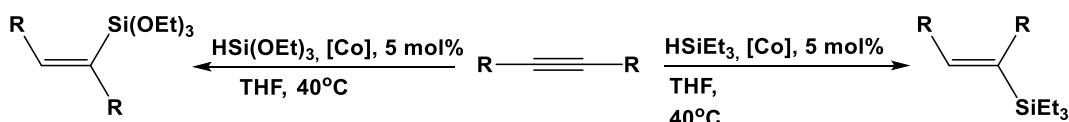


Рисунок 35. Никелевый аналог катализатора Карстедта

Таким образом, комплексы никеля показывают низкую селективность в отношении гидросилирования алкинов, в то время как практические сведения по гидросилированию алkenов малочисленны.

2.4.2.5. Кобальт

В работе [66] сообщается высокостереоселективном гидросилировании замещенных алкинов, катализируемом циклопентадиенильным комплексом кобальта (I) с гемилабильным фосфиновым лигандом. Гемилабильность – свойство многих полидентатных лигандов, содержащих по крайней мере две электронно-различные координационные группы.



$R = Ph, Et, Pr, CO_2, CO_2CMe_3$

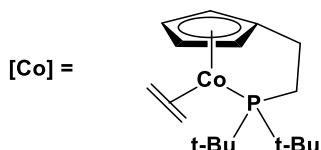


Рисунок 36. Схема гидросилирования замещенных алкинов, катализируемое комплексом кобальта

Эти гибридные лиганды образуют комплексы, в которых одна координационная группа легко вытесняется из металлического центра, а другая остается прочно связанный. В то время как реакция замещенных алкинов дает исключительно продукты цис-присоединения с триэтилсиланом, реакция с триэтоксисиланом демонстрирует

преобладающую транс-селективность (*Рисунок 36*) [66]. В отличие от никеля кобальт оказался неактивным в отношении гидросилилирования алkenов.

2.4.2.6. Рений

Несмотря на важность гидросилирования алkenов для производства силиконов, сообщается лишь об ограниченных примерах, где используются рениевые катализаторы. В 2006 году группа ученых сообщила [79] о реакции гидросиланов со стиролами, катализируемыми комплексами низковалентного рения, такими как $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ для селективного получения антимарковниковских аддуктов (*Рисунок 37*). Следует отметить, что другие комплексы рения, такие как $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ и $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, также проявляли катализическую активность в отношении гидросилирования стиролов, хотя и менее активно, чем $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, с образованием силированных алканов с умеренными выходами и несколько сниженной селективностью. $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ и NH_4ReO_4 вообще не проявляли катализической активности в таких превращениях.

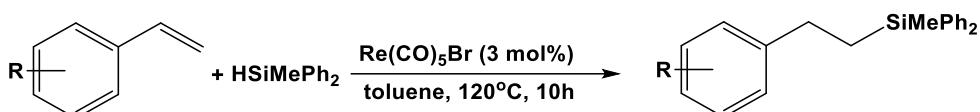


Рисунок 37. Схема гидросилирования стиролов, катализируемого комплексом рения

2.4.2.7. Палладий

Комплексы палладия обычно не считаются хорошими катализаторами гидросилирования, поскольку эффективно протекает побочный процесс восстановления металла в составе комплекса силаном. Однако, в некоторых публикациях описывают использование фосфиновых комплексов Pd (0) и Pd (II) (например, $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_4]$, $[\text{PdX}_2(\text{PR}_3)_2]$, $[\text{Pd}(\text{хелат})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Pd}(\text{RCN})_2 + \text{PPh}_3]$), которые эффективны при гидросилировании алkenов, алкадиенов, циклоалкадиенов и особенно сопряженных диенов. Авторы предполагают, предотвращения восстановление комплексов палладия до металла можно добиться подходящими лигандами, в основном третичными фосфинами, [66]. Достоинством является возможность регенерации катализатора дополнительным добавлением трифенилфосфина. Реакции обычно проходят в таких растворителях как бензол, толуол, гексан, эфиры или хлороформ, но могут протекать и без них. Гидросилирование алkenов-1 в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ приводит к региоселективному образованию продуктов, содержащих терминальные силильные группы [80]. Активность катализатора возрастает с увеличением электроноакцепторности заместителей у атома фосфора.

Были описаны отдельные примеры успешного катализа соединениями палладия. Авторы из Японии обнаружили эффективную палладиевую катализитическую систему для высоко регио- и стереоселективного гидросилилирования, применимую к широкому спектру электронодефицитных алкинов (Таблица 5. Рисунок 38) [81]. Не смотря на отдельные выдающиеся катализаторы, группа катализаторов на основе палладия не получила широкого применения в реакциях гидросилилирования.

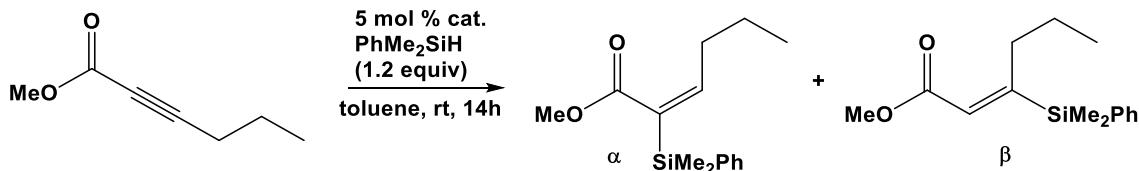


Рисунок 38. Е- α -селективное гидросилилирование α,β -еноата

Таблица 5. Оптимизация в отношении Е- α -селективного гидросилилирования α,β -еноата

Катализатор	Выход (%)	α/β
PtCl ₂	87	82/18
PtCl ₂ /PCy ₃	8	ND
H ₂ PtCl ₆ *4H ₂ O	89	83/17
Pt(dvds)	27	79/21
RhCl(PPh ₃) ₃	15	44/56
[Cp*Ru(MeCN) ₃]PF ₆	96	2/98
Pd(dba) ₂ /PCy ₃	96	99/1

2.4.2.8. Лантан, иттрий и ранние переходные металлы

Хотя подавляющее большинство катализаторов гидросилилирования представляют собой комплексы поздних переходных металлов, результаты последних 15 лет показали, что комплексы ранних переходных металлов также являются активными катализаторами гидросилилирования алkenов и алкинов. Катализ лантаноидоорганическими и иттрийорганическими комплексами металлов (0), объясняется общепринятым механизмом, включающим быстрое внедрение алкена в связь M-H с последующим образованием слабой связи Si-C через σ -метатезис связи образующегося металл-алкила с силаном (Рисунок 39) [82].

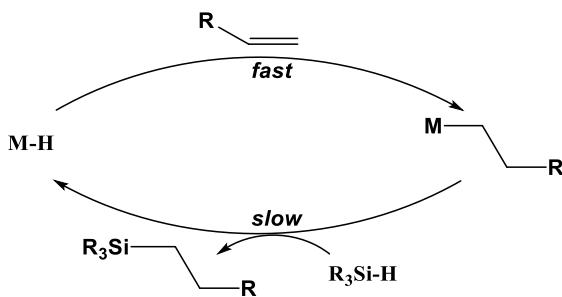


Рисунок 39. Катализ комплексом переходного металла двух конкурентных реакций

Группа ученых в работе [66] сообщила о гидросилировании ряда терминальными интернальными алкинами с использованием катализатора на основе титаноцена, образованного *in situ* из дихлорида титаноцена и 2-х эквивалентов *n*-BuLi, которое приводит к образованию (E)-алкенилсиланов с превосходными регио- и стереоселективностями и хорошими выходами. Недостатком данного подхода является необходимость использовать большое количество катализатора (около 20 мол.%) (Рисунок 40).

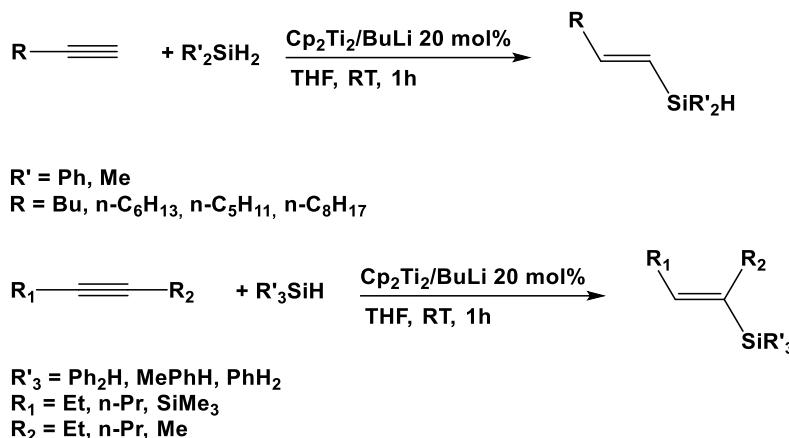


Рисунок 40. Схема гидросилирования различных алкинов с помощью титаноценового катализатора

В 1990-х годах сообщалось, что некоторые металлоценовые комплексы III и IV групп катализируют реакции гидросилирования ненасыщенных углеводородов. Среди них $[\text{Cp}_2\text{YCH}_3\text{THF}]$ [83], $[\text{Cp}_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (где $\text{Ln} = \text{Sm, Yb}$) [84], $[\{\text{CpNdH}\}_2]$, $[\text{Cp}_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ [85], $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{SiHPh}_2]$ [86]. Однако, данные соединения на данный момент не нашли широкого применения в реакциях гидросилирования.

2.4.2.9. Железо

О первом примере катализатора гидросилирования, содержащего железо ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), сообщил Несмиянов в 1962 году. С тех пор более полувека проводились непрерывные исследования в этой области, в результате которых было обнаружено несколько катализически активных карбонильных систем железа. Однако эти системы

часто требуют высокотемпературного термолиза или фотолиза для получения активного катализатора, а также осложняются побочными реакциями [66]. Более того, из-за магнетизма железа, его многочисленных степеней окисления и плохой стабильности железных катализаторов изучение реакций, катализируемых железом, осталось нерешенной задачей. В частности, плохо изученным остается влияние спинового состояния на активность и селективность катализатора [87]. Таким образом, примеры четко определенных железных катализитических систем все еще остаются скучными.

2.4.2.10. Щелочные и щелочноземельные металлы

Недавно было доказано, что комплексы металлов I и II групп проявляют такую же катализическую активность, как органолантаноиды. Следовательно, возможный катализитический цикл может быть аналогичен установленному для гидросилилирования с лантаноидными катализаторами (*Рисунок 41*) [67].



Рисунок 41. Примеры катализаторов, содержащих металлы I и II групп

2.4.2.11. Кислоты Льюиса

В качестве катализаторов реакций гидросилилирования, не имеющих в своей структуре переходных металлов, известны кислоты Льюиса. В 1985 году Ортл и Веттер продемонстрировали гидросилилирование различных алkenов хлорированными гидросиланами в присутствие AlCl₃ и предположили, что механизм инициируется образованием гидроалановых частиц из AlCl₃ и гидросилана с последующим гидроалюминированием алкена и трансметаллированием полученного алкилалана с гидросиланом (*Рисунок 42*) [67].

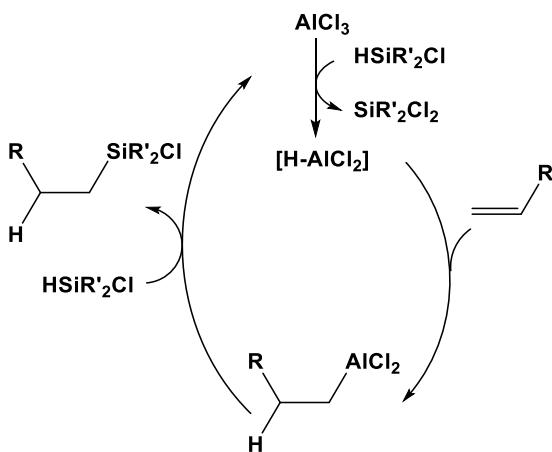
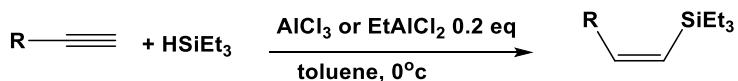


Рисунок 42. Механизм катализа гидросилилирования кислотой Льюиса

Сильные кислоты Льюиса катализируют гидросилилирование как терминальных, так и интернальных алкинов. Хлорид алюминия и EtAlCl_2 оказались очень активными катализаторами гидросилилирования терминальных алкинов триэтилсиланом с образованием соответствующего (Z)-винилсилана с высокой регио- и стереоселективностью в результате транс-присоединения (Рисунок 43). Стоит отметить, что другие классические катализаторы-кислоты Льюиса, такие как HfCl_4 или ZrCl_4 , давали низкие выходы или только следы продуктов в аналогичных условиях [66].



$\text{R} = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}, t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3$

Рисунок 43. Гидросилилирование терминальных алкинов, катализируемое кислотами Льюиса

2.4.2.12. Радикальное гидросилилирование

Первый пример свободнорадикальной реакции гидросилилирования был описан в 1947 году Зоммером, в которой трихлорсилан и 1-октен реагировали в присутствии пероксида, хотя селективность реакции была довольно низкой.

Многие исследования последних десятилетий были посвящены гидросилилированию кратных углерод-углеродных связей, иницииированному свободными радикалами, образующимися в реакционной смеси. Как правило, радикальное гидросилилирование алkenов нельзя проводить с использованием триалкилсиланов, что связано с достаточно прочной связью Si-H в триалкилсиланах. Однако гидросилилирование кратной связи углерод-углерод модифицированными силанами, такими как $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ протекает с высокими выходами.

Свободнорадикальное присоединение гидросиланов напоминает присоединение бромистого водорода к алкенам и всегда происходит по антимарковниковскому правилу [66]. Присоединение силильного радикала к алкену приводит к β -силилалкильному радикалу, который при восстановлении с **1** дает гидросиилированный алкан и продолжающий цепь радикал **2** (Рисунок 44).

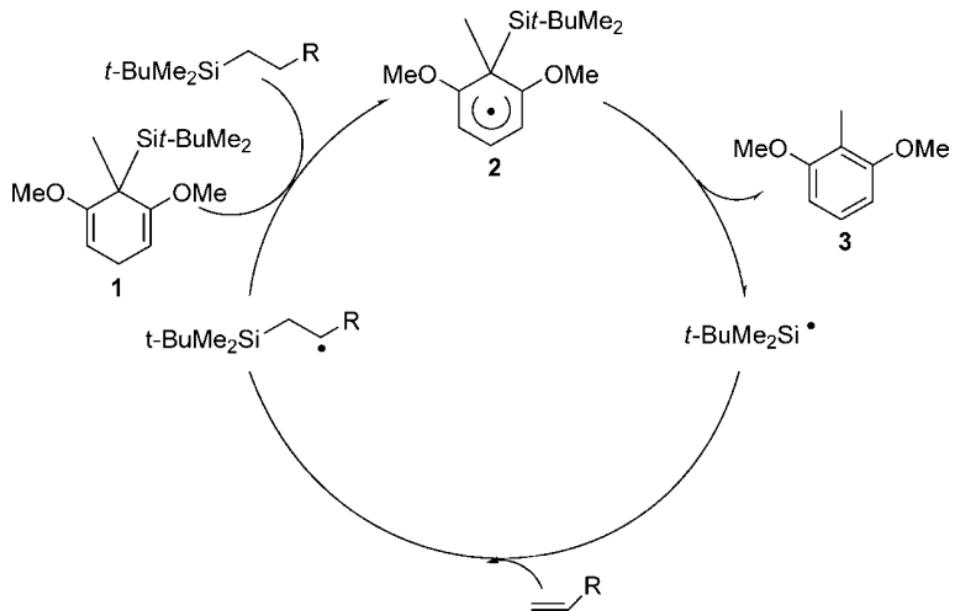


Рисунок 44. Механизм радикального гидросиилирования алканов

Реакционная способность силанов в реакциях радикального гидросиилирования алканов зависит от индуктивных и стерических эффектов заместителей. Хорошо известно, что HSiCl_3 , HSiBr_3 и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ являются наиболее реакционноспособными из всех гидросиланов в реакциях свободнорадикального гидросиилирования. По-видимому, электроноакцепторные заместители, такие как Cl, при присоединении к кремнию снижают полярность связи Si-H и облегчают ее гомолитический разрыв с образованием силильного радикала. Замена хлора алкильным заместителем в трихлорсилане заметно увеличивает гидридный характер атома водорода, связанного с кремнием, и приводит к уменьшению выхода продукта радикального гидросиилирования. В случае 1-пентена, например, реакционная способность соответствует последовательности $\text{SiHCl}_3 > \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 > \text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiH}$ [68].

Хотя о реакциях радикального гидросиилирования имеется много сообщений в литературе, последующие превращения органосиленовых аддуктов с образованием полезных синтетических мишеней редко используются.

2.4.2.13. Иммобилизованные катализаторы

За последние несколько десятилетий большие исследовательские усилия были также направлены на разработку поколения гетерогенных комплексных катализаторов

переходных металлов, которые сочетали бы преимущества гетерогенного катализатора (легкое извлечение) с высокой активностью и селективностью гомогенных катализаторов. Активные комплексы переходных металлов могут быть иммобилизованы либо на полимерах, таких, как полистиролдивинилбензол и поливинилхлорид, либо на неорганических носителях, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , стекло и молекулярные сита. Такие катализаторы, связанные с полимером или неорганическим носителем, были синтезированы путем введения функциональных групп, которые действуют как лиганды (например, фосфины, амины, SH , CN , асас и т.д (Рисунок 45) [88]. Применение катализаторов на полимерном носителе в настоящее время активно применяется для синтеза комплексов между производными переходных металлов и структурно упорядоченными макромолекулярными лигандами для получения катализитических систем, проявляющих высокую активность и стереоселективность.

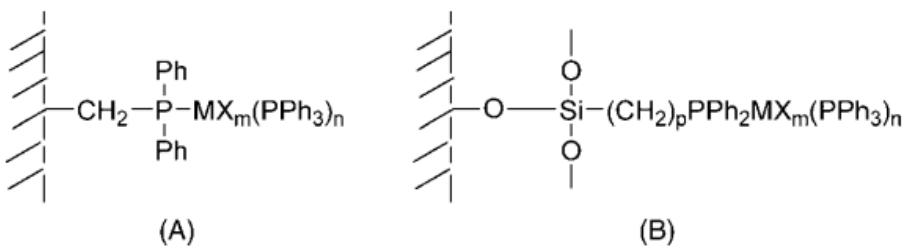


Рисунок 45. Иммобилизованные металлокомплексы

Другая группа активных гетерогенных катализаторов гидросилилирования ненасыщенных соединений представляет собой соединения металлов, иммобилизованных на носителе (угле, кремнеземе или другом неорганическом материале). Изначально была отмечена активность платиносодержащего катализатора в реакциях между трихлорсиланом и соединением алкеновой, алкиновой или диеновой природы (этилен, ацетилен, бутадиен, аллилхлорид и 1,2-винилидендифторид), однако вскоре было установлено, что другие металлы (родий, рутений, палладий, никель или иридиум) также могут быть использованы для катализа реакций гидросилилирования. Эти металлы обычно наносятся на активированный уголь, оксид алюминия, оксид кремния или карбонат. При этом установлено, что плата, нанесенная на уголь (обычно в концентрации 5% масс.), является наиболее распространенным и наиболее эффективным металлическим катализатором гидросилилирования кратных связей углерод-углерод [89].

На сегодняшний день ни один из нанесенных катализаторов не показал в реакциях гидросилилирования каких-либо перспективных результатов. Также такие катализаторы не представляют интереса для данной работы, поэтому мы посчитали возможным в данном разделе ограничиться ссылками лишь на две обзорные статьи.

3. Обсуждение результатов

Обсуждение результатов разделено на четыре основных блока. Первый посвящен описанию модификации резорцин-формальдегидных аэрогелей, второй получению азотсодержащих производных ферроцена и получение азот- и ферроценсодержащих аэрогелей, третий – гидросилилированию алканов и алкинов силанами HSi(OEt)_3 и HMeSi(OMe)_2 в присутствии катализатора Карстедста, последний – получению модифицированных силоксановых аэрогелей с использованием силанов, синтезированных в третьем разделе.

3.1. Получение резорцин-формальдегидных аэрогелей, содержащих ферроценовые фрагменты¹

Модификация резорцин-формальдегидных и силоксановых аэрогелей является актуальной задачей. Введение в структуру металла позволяет получать материалы с уникальными физико-химическими свойствами. Введение на этапе поликонденсации солей металлов или пропитка растворами уже сформированного геля не гарантирует равномерность распределения вводимых веществ, что было отмечено в некоторых работах (см. литературный обзор). Введение металлорганических соединений, которые вступали бы в поликонденсацию аналогично другим мономерам позволит решить эту проблему, а также значительно расширит потенциальное применение аэрогелей – многие металлокомплексные соединения проявляют активность, что позволит использовать новые материалы в качестве эффективных гетерогенных катализаторов, что особенно актуально для реакций в сверхкритической среде или газовой фазе.

В качестве вводимых металлоорганических фрагментов нами были выбраны производные ферроцена. Данный выбор можно объяснить тем, что ферроцен и его производные проявляют электрохимическую активность, термическую и фотохимическую стабильность. Ферроцен способен переключаться между двумя состояниями окисления

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

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%.

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: QXVUZO. 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: OXQCSE. Импакт-фактор 0,244 (SJR)]. Объем 1.25 п.л.. Личный вклад автора 50%.

обратимым образом, причем и восстановленная, и окисленная формы химически стабильны; таким образом, включение ферроцена в полимерную систему придает ей новые окислительно-восстановительные, оптоэлектронные и магнитные свойства [90, 91, 92, 93, 94].

Одна из задач работы – изучить возможность введения ферроцена или его производных в структуру резорцин-формальдегидного аэрогеля, а также подобрать подходящие для гелеобразования растворители.

Классический подход к получению аэрогелей на основе 5-метилрезорцина и формальдегида в ацетонитриле состоит из нескольких этапов – поликонденсации, катализируемой соляной кислотой, приводящей к образованию геля, поры которого заполнены растворителем, старения – выдерживание образца после образования геля для улучшения механических свойств, промывки и замены растворителя на ацетон, что необходимо для эффективного высушивания образца в среде сверхкритического диоксида углерода, и сушка образца, при которой растворитель в порах материала замещается газом. Гелеобразование происходит в течение 10 минут – 1 часа, старение – 3 – 7 дней, замена растворителя – 7 дней, в течение которых ацетон необходимо ежедневно заменять на новый, сушка в сверхкритическом диоксиде углерода – 4 – 8 часов. Химические процессы и факторы, влияющие на гелеобразование, были подробно описаны в литературном обзоре. Общий процесс поликонденсации с участием производных ферроцена в этих условиях выглядит следующим образом (Рисунок 46) и зависит от природы боковой цепи производного ферроцена, конечные формулы представляют приблизительный состав результирующих материалов:

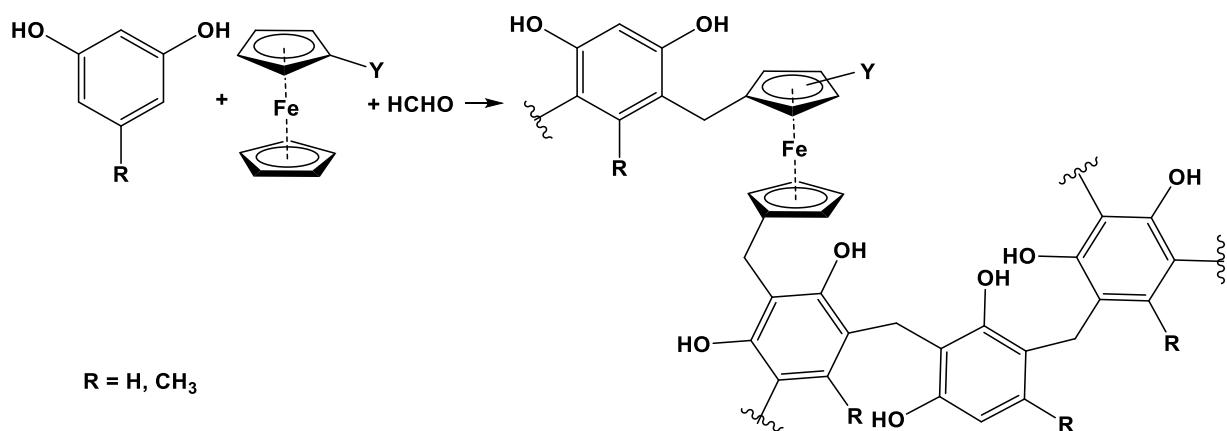


Рисунок 46. Получение композитного резорцин-формальдегидного геля

Первая попытка введения ферроцена была реализована на основе вышеописанного классического подхода получения резорцин-формальдегидных аэрогелей – в реакционную смесь на этапе гелеобразования вместе с 5-метилрезорцином (1) и формальдегидом (2) был добавлен незамещенный ферроцен (3). Аналогичные аэрогели были получены в

работе [22]. Образование геля происходило в течение 20 минут, после выдерживания для старения в течение 3 дней образец был помещен в ацетон. На данном технологическом этапе произошло значительное вымывание вводимого ферроцена. После сушки сверхкритическим диоксидом углерода был получен аэрогель, имеющий плотность 0,19 мг/см³, содержание железа в котором было измерено методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Подробное описание режима сушки аэрогелей приводится в экспериментальной части (см. стр. 134-135). Стоит отметить, что на этом этапе необходимо избегать резких изменений давления, которое приводит к разрушению структуры материала из-за схлопывания пор.

Было установлено, что для образца, полученного при соотношении 3 : 1 равном 1 : 10, содержание железа (% по массе) составляет 0,98% (теоретическое – 3,06%). Таким образом, в материал вошло 32% от вводимого количества ферроцена. Также, не доказанным остается метод закрепления металлоорганического соединения – адсорбционный (остался в порах химически не связанным с материалом) или встроившийся в структуру материала и принимавший участие в полимеризационном процессе.

Основная причина неудовлетворительных результатов, полученных в вышеописанном эксперименте, по нашему мнению – значительно меньшая активность ферроцена в реакциях электрофильного замещения в сравнении с 5-метилрезорцином. Следовательно, одним из возможных путей решения данной проблемы будет введение более реакционноспособного производного ферроцена. Обращая внимание на процессы, протекающие при гелеобразовании, можно заметить, что на первом этапе происходит взаимодействие резорцина с формальдегидом, следовательно, при введении ферроцена – это конденсация формальдегида с ферроценом, продуктом которой является ферроценилметанол (4). Для оптимизации процесса, было решено вводить в материал сразу 4.

4 был получен по методике [95] при взаимодействии йодметилата диметиламинометилферроцена (5) с водным раствором гидроксида натрия с выходом 30% или по методике [96] путем восстановления формилферроцена боргидридом натрия в метаноле с выходом 76% соответственно. Второй подход имел больший выход и был выбран в качестве основного. Необходимые для работы йодметилат диметиламинометилферроцена и формилферроцен были получены из ферроцена по методиками [97] и [98] соответственно (*Рисунок 47*).

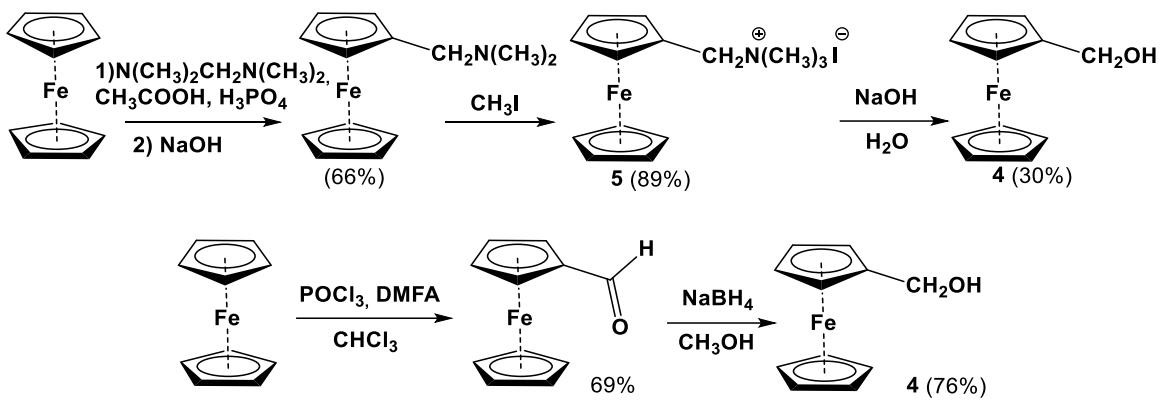


Рисунок 47. Схема синтеза 4

При проведении реакции гелеобразования с использованием **1** и **4** в соотношении 10 : 1, **2** и соляной кислоты в качестве катализатора, наблюдали выпадение осадка. Таким образом, ацетонитрил не является подходящим растворителем для данной системы и требуется подобрать иной смешивающийся с водой растворитель.

Так как другими растворителями, широко используемыми для получения резорцин-формальдегидных аэрогелей являются спирты, этанол был использован в качестве растворителя в следующих экспериментах.

Для повышения эффективности встраивания ферроценового фрагмента в структуру материала, было решено вводить мономеры в следующем порядке: сначала **1** и **4** в присутствии катализатора, затем **2**. При проведении реакции при комнатной температуре гелеобразование, в отличие от немодифицированных материалов, не происходило. Проведя подбор и оптимизацию условий, было выяснено, что устойчивый гель образуется при кипячении смеси **1** и **4** в течение 4 часов, последующем прибавлении **2** и выдерживании реакционной смеси при 65-68°C 2 суток до гелеобразования с последующим старением в течение 7 дней (Рисунок 48). На примере образца исходным мольным соотношением **1** и **4** 95 : 5 было установлено, что при старении геля продолжительностью от 4 до 6 дней образец разрушается при извлечении из формы для гелеобразования или при сушке в сверхкритическом диоксиде углерода.

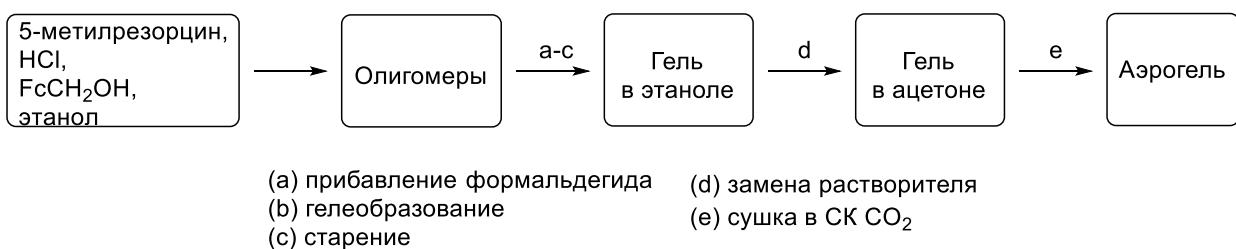


Рисунок 48. Основные этапы получения модифицированных аэрогелей

По вышеописанной методике удалось получить аэрогели с мольным соотношением **1** и **4** от 95 : 5 до 85 : 15. Дальнейшее увеличение содержание **4** оказалось невозможным –

образующиеся олигомерные частицы имеют низкую растворимость в этаноле, и при гелеобразовании был получен осадок.

Вторым модельным соединением, на примере которого изучалась возможность модификации резорцин-формальдегидных аэрогелей – ферроценилметилфениловый эфир (**6**). В отличие от **4**, который уже являлся продуктом конденсации ферроцена и формальдегина, и в дальнейших процессах принимал участие подобно формальдегиду, **6** должен принимать участие аналогично резорцину. В сравнении с незамещенным ферроценом, данное вещество проявляет как большую активность в реакциях электрофильного замещения, так и имеет большее количество возможных положений для атаки (незамещенное циклопентадиенильное кольцо, замещенное циклопентадиенильное и бензольное кольца, содержащие донорные заместители). **6** был получен при взаимодействии йодметилата диметиламинометилферроцена в водном растворе гидроксида натрия с выходом 60% (Рисунок 49) [99].

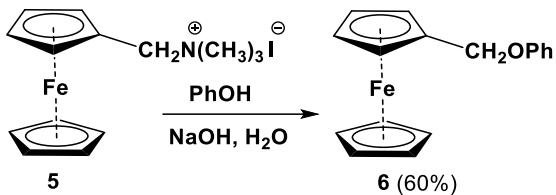


Рисунок 49. Схема синтеза **6**

В связи с иной природой и реакционной способностью вводимого производного ферроцена, порядок введения мономеров был изменен – сначала в реакцию вводили **2** и **6**, а затем **1**. 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 2 суток с последующим старением в течение 7 дней при комнатной температуре (Рисунок 50).

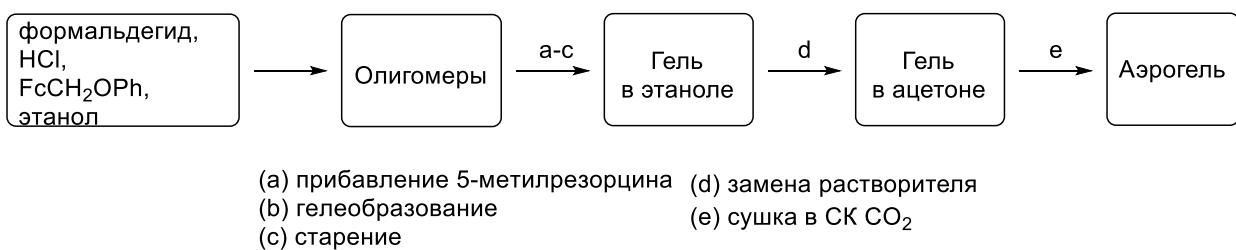


Рисунок 50. Основные этапы получения модифицированных аэрогелей

По вышеописанной методике удалось получить аэрогели с мольным соотношением **1** и **6** от 95 : 5 до 85 : 15. Дальнейшее увеличение содержание **6** оказалось невозможным из-за низкой растворимости производного ферроцена в данных условиях. Аэрогели, полученные с использованием **4** и **6**, приведены в Таблице 6. Как для материалов из **1**, **2** и **4**, так и для образцов из **1**, **2** и **6**, усадка отсутствует - диаметр и длина образца геля и

полученного из него аэрогеля одинаковы. Плотность полученных материалов уменьшается при увеличении содержания производного ферроцена. Погрешности определения всех физических величин указаны в экспериментальной части и в разделе «Обсуждение результатов» не приводятся.

Таблица 6. Аэрогели, содержащие **4** и **6**, полученные 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 AAC (% 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

Все полученные образцы аэрогелей относительно структурно схожи, несмотря на различия в производных ферроцена и их исходной концентрации. Образцы аэрогелей были подробно охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, методом адсорбции азота, атомноабсорционной спектроскопии.

ИК-спектры оказались малоинформативны. Сравнение ИК-спектров различных аэрогели обнаруживают близкое сходство ферроценсодержащих аэрогелей с резорцинформальдегидными аэрогелями.

Одним из важных параметров является содержание железа в образцах. Содержание железа было определено методами атомноабсорбционной спектроскопии (AAC) (Таблица 6). Исходя из полученных результатов, можно отметить, что и **4**, и **6** при введении малых количеств, проявляют активное участие в полимеризационных процессах. При увеличении количеств вводимых металлоорганических соединений, доля вошедшего

ферроцена (определяли как отношение реального содержания железа в образце к теоретическому) в обоих случаях уменьшается. При переходе от образца 1а к 2а доля вошедшего ферроцена изменяется с 79 до 40%, а от образца 1б к 3б – с 77 до 40%. Анализируя полученные результаты, стоит отметить, что содержание железа в материале, полученном с использованием ферроценилметанола в два раза выше, чем в материале полученном с использованием незамещенном ферроцена при аналогичных используемых соотношениях мономеров.

Полученные материалы, как и ожидалось, имели низкую плотность и высокую пористость. Анализ пористости по адсорбции азота привел к выводу, что все образцы аэрогелей можно охарактеризовать как мезопористые. При сравнении площади поверхности можно заметить, что у модифицированных аэрогелей она меньше, чем у немодифицированных, которая обычно близка к $450 \text{ м}^2/\text{г}$. Результаты представлены в *Таблице 6*.

Термическое поведение аэрогелей было изучено методом термогравиметрического анализа в инертной атмосфере. Результаты показали, что общий ход деградации, характерный для резорцин-формальдегидных аэрогелей. Мы предполагаем, что при потере веса около 45% остаток может представлять собой пористый углеродный аэрогель с наночастицами железа (*Рисунок 51*).

Исследование аэрогелей методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и мессбауэровской спектроскопии показало, что все железо в полученных материалах входит в состав ферроценовых колец, включенных в структуру аэрогеля. При протекании поликонденсации не произошло разрушения ферроценового каркаса, сэндвич-структура остается незатронутой, а хвостовые части ферроценовых звеньев участвуют в реакциях. Также стоит отметить, что в полученном материале железо присутствует в двух степенях окисления +2 и +3, при этом первая преобладает (приблизительное соотношение ферроцена/ферроцения – 7/3).

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe образцов полимеров (аэрогелей) при 78 К состоят из двух подспектров, соответствующих двум состояниям ионов железа, их основные параметры указаны в *Таблице 7*. Изомерный сдвиг (δ) и квадрупольное расщепление (Δ) первого подспектра Fe(1), который представлен хорошо разрешенным квадрупольным дублетом, соответствуют низкоспиновым катионам железа Fe^{2+} (d^6). При этом параметры всех подспектров Fe(1) близки друг другу и типичны для производных ферроцена (C_5H_4R) $\text{Fe} (\text{C}_5\text{H}_5)$. Известно [100, 101, 102], что заместители R мало влияют как на изомерный сдвиг, так и на квадрупольное расщепление спектров замещенных ферроценов. Дублетные

компоненты Fe(1) мессбауэровских спектров свидетельствуют о включении ферроценовых звеньев в структуру полимера.

Широкая нелоренцевская форма подспектра Fe (2) характерна для релаксационного поведения. Согласно [103], при одноэлектронном окислении $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ родственных ферроцену систем ионы железа становятся парамагнитными с эффективным спином $S_z^{\text{eff}} = \pm 5/2$ (крамеровский дублет основного состояния), флюктуирующими вверх-вниз вдоль основной оси симметрии. В отсутствие какой-либо подробной информации мы произвольно проанализировали релаксационный подспектр Fe(2) в терминах флюктуирующего магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe с $H_{\text{hf}} = 520$ кЭ, что соответствует дублету Крамера в основном состоянии. Следует отметить, что высокие скорости релаксации $\Omega \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$, полученные в наших экспериментах, могут быть связаны с любыми возможными сверхтонкими полями благодаря соотношению $\Omega \sim (H_{\text{hf}})^2$ [104]. Мессбауэровские спектры некоторых образцов представлены на *Рисунок 52*.

Таблица 7. Параметры спектров ^{57}Fe в аэрогелях при 78 К.

Образец	Подспектр	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	W (mm/s)	$\Omega \times 10^9(\text{s}^{-1})$	I (%)
1a	Fe(1)	0.54(1)	2.40(1)	0.27(1)	-	55.2(9)
	Fe(2)	0.51(1)	-0.10(2)	0.36(2)	5.16(8)	44.8(8)
1b	Fe(1)	0.53(1)	2.38(1)	0.27(1)	-	53.5(1)
	Fe(2)	0.49(1)	-0.13 (2)	0.37(2)	3.87(7)	46.5(6)
3b	Fe(1)	0.53(1)	2.38(1)	0.28(1)	-	54.1(8)
	Fe(2)	0.49(2)	-0.22	0.36(1)	4.39(5)	45.9(3)

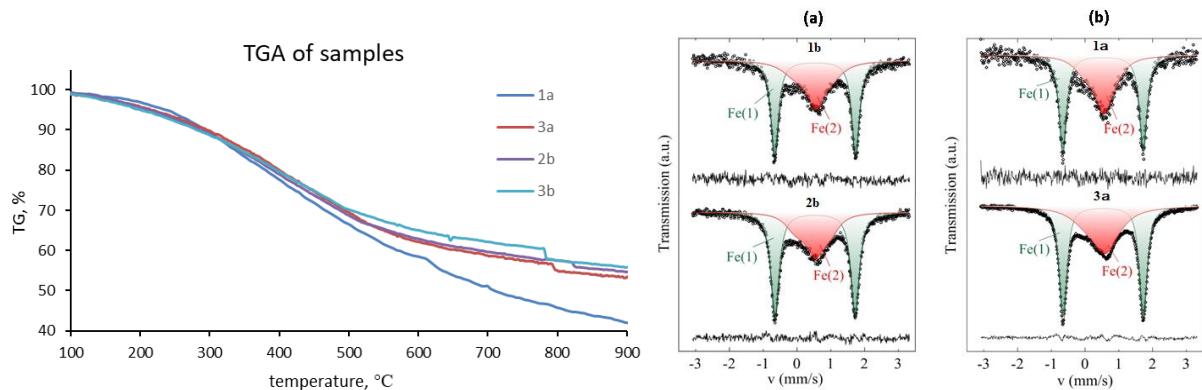


Рисунок 51. Термогравиметрический анализ

Рисунок 52. Мессбауэровский спектры

С помощью сканирующей электронной микроскопии было установлено, что морфология поверхности материала аналогична морфологии типичного резорцин-

формальдегидного аэрогеля (Рисунок 53). Аэрогели имеют зернистую структуру, состоящую из связанных сфер. При сравнении снимков различных аэрогелей можно заметить незначительные различия в размере зерна. Это объясняет изменение плотности, удельной поверхности и общего объема. Эти изменения, вероятно, являются результатом активного участия добавленных звеньев ферроцена в образовании золь – геля.

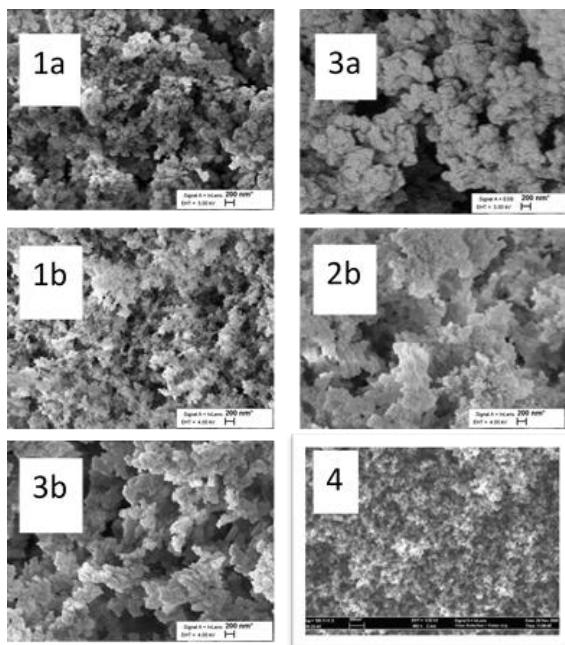


Рисунок 53. СЭМ изображения аэрогелей (4 – резорцин-формальдегидный аэрогель)

Незамещенный резорцин также является популярным мономером для получения органических аэрогелей. При использовании резорцина (7), а не 5-метилрезорцина для получения модифицированных ферроценом материалов в этаноле, образования гелей не происходило. Несмотря на достигнутые успехи, необходимо подобрать иной растворитель, который позволит вводить большее количество производных ферроцена в материал, а также получать аэрогели как на основе 1, так и 7.

Решить выявленные в случае этанола проблемы возможно изменив растворитель, в котором проводиться гелеобразование. Потенциально подходящим является диоксан. С одной стороны, растворимость ферроцена и его производных в диоксане выше, чем в этаноле, с другой – он имеет более высокую температуру кипения, что позволит проводить гелеобразования при больших температурах и может привести к увеличению скорости гелеобразования. Сегодня получение гелей в диоксане мало изучено и примеры получения резорцин-формальдегидных гелей в диоксане отсутствовали.

При использовании методики, разработанной для получения аэрогелей в этаноле, в диоксане удалось получить устойчивые материалы из 1, 2 и 4 с мольным соотношением 1 и 4 от 95 : 5 до 85 : 15. В материалах были определены содержание железа и удельная

площадь поверхности. Содержание железа в материалах, полученных в диоксане ниже, чем в соответствующих, но полученных в этаноле, однако, резкого уменьшения доли ферроцена, вошедшего в материал по отношению к вводимому не происходит – во всех образцах она близка к 40% (*Таблица 8*).

Таблица 8. Аэрогели, содержащие **4**, полученные в диоксане

Аэрогель	1с	2с	3с
Мольное соотношение 1 и 4	95: 5	90:10	85:15
Теоретическое содержание железа (% по массе)	1.7	3.7	4.9
Содержание железа (% по массе)	0.8	1.4	2.2
Плотность (г/см ³)	-	-	-
Площадь поверхности (м ² /г)	750	790	710

При сравнении площади поверхности можно заметить, что у всех аэрогелей, полученных в диоксане она близка и значительно выше, чем у аэрогелей, полученных в этаноле. Усадка при получении материалов практически отсутствует.

Переход от этанола к диоксану позволил значительно сократить время гелеобразования как на стадии взаимодействия **1** с **4**, так и при дальнейшей поликонденсации. Время первого этапа – взаимодействия **1** с **4** удалось уменьшить до 15 минут, поликонденсации – от нескольких суток до нескольких часов. Протекание реакции контролировали методом ТСХ (элюент – этилацетат/бензол в соотношении 1/2).

Переход к диоксану в качестве растворителя на этапе гелеобразования позволил получать аэрогели не только из **1**, но и из **7**, что было невозможно в этаноле. Переход к диоксану также позволил решить проблему ограниченного растворения олигомеров. Постепенно увеличивая содержание **4** в мономерной смеси удалось получить материалы с исходным мольным соотношение **4** и **7** равным 40 : 60. Дальнейшее повышение доли **4** приводит к образованию неустойчивой гелеобразной матрицы, легко разрушающейся при извлечении из формы для гелеобразования. Увеличение времени старения не способствовало решению данной проблемы. При введении еще больших количеств **4** не происходит ни образования геля, ни осадка. По-видимому, возникновение стерических затруднений, вызванных содержанием большого количества ферроценовых звеньев в структуре олигомеров, препятствует дальнейшей поликонденсации и образованию геля.

На примере образца с мольным соотношением **7** и **4** равным 90 : 10 было установлено, что после гелеобразования для старения образец необходимо выдерживать не менее 7 дней. При извлечении образца через 4-6 дней образец разрушается при сверхкритической сушке.

Так как сушка в условиях, упомянутых ранее, занимает много времени, оптимизация режима сушки также прорабатывалась. При увеличении скорости потока диоксида углерода в два раза и увеличении давления до 150 бар в отсутствии длительной экстракции жидким CO₂ удалось уменьшить время сушки до 4 ч. При получении данной партии аэрогелей сушку проводили следующим образом – в реактор помещали образцы, создавали при помощи насоса давление, равное 150 бар и нагревали реактор до 45°C в проточном режиме работы реактора, поддерживая давление 150 бар. После достижения заданной температуры аэрогели экстрагировали диоксидом углерода в течение 3,5 часов. При проведении данных операций использовали систему, представленную в экспериментальной части на *Рисунке 54*.

Для получения дополнительных характеристик полученных материалов был исследовано взаимодействие **4** и **7** (*Рисунок 55*). Полученная смесь представляла собой сложную смесь производных ферроцена различного состава, из которой удалось выделить и идентифицировать **8a** и **8b** с выходами 32% и 7%, соответственно. Основные потери происходят при колоночной хроматографии, что связано с легкостью окисления данных соединений. Данный эксперимент был проведен в этаноле, а не диоксане, что связано с легкостью окисления производных ферроцена в кислой среде кислородом и пероксидами, образующимися из диоксана. Исследование методом ТСХ реакционной смеси в диоксане и в этаноле указывает на образование аналогичных продуктов. Результаты данного эксперимента свидетельствуют о том, что 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.

Аналогичный эксперимент в этаноле был проведен с использованием **1** и **4**. При этом из сложной смеси производных ферроцена различного состава были выделены соединения **8c** и **8d**, аналогичные по строению соединениям **8a** и **8b**, которые аналогичны промежуточным соединениям, образующимся при формировании классических резорцин-формальдегидных аэрогелей (*Рисунок 55*).

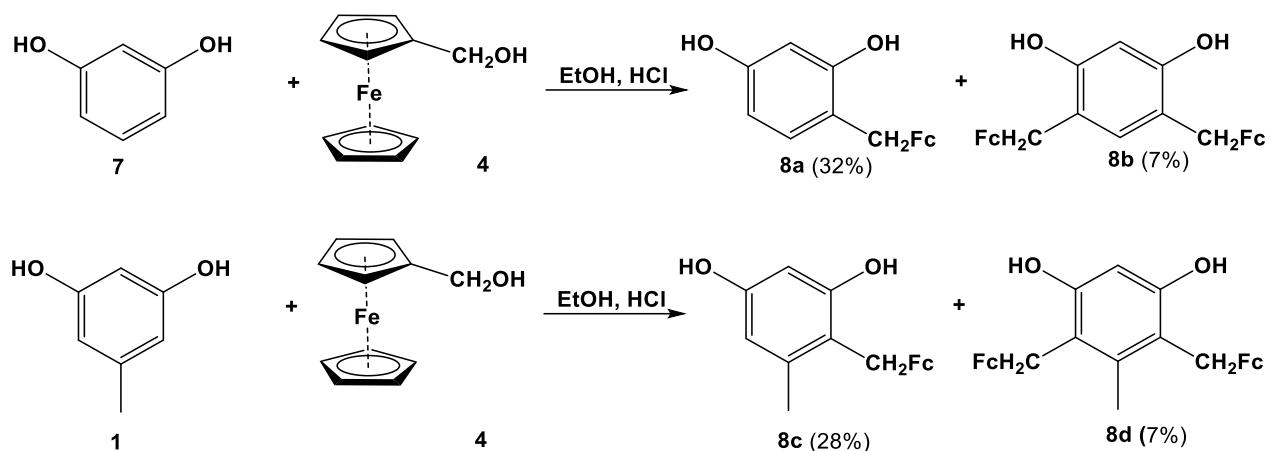


Рисунок 55. Схема получения соединений 8a – 8d.

Основные характеристики аэрогелей, полученных из **4** и **7**, представлены в *Таблице 8*. Интересной особенностью полученных материалов из **4**, **7** и **2** является уменьшение плотности при увеличении содержания ферроцена. Этот факт можно объяснить изменением структуры материала, вызванной введением объемного заместителя в структуру геля. При увеличении содержания **4** уменьшается усадка образца, т.е. уменьшение геометрических размеров материала за счет схлопывания пор, при сверхкритической экстракции, при соотношении больше, чем 80 : 20 она отсутствует. Таким образом, данный подход особенно удобен при введении больших количеств модифицирующего компонента. Удельная площадь поверхности материалов была изучена и при этом было установлено, что она меньше, чем у образцов, полученных с использованием **1** в диоксане и близка значениям для материалов с **1** в этаноле.

Данные о содержании железа в аэрогелях подтверждают активное встраивание **4** в структуру аэрогеля (см. *Таблицу 9*), причем доля железа, вошедшего в материал по отношению к вводимому, выше, чем для образцов с набором мономеров **1**, **2** и **4**.

Таблица 9. Аэрогели из **4** и **7**, полученные в диоксане

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 (г/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
---	---	-----	---	---	-----	-----	---	-----

Так как модификация резорцин-формальдегидных гелей введением **4** в диоксане оказалась эффективной, было решено исследовать модификацию 1-ферроценилэтанолом (**9**) по аналогичным методикам. **9** был получен при восстановлении ацетилферроцена боргидридом натрия в метаноле (Рисунок 56).

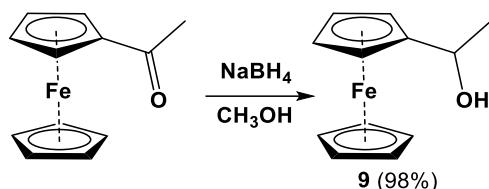


Рисунок 56. Схема синтеза **9**

В условиях, аналогичных использованных при введении **4**, была получена группа материалов из **7**, **9** и **2**. Было установлено, что при использовании **9** устойчивый гель получается до соотношения **7** и **9** 60 : 40 включительно, при этом **9** эффективно встраивается в полимер. Содержание железа и другие характеристики материалов представлены в Таблице 10. При увеличении содержания ферроценовых фрагментов в материале удельная площадь поверхности, как и плотность – уменьшается. При этом можно отметить, что плотность полученных материалов меньше практически для всех материалов, чем при использовании **4**. К возможными причинам данного факта можно отнести внесение дополнительных стерических затруднений из-за введения метильной группы, наличие которой приводит к изменениям в структуре материала.

Таблица 10. Аэрогели из **9** и **7**, полученные в диоксане

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

Было установлено, что полученные материалы можно охарактеризовать как мезопористые. Образец, полученный по данной методике без введения производных ферроцена, имеет поры меньшего размера – средний размер пор в данном случае составляет 7.3 нм. При увеличении содержания **4** средний размер пор увеличивается – для образца **2d** средний размер пор составляет 15.3 нм, а образца **8d** – 17.1 нм. При сравнении образцов, для получения которых был использован **9** и **4** при равном мольном соотношении резорцина и производное ферроцена, средний диаметр пор в случае образца с более объемным **9** больше: средний диаметр пор образца **8e** – 29.3 нм.

С помощью сканирующей электронной микроскопии было установлено, что морфология поверхности материалов аналогична морфологии типичного резорцин-формальдегидного аэрогеля. Аэрогели имеют зернистую структуру, состоящую из связанных сфер. При сравнении снимков различных аэрогелей можно заметить незначительные различия в размере зерна. Это объясняет изменение плотности, удельной площади поверхности и общего объема. Эти изменения, вероятно, являются результатом активного участия добавленных звеньев ферроцена в образовании золь – геля.

Полученные материалы **2d**, **2e**, **6d** и **8e** были исследованы методом мессбауэровской спектроскопии. Во всех полученных материалах не происходит разрушения сэндвичевой структуры металлогоранического фрагмента, все ферроценовые фрагменты встраиваются в структуру материала, другие формы железа в наших аэрогельных материалах отсутствуют. Спектры ^{57}Fe в аэрогелях при 78 К представлены на Рисунок 57, их параметры – в Таблице 11.

Таблица 11. Параметры спектров ^{57}Fe в аэрогелях при 78 К.

Образец	Подспектр	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	W(mm/s)	$\Omega \times 10^9(\text{s}^{-1})$	I (%)
2d	Fe(1)	0.54(1)	2.38(1)	0.28(1)	-	61.9(9)
	Fe(2)	0.50(1)	-0.08(2)	0.28(2)	4.6(8)	38.1(9)
8d	Fe(1)	0.54(1)	2.38(1)	0.31(1)	-	77.4(6)
	Fe(2)	0.52(2)	-0.05(1)	0.31(1)	6.4(6)	26.2(6)
2e	Fe(1)	0.53(1)	2.37(1)	0.26(1)	-	36.1(9)
	Fe(2)	0.50(1)	-0.07(1)	0.26(2)	3.9(3)	63.9(9)
6e	Fe(1)	0.53(1)	2.40(1)	0.26(1)	-	75.2(5)
	Fe(2)	0.51(1)	-0.06(2)	0.26(1)	6.0(3)	24.8(5)

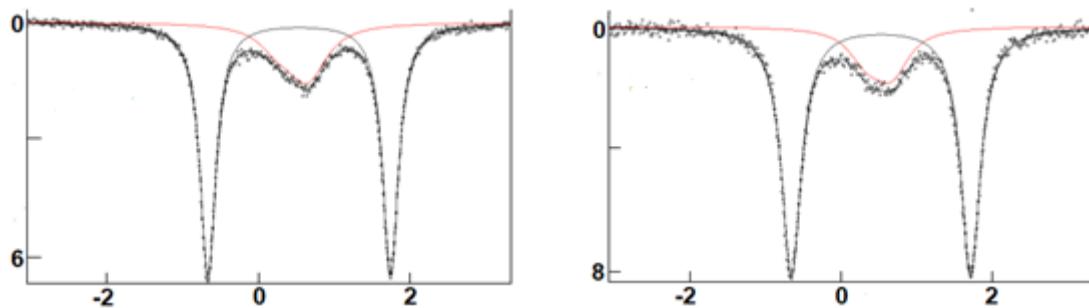


Рисунок 57. Спектры ^{57}Fe в аэрогелях **6e**(слева) и **8d**(справа) при 78 К

Введение производных ферроцена в материал оказывает влияние на гидрофобные свойства материала. Аэрогели на основе **7** и **2**, а также все материалы, при получении которых был использован **4** (при любых соотношениях **7** и **2**) и **9** (до соотношения **7** и **9** 65 : 35 включительно), гидрофильные и поглощают небольшие количества воды (эксперимент проводили, осторожно помещая каплю воды (объем капли 5 мкл) на поверхность аэрогеля). При изменении соотношения **7** и **9** до 60 : 40 материал становится гидрофобен – капля устойчиво остается на поверхности, угол смачивания θ 156 °С (Рисунок 58). Одной из возможных причин наблюдаемого явления является наличие CH_3 -групп на поверхности полимерных цепочек.

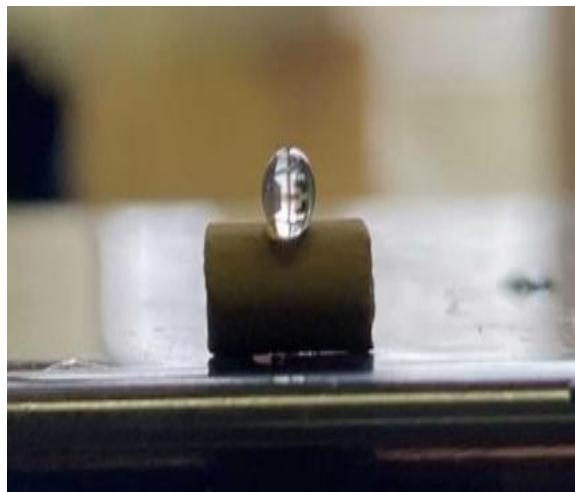


Рисунок 58. Капля воды на поверхности аэрогеля

Аэрогели, в состав которых вводили **6**, также были успешно получены в диоксане. Как и при использовании этанола, в данном случае сначала в реакцию гелеобразования вводили **2** и **6**, а затем прибавляли **7**. При этом время реакции, как и при использовании **4** и **9**, также удалось сократить до 15 минут на первом этапе и 2 ч – 1 суток на втором. Для системы **2**, **6** и **7** были получены материалы в меньшем диапазоне соотношений – максимальное мольное соотношение **7** и **6** составило 65 : 35. Несмотря на уменьшение диапазона возможных соотношений мономеров, **6** проявляет высокую активность в поликонденсации, что подтверждают данные содержания железа в аэрогелях, которые

представлены в *Таблице 12*. Плотность материала уменьшается при увеличении содержания производных ферроцена, что было характерно для серий с **4** и **9**.

Таблица 12. Аэрогели из **9** и **7**, полученные в диоксане

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 (г/см ³)	0.53	-	-	0.22	0.16	0.14	0.13

Исходя из описанных результатов, были разработаны методики получения ферроценсодержащих аэрогелей в этаноле и диоксане без разрушения ферроценового фрагмента. По этим методикам в структуру полимера были введены соединения **4**, **6** и **9**, определены некоторые из промежуточных продуктов, образующихся при гелеобразовании. Полученные аэрогели были подробно охарактеризованы набором физико-химических методов.

3.2. Получение ферроценсодержащих дииминов, диаминов и диамидов²

В этом разделе мы приведем выполненные нами эксперименты по синтезу ферроценсодержащих дииминов, диаминов и диамидов. Из литературы известно, что получение азотсодержащих, особенно полифункциональных производных ферроцена, часто протекает с низкими выходами, что делает разработку методов получения таких соединений актуальной задачей.

Остановимся более подробно на получении ферроценсодержащих дииминов. Классический метод получения иминов основывается на конденсации альдегидов или кетонов с аминами, катализируемой кислотами или водоотнимающими агентами, в том числе и азеотропным удалением воды. В качестве катализаторов могут быть использованы

² При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация, выполненная автором в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Pichugov A., Bushkov N., Erkhova L., Zhizhko P., Gagieva S., Zarubin D., Ustyuyuk 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%.

AlCl_3 , ZnCl_2 , $p\text{-TsOH}$, соединения лантаноидов $\text{Ln}(\text{OTf})_3$, где $\text{Ln} = \text{La, Gd, Yb}$, а также силикагель, оксид алюминия, алюмосиликаты и молекулярные сита [105, 106]. Что касается производных ферроцена, то данным методом были получены имины из диацетилферроцена и анилина или *n*-толуидина. Реакцию проводили при кипячении в сухом толуоле с избытком аминов и активированным оксидом алюминия в качестве водоотнимающего агента. Для смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции каждый день добавляли новую порцию амина и активированного оксида алюминия. Реакцию проводили в течение 8-10 дней. Выходы составили 58% в случае анилина и 46% при реакции с *n*-толуидином. Отсюда можно сделать вывод, что данный метод неперспективен и его использование совершенно нецелесообразно в случае более дорогостоящих аминов [107]. Другие методы получения ферроценсодержащих иминов в литературе не представлены.

Среди методов получения ароматических иминов, не содержащих ферроцен, представлено много различных катализитических методов, но нами был выбран метод (Рисунок 59), в котором в качестве катализатора использован катализатор $[\text{Ti}]$. $[\text{Ti}]$ – это иммобилизованный на силикагеле имидный комплекс титана **10**, получаемый пришивкой к поверхности силикагеля, синтезированный коллегами из лаборатории Металлоорганических соединений ИНЭОС РАН (Рисунок 60). В ходе выполнения данной работы по нижеприведенной схеме были получены имины **11** - **14** на основе 1,1'-дияцетилферроцена, а также имин **15** на основе 1-ацетилферроцена. В Таблице 13 представлены полученные результаты.

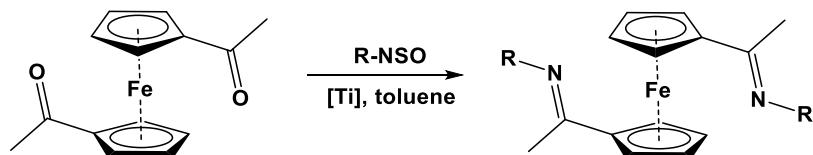


Рисунок 59. Общая схема получения дииминов

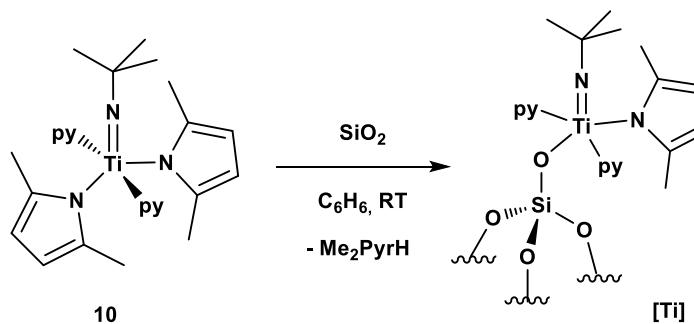
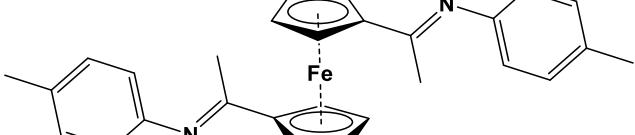
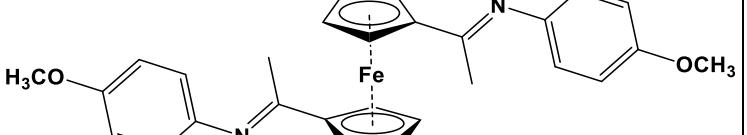
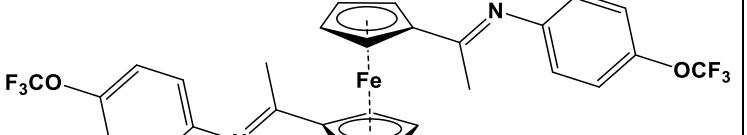
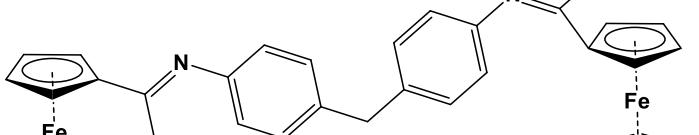
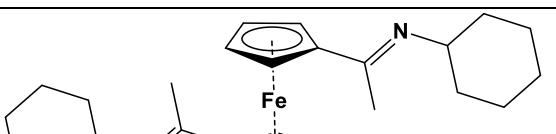


Рисунок 60. Катализатор $[\text{Ti}]$

Таблица 13. Получение иминов

№	Получаемый имин	[Ti] (моль %)	Время	Выход (%)
1		1	30 мин	90
2		1	1 час	93
3		3	3 часа	12
4		1	2 часа	63
5		2	1,5 часа	49

Получение иминов из кетонов и *N*-сульфаминов в присутствии катализатора [Ti] – это эффективный метод получения иминов, что особенно актуально для производных ферроцена. В стандартной методике синтеза бифункциональных иминов синтез проводили в толуоле с использованием 1-3 % (мольн.) катализатора [Ti]. В реакцию вводили небольшой избыток (5%) *N*-сульфиниламина для достижения максимальной конверсии по карбонильной группе кетона. Среднее время проведения реакции составляло от 1,5 до 3 часов. Синтез проводили в атмосфере аргона в абсолютном толуоле, поскольку

исходные *N*-сульфиниламины, катализатор, а также в некоторой степени и синтезируемые диимины чувствительны к наличию влаги.

Мониторинг реакции проводили методом ИК-спектроскопии, отбирая аликовоты и регистрируя ИК-спектры реакционной смеси. Полоса колебаний карбонильной связи C=O кетонов интенсивна и отчетливо видна в ИК-спектрах, что позволяет проводить мониторинг реакции, наблюдая за уменьшением интенсивности данной полосы. Удобным индикатором протекания реакции является также появление C=N полосы поглощения имина.

Необходимые *N*-сульфиниламины были получены из соответствующих аминов. Это осуществляется путем взаимодействия аминов с небольшим избытком тионилхлорида в кипящем толуоле или хлороформе, согласно приведенной ниже *Рисунок 61* [108]. *N*-сульфиниламины чувствительны к влаге, поэтому их синтез, хранение, а также реакции с их участием необходимо осуществлять в инертной атмосфере. В *Таблице 14* представлены выходы и условия получения *N*-сульфиниламинов.

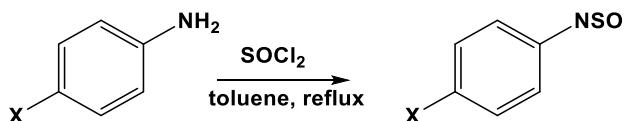


Рисунок 61. Общая схема получения *N*-сульфиниламинов

Таблица 14. Получение *N*-сульфиниламинов

№	<i>N</i> -сульфиниламин	Условия протекания реакции	Выход (%)
1		SOCl2 (1,1 экв), толуол, Δ, 5 ч	88
2		SOCl2 (1 экв), толуол, Δ, 4 ч	89
3		SOCl2 (2 экв), толуол, Δ, 6 ч	85
4		SOCl2 (4 экв), хлороформ, Δ, 5 ч	86
5		SOCl2 (1,1 экв), толуол, Δ, 5 ч	84

Среди полученного семейства наиболее перспективными для дальнейшего применения являются имины **11** и **12**. Они были восстановлены до соответствующих аминов **21** и **22** при помощи алюмогидрида лития в присутствии хлорида алюминия в абсолютном ТГФ с выходами 47% и 40% соответственно (Рисунок 62) [109]. Полученные продукты являются смесью двух диастереомеров в равном соотношении, что было подтверждено спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C . Для дальнейшего использования наличие смеси диастереомеров не является проблематичным, поэтому в их дальнейшем разделении нет необходимости.

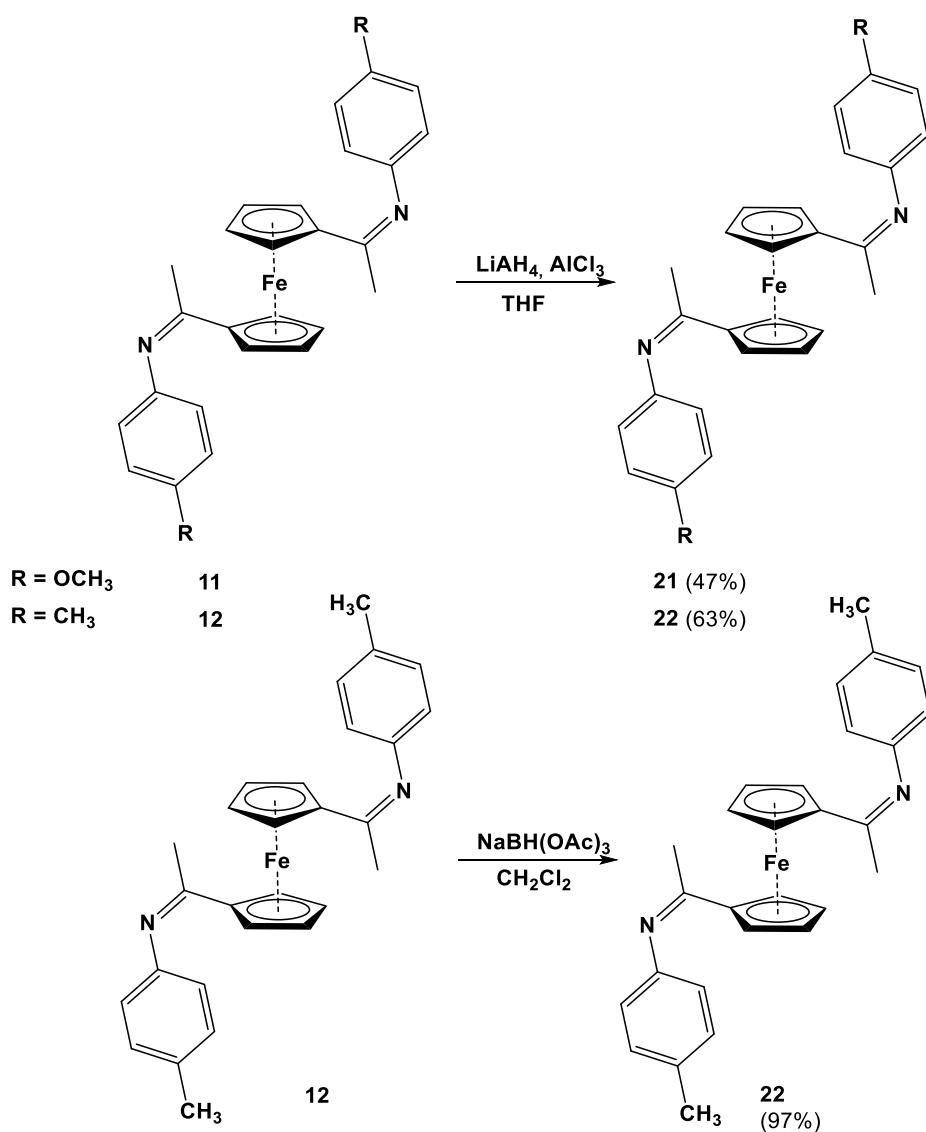


Рисунок 62. Схема получения аминов **13** и **23**

Для **12** был разработан другой эффективный метод восстановления триацетоксиборгидридом натрия с выходом 97%. Достоинством данного метода восстановления является простота проведения реакции – нет необходимости в использовании абсолютных растворителей, как в случае с LiAlH_4 и простота выделения –

после экстракции гексаном был получен чистый продукт с высоким выходом. Небольшим недостатком данного метода можно считать длительность проведения восстановления.

В отличие от **12**, **11** не удается восстановить с высокими выходами триацетоксиборгидридом натрия. В результате образуется смесь продуктов – диамин и продукт частичного восстановления, в котором восстанавливается только один из иминных фрагментов, поэтому для **11** оптимальным является применение алюмогидрида лития в присутствии хлорида алюминия.

3.3. Модификация силоксановых аэрогелей ферроценсодержащими аминами

Описанные азотсодержащие производные ферроцена могут быть использованы при получении силокса новых, резорцин-формальдегидных или полиамидных аэрогелей, основанном на поликонденсации диаминов с галогенангидридами или ангидридами ди- и трикарбоновых кислот [110, 111, 112]. Последний подход пока не был применен в нашей лаборатории, получение гелей и аэрогелей по этой схеме – одна из дальнейших задач.

Получение силоксановых аэрогелей было описано в обзоре литературы (см. обзор литературы, раздел 2.3). Модификация данного типа аэрогелей теоретически возможна введением ферроценсодержащих аминов. Получаемый аэрогель, строение которого может быть описано как $[SiO_2]_x$, обрадает кислотными свойствами, поэтому интересной кажется идея его модификации аминами, которые обладают основными свойствами. В литературе присутствуют примеры модификации аэрогелей соединениями, содержащими аминогруппу, но эти соединения встраивались в материал в первую очередь за счет наличия в молекуле $Si(OR)_n$ фрагмента [28]. Возможность введения соединений, содержащих только аминогруппу на данный момент не доказана.

Иммобилизация амина на поверхности аэрогеля может быть проведена как на этапе формирования геля, так и уже сформированного геле, но при использовании второго подхода возможно возникновение проблемы, связанной с неоднородностью распределения вводимого соединения по объему материала. Нами было решено вводить амин на этапе формирования геля.

До использования диаминов **21** и **22** возможность модификации силоксановых аэрогелей была изучена на примере компактных алифатического и ароматического аминов **23** и **24**, методы получения которых представлены на Рисунке 63.

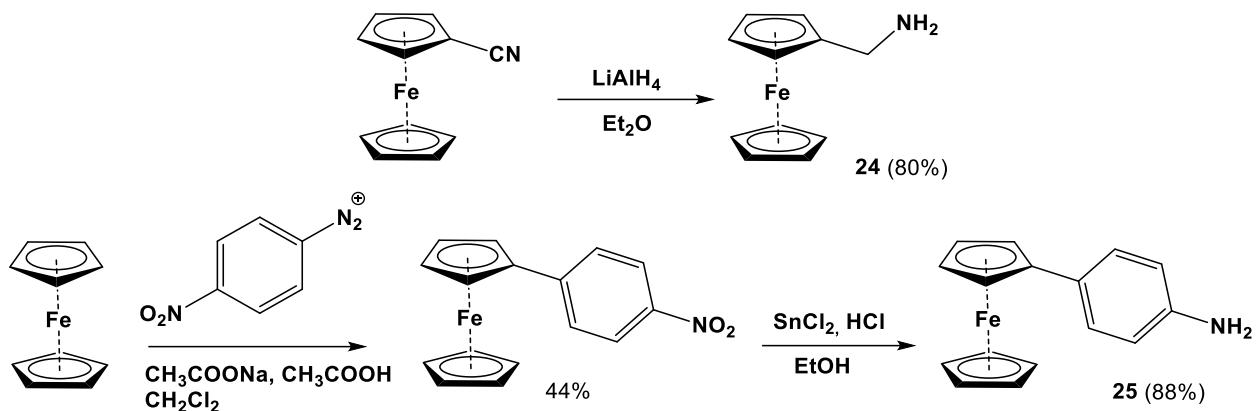


Рисунок 63. Схема синтеза **24** и **25**

Для получения гелий **23** или **24** вводились в реакцию гелеобразования вместе с $\text{Si}(\text{OMe})_4$, ацетоном и водой, необходимой для гидролиза алкохисилана, и $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$. Мольные соотношения **23** или **24** и $\text{Si}(\text{OMe})_4$ равны 1 : 50 и 1 : 25 (Рисунок 64). Большее количество амина в реакцию не вводили, поскольку, как известно из литературы, амины являются катализаторами для получения силоксановых гелей и их значительные количества могут сильно повлиять на протекание гелеобразования. Гель образовывался в течение 10-20 минут, для получения механически-стабильного материала необходимо старение образцов в течение 1 суток, замена растворителя перед сверхкритической сушкой не требуется.

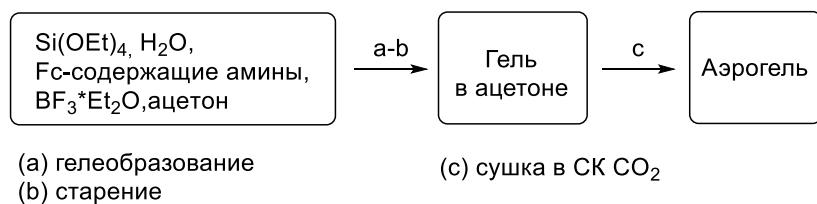


Рисунок 64. Основные этапы получения силоксановых аэрогелей с использованием ферроценсодержащих аминов

В полученных образцах было определено содержание железа. Было установлено, что ароматический и алифатический амины закрепляются в материале, при этом алифатический амин встраивается в более активно. Амин **21** аналогичным методом был введен в силоксановый гель, используя мольное соотношение **21** и $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 1 : 50. Данный стерически более нагруженный диамин хуже встраивается в силоксановый аэрогель. Содержание железа в образцах, а также плотность полученных материалов представлены в Таблице 15.

Таблица 15. Содержание железа в аэрогелях с **21**, **23** и **24**

	Мономеры	Мольное соотношение мономеров	Теоретическое содержание Fe, (% по массе)	Практическое содержание Fe, (% по массе)	Плотность (г/см ³)
1h	23 : Si(OMe) ₄	1 : 50	1.7	0.6	0.20
2h	23 : Si(OMe) ₄	1 : 25	3.3	1.7	0.26
3h	24 : Si(OMe) ₄	1 : 50	1.7	0.5	0.21
4h	24 : Si(OMe) ₄	1 : 25	3.1	0.9	0.28
5h	21 : Si(OMe) ₄	1 : 50	1.6	0.2	0.21

Стабильность образцов к вымыванию амина была изучена на воде и ряде органических растворителей. При помещении образца **2h** в воду произошло моментальное «вспенивание», искривление и помутнение образца. При выдерживании в воде в течение месяца видимых изменений не произошло, наблюдалось слабое окрашивание воды из-за механического разрушения образца. Все разрушения, которые произошли с материалом произошли в первые моменты контакта аэрогеля с жидкостью. При помещении в органические растворители (пентан, эфир, ацетон, хлороформ, толуол) во всех случаях наблюдалось помутнение образца и выделение газа, при выдерживании образцов после окончания выделения газа прозрачность материала возвращалась. При помещении в эфир произошло также частичное разрушение материала из-за бурного выделения газа. Среди всех использованных растворителей в случае ацетона в течение времени появилась окраска, остальные не окрашены. Таким образом, полученные материалы стабильны в органических растворителях, активного вымывания амина не происходит.

Из полученных результатов следует, что этот метод введения металлорганического соединения в аэрогель может быть использован, однако, он не универсален и подходит только для компактных молекул.

Разработанные ранее методики получения резорцин-формальдегидных аэрогелей на первом этапе предполагают наличие соляной кислоты в качестве катализатора, что делает использование аминов и иминов невозможным. Интересными объектами являются азотсодержащие амиды, в нашей работе был использован диамид **25**, который имеет несколько возможных положений для электрофильного замещения формальдегидом – в циклопентадиенильных и бензольных кольцах, чему также способствует наличие ОMe-группы. **25** был получен в соответствии с общими методиками получения амидов [113] ацилированием уксусным ангидридом в присутствии триэтиламина (*Рисунок 65*). Необходимый амид был выделен с выходом 77%.

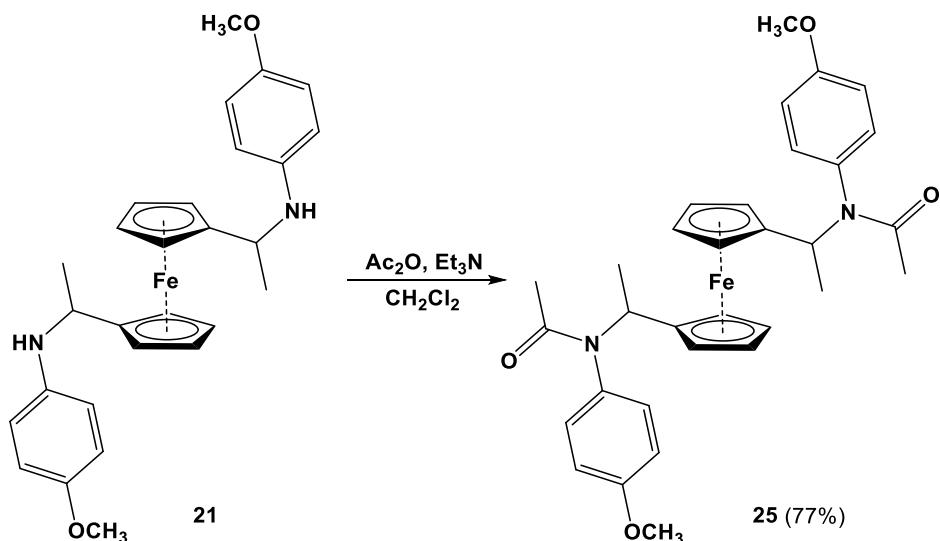


Рисунок 65. Схема синтеза амида **25**

По разработанной методике с использованием диоксана (см. обсуждение результатов, раздел 3.1) в качестве растворителя нами были получены аэрогели из **2**, **7** и **25** с мольным соотношением **7** и **25** равными 0.70 : 0.30 (образец 1g) и 60 : 40 (образец 2g). Полученные материалы механически устойчивы и имеют плотность 0,23 и 0,14 г/см³. Данные материалы характеризуются высоким содержанием железа в образцах, которое в обоих случаях превышает теоретически рассчитанное значение. Для образца 1g содержание железа равно 6.8% (теоретическое 6.0%), для образца 2g – 7.6% (теоретическое 7.0%).

Изучение диаминов, похожих по строению на **25**, в реакциях гелеобразования с участием **2** и **7**, требует отдельного изучения. Тем не менее, даже этот единичный пример показал перспективность использования подобных прекурсоров в гелеобразовании.

3.4. Гидросилирирование ферроценсодержащих алkenов и алкинов³

Второе семейство ферроценсодержащих гибридных аэрогелей было создано нами на основе классических силоксановых аэрогелей. Известен и хорошо отработан путь формирования силоксановых аэрогельных каркасов в жестких условиях из полностью

³ При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация, выполненная автором в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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 ферроценсодержащих алkenов 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., Ioutsu 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%.

неорганических прекурсоров, но именной такой способ был неприемлем для нас, так как не позволял встроить в структуру материала лабильные металлорганические фрагменты, поэтому в качестве основного был выбран подход, основанный на получении материалов в процессе гидролиза с последующей поликонденсацией $\text{Si}(\text{OR})_4$ в присутствии $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$ в ацетоне, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ [39].

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

Общий процесс в этих условиях выглядит следующим образом, конечная брутто-формула представляет приблизительный состав результирующих материалов (*Рисунок 66*):



Рисунок 66. 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 силицированных производных ферроцена, поскольку подходящих коммерческих соединений не существовало.

Серия необходимых нам силилзамещенных ферроценов была получена реакциями гидросилилирования алкоксисиланами $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ и $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$ различных по строению олефиновых и ацетиленовых производных ферроцена. В качестве катализатора процесса использовали катализатор Карстедта ($[\text{Pt}]$) (*Рис. 26*), который зарекомендовал себя как эффективный коммерчески доступный катализатор.

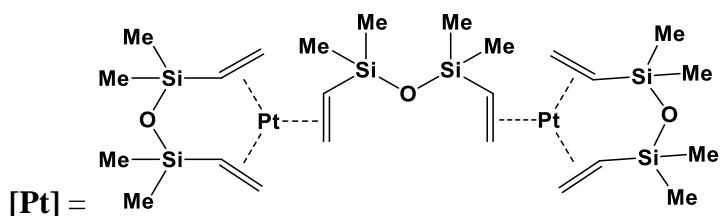


Рис. 26. Катализатор Карстедта

Гидросилилирование ферроценсодержащих алkenов **26 – 31** и алкинов **32 – 37** в присутствии катализатора Карстедта осуществляли силанами $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ и $\text{HMeSi}(\text{OMe})_2$. Методы получения **26 – 37** представлены на *Рисунках 67* и *68*. Соединения **29** и **34** были получены впервые.

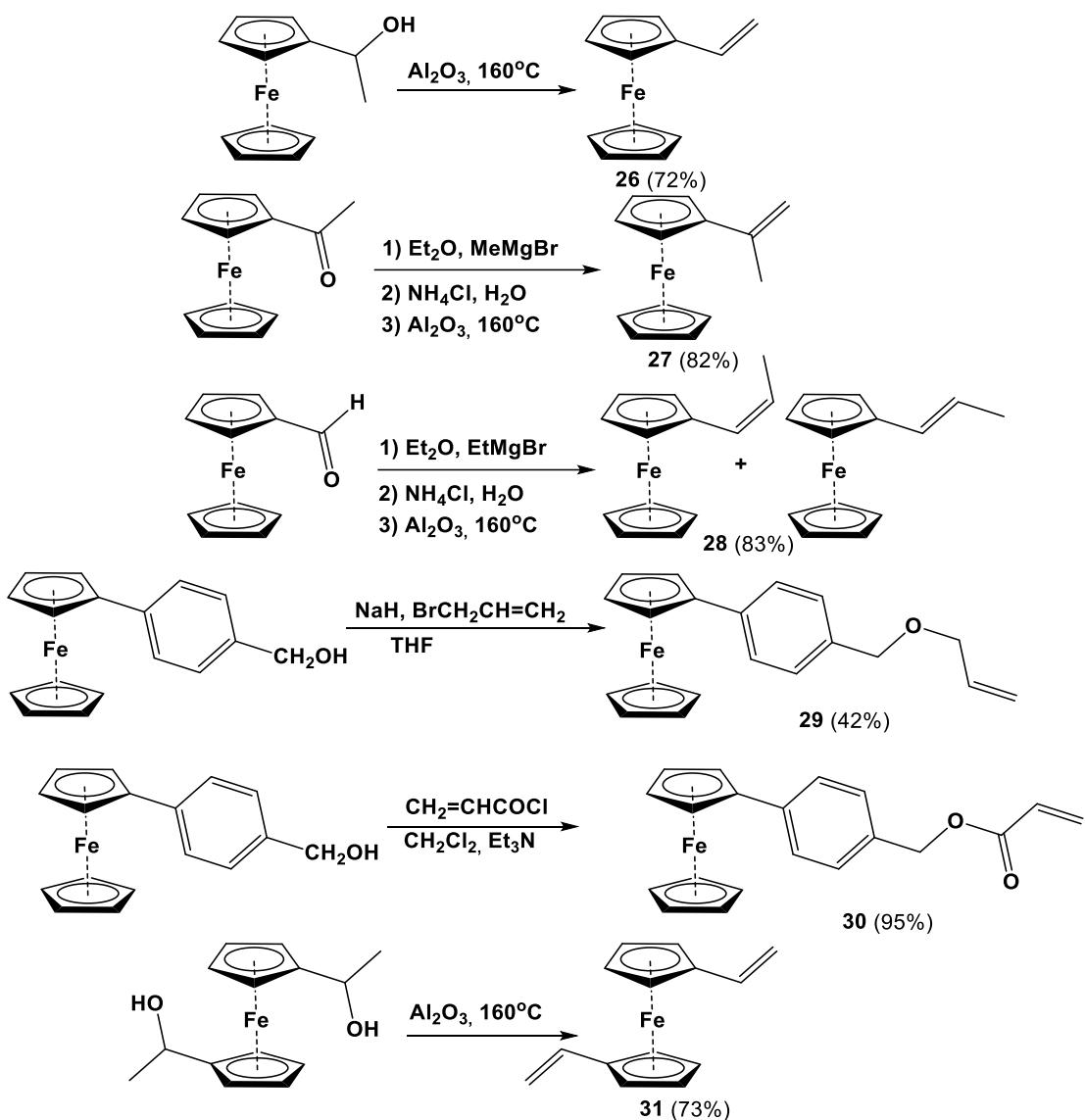
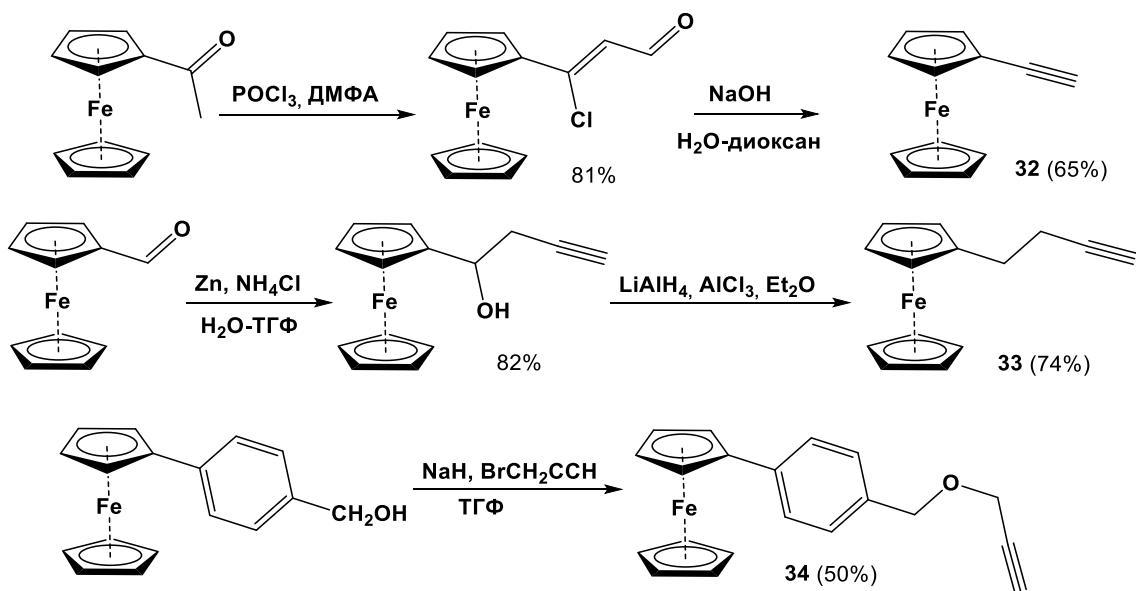


Рисунок 67. Схема получения ферроценсодержащих алкенов



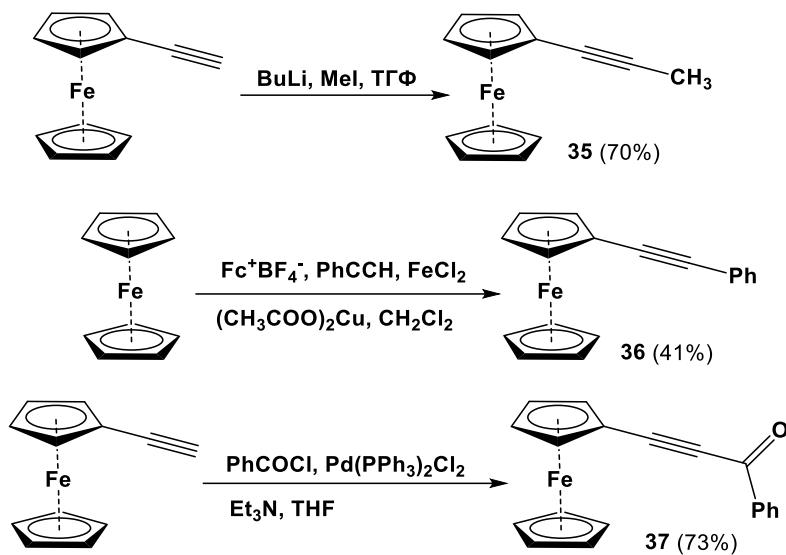


Рисунок 68. Схема получения ферроценсодержащих алкинов

В качестве модельного ферроценсодержащего алкена для подбора условий проведения реакций гидросилилирования HSi(OEt)_3 с использованием катализатора Карстедта был выбран $\text{FcCH}=\text{CH}_2$ (26). Традиционными растворителями для проведения реакции гидросилилирования являются толуол или гексан. Поскольку растворимость 26 и многих других производных ферроцена в гексане мала, для проведения гидросилилирования 26 в качестве растворителя был выбран толуол. При этом продуктами реакции явились изомеры $\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{Si(OEt)}_3$ (38) и $\text{FcCHCH}_3\text{Si(OEt)}_3$ (39) (Рисунок 69, Таблица 16), причем первый, стерически менее затрудненный, преобладал во всех случаях. Конверсию оценивали по спектрам ЯМР ^1H реакционных смесей без дополнительной очистки, соотношения продуктов после очистки представлены в Экспериментальной части.

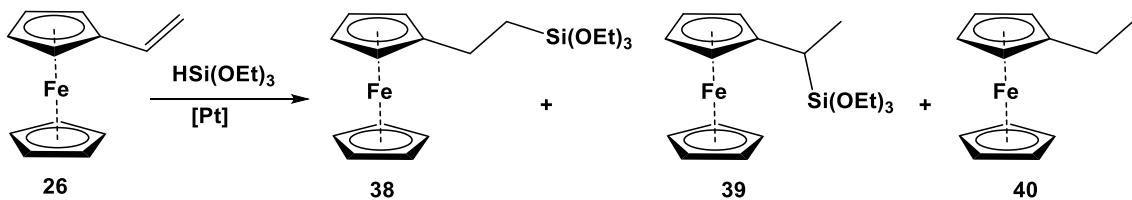


Рисунок 69. Схема гидросилилирования алкена 26 HSi(OEt)_3

Для увеличения конверсии было решено проводить реакцию в отсутствие растворителя. При использовании избытка HSi(OEt)_3 конверсия при 60°C возросла, однако протекание реакции одновременно сопровождалось протеканием побочной реакции восстановления 26 до 40 (Рисунок 69). Доля 26, вступившего в реакцию гидросилилирования, без учета затраченного на гидрирование, в отсутствии растворителя оказалась выше, чем при проведении реакции толуоле. В дальнейшем конверсия с учетом только Si-содержащих продуктов (доля силицированных продуктов в реакционной смеси

по отношению к исходному алкену или алкину) использовалась для оценки эффективности протекания реакций гидросилилирования.

Для уменьшения степени протекания побочного процесса мы уменьшили количество используемого HSi(OEt)_3 до эквимолярного соотношения **26**/ HSi(OEt)_3 . При этом наблюдали уменьшение образования **40**, а обе конверсии **26**: общая и относящаяся только к силилированным продуктам возросла. Повышение температуры до 80°C при эквимолярном соотношении исходных реагентов привело к уменьшению как конверсии, так и доли **26**, вступившего в реакцию гидросилилирования, без учета затраченного на гидрирование.

При дальнейшем уменьшении количества используемого HSi(OEt)_3 (соотношение **26**/ $\text{HSi(OEt)}_3 = 1 : 0.8$) конверсия и доля **26**, вступившего в реакцию гидросилилирования, без учета затраченного на гидрирование, уменьшились. Отдельной задачей является масштабирование процесса. На этом этапе принципиальных проблем мы не обнаружили. Так, при увеличении количества используемых реагентов в 10 раз произошло лишь незначительное изменение конверсии и доли **26**, вступившего в реакцию гидросилилирования.

Таблица 16. Подбор условий гидросилилирования **26** HSi(OEt)_3

№	Соотношение 26 и HSi(OEt)_3	Температура, растворитель, время	Общая конверсия	Конверсия (без учета 40)	Соотношение продуктов 38 , 39 и 40
1	1 : 1	Толуол, 60°C , 4 ч	17%	17%	4.4 : 1 : 0
2	1 : 1	Толуол, 80°C , 4 ч	24%	24%	4.3 : 1 : 0
2 ^a	1 : 1	Толуол, 80°C , 16 ч	24%	24%	4.4 : 1 : 0
3	1 : 2	Без растворителя, 60°C , 4 ч	64%	39%	5.4 : 1 : 4.2
4	1 : 1	Без растворителя, 60°C , 4 ч	92%	79%	6.1 : 1 : 1.2
5	1 : 1	Без растворителя, 80°C , 4 ч	79%	62%	6.8 : 1 : 2.1
6	1 : 0.8	Без растворителя, 60°C , 4 ч	64%	44%	3.4 : 1 : 2.1
7	1 : 1	Без растворителя, 60°C , 4 ч, 1 г 1	88%	73%	7.0 : 1 : 1.6

а) продолжение проведения реакции 3 после отбора пробы для ЯМР на 4 часа

Таким образом, найденными нами оптимальными условиями является проведение реакции гидросилилирования без растворителя при эквимолярном соотношении **26**/HSi(OEt)₃ при 60°C в течении 4 часов. Данные условия были использованы нами для других ферроценсодержащих алканов. Результаты гидросилилирования представлены в *Таблице 17*.

При взаимодействии HSi(OEt)₃ с FcC(CH₃)=CH₂ (**27**) и FcCH=CHCH₃ (**28**) (смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1 : 2.5) гидросилилирования не происходило, что согласуется с литературными данными для алканов, не содержащих ферроценового фрагмента [60]. Наличие второго, даже малообъемного заместителя, такого как метильная группа при двойной связи мешает координации алкена со стерически нагруженным атомом платины катализатора вне зависимости от его расположения.

При использовании алкена **29** (*Рисунок 70*), у которого отсутствует сопряжение терминальной двойной связи с ароматическим кольцом, реакция гидросилилирования протекает в основном по пути присоединения силана к кратной связи против правила Марковникова с образованием продукта **41**. Побочным процессом при этом является изомеризация исходного терминального алкена во внутренние *транс*- и *цис*-изомеры **42** и **43** (7% и 12%, соответственно), продукт гидрирования кратной связи присутствует в следовых количествах. Преобладание *цис*-алкена над более устойчивым *транс*-изомером вероятно объясняется геометрией переходного состояния в процессе β -элиминирования алкена из алкильного интермедиата $[R_3SiPtCH(CH_3)CH_2R']$, в котором объемный ферроценсодержащий заместитель R' вынужденно занимает трансOIDное положение по отношению к Pt и, соответственно, цисOIDное – по отношению к метильной группе. Полученные изомерные алкены **42** и **43**, также как **27** и **28**, не вступают в реакции гидросилилирования.

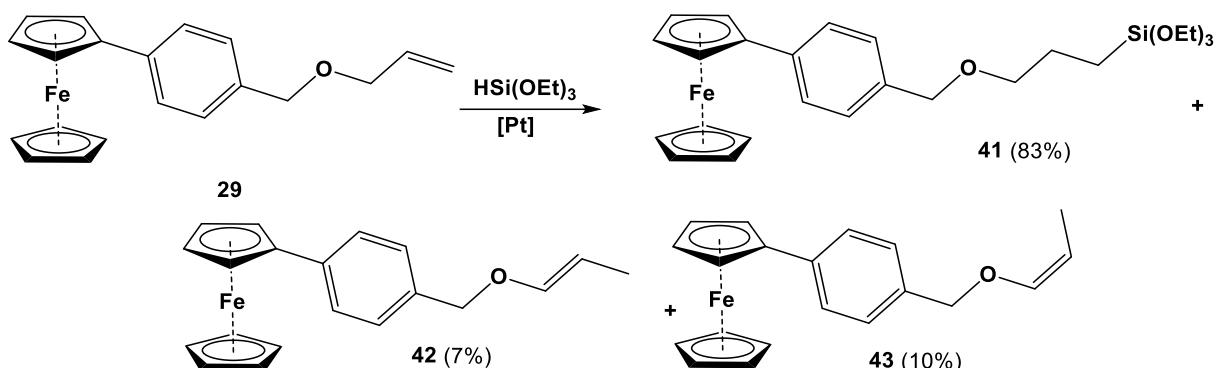


Рисунок 70. Схема гидросилилирования алкена **29** HSi(OEt)₃

Гидросилилирование алкена **30** (*Рисунок 71*), в котором имеет место сопряжение CH₂=CHC(O)O, помимо ожидаемого продукта **44**, который не является преобладающим в данной системе, сопровождается перегруппировкой, приводящей к продукту

перегруппировки **45** и продукту гидрирования двойной связи C=C **46**. Строение продуктов смеси подтверждено спектром *COSY*, в котором кросс-пики метинового протона фрагмента *CHCH*₃ в **44** и **45** проявились при 1.24 м.д. и 3.99 м.д., соответственно.

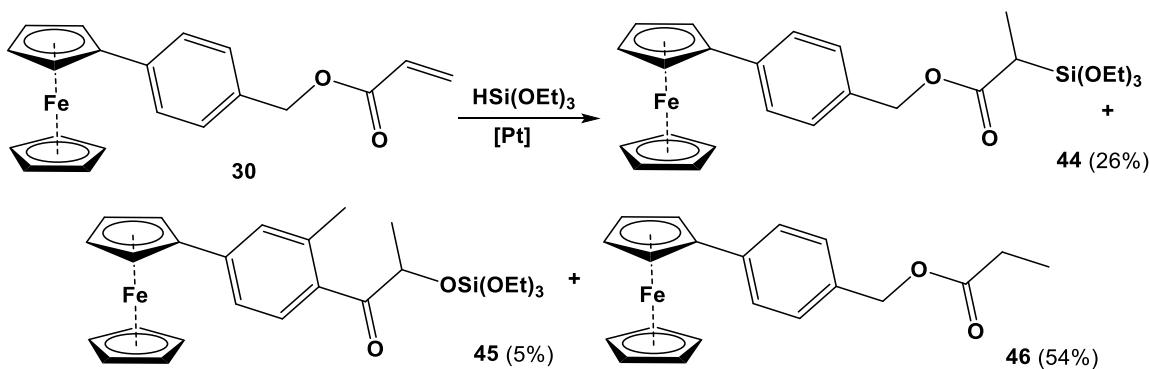


Рисунок 71. Схема гидросилилирования алкена **30** HSi(OEt)_3

Можно предположить, что побочный продукт **45** образуется в результате 1,4-О-силилирования по карбонильной группе сопряженной системы с последующей перегруппировкой. Вероятнее всего протекают следующие превращения (Рисунок 72).

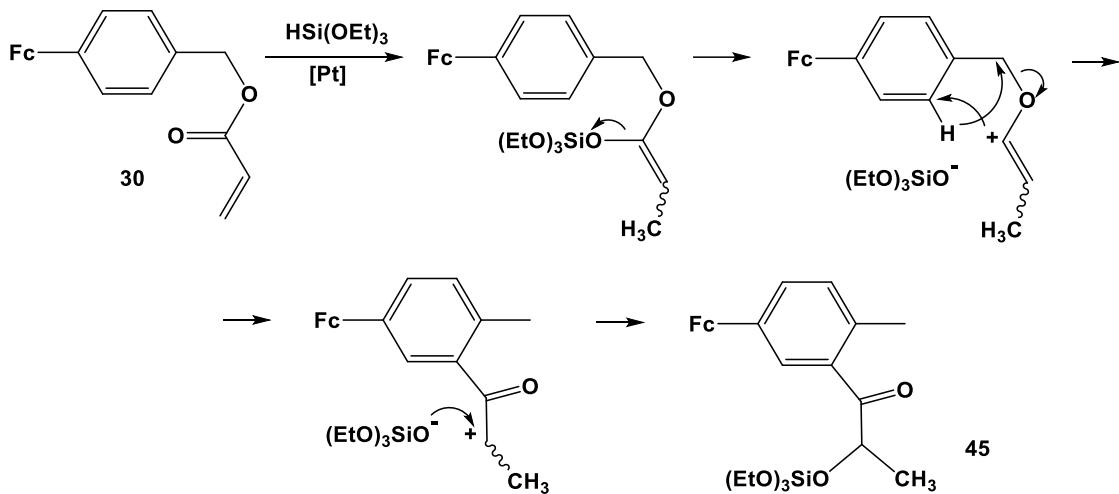


Рисунок 72. Предполагаемый механизм образования **45**

При гидросилилировании $\text{Fc}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (**31**) протекает полимеризация и осмоление реакционной смеси. Таким образом, данный подход не применим для гидросилилирования диенов.

Таблица 17. Гидросилилирование ферроценсодержащих алканов HSi(OEt)_3

№	Алкан	Конверсия	Конверсия (с учетом только Si-содержащих продуктов)	Продукты	Соотношение продуктов
1	26	92%	79%	38 : 39 : 40	6.1 : 1 : 1.2
2	27	100%	0%		
3	28	100%	0%		
4	29	100%	83%	41 : 42 : 43	12.2 : 1 : 1.5

5	30	85%	31%	44 : 45 : 46	5.2 : 1 : 10.6
6 ^a	30	84%	51%	44 : 45 : 46	1 : 11.0 : 7.7
7	31	100%	0%		

а) реакцию проводили при 80°C

Реакции гидросилилирования того же набора ферроценсодержащих алkenов действием HMeSi(OMe)₂ мы изучили в тех же условиях, что и для HSi(OEt)₃ (Рисунок 73). Результаты представлены в Таблицах 18 и 19.

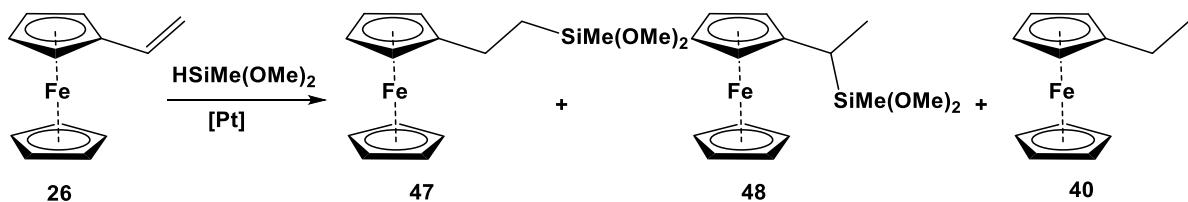


Рисунок 73. Схема гидросилилирования алкена **26** HMeSi(OMe)₂

Результаты, полученные при взаимодействии **26** с HMeSi(OMe)₂ заметно отличаются от результатов, полученных при использовании HSi(OEt)₃ – содержание побочного продукта **40** возросло, а конверсия и доля **26**, вступившего в реакцию гидросилилирования, без учета затраченного на гидрирование, – уменьшились. Изменилось и соотношение кремнийсодержащих продуктов – доля продукта FcCHCH₃SiMe(OMe)₂ выше, чем FcCHCH₃Si(OEt)₃ при использовании HSi(OEt)₃. Масштабирование процесса гидросилилирования возможно и в этом случае, однако, в отличие от варианта с HSi(OEt)₃ проводить его необходимо иначе. Так при простом увеличении количеств реагентов в 4 или 10 раз мы наблюдали резкое уменьшение конверсии **26** и увеличение протекания побочной реакции гидрирования. Успешным оказалось дробное прибавление к **26** HMeSi(OMe)₂. Так, прибавление проводили в два этапа – 0,5 эквивалента прибавили сразу, оставшиеся 0,5 эквивалента – через 2 часа. В этом варианте удалось достичь конверсии **26**, вступившего в реакцию гидросилилирования, до значений, близких результатам, полученным при использовании HSi(OEt)₃. Таким образом, при необходимости масштабирования реакции на большие загрузки необходимо прибавлять HMeSi(OMe)₂ дробно – в две или более порции.

Таблица 18. Гидросилилирование винилферроцена HMeSi(OMe)₂

№	Загрузки 26	Конверсия	Конверсия (без учета 40)	Соотношение продуктов 47 : 48 : 40
1	100 мг	64%	56%	5.8 : 1 : 1
2	400 мг	42%	32%	4.3 : 1 : 1.9
3 ^a	400 мг	59%	48%	4.3 : 1 : 1.3

4	1000 мг	27%	15%	3.3 : 1 : 3.3
---	---------	-----	-----	---------------

а) реакция с дробным прибавлением $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$

Особенностью соединений **39** и **48** является наличие асимметрического центра на атоме углерода, связанного с кремнием. Это приводит к проявлению в спектрах ЯМР эффектов диастереотопии (неэквивалентности) для сигналов метокси-групп в **48** и сигналов C_5H_4 ферроценового фрагмента в обоих соединениях. В то же время, в соединениях **44** и **45** подобные эффекты для бензильных протонов в **44**, а тем более замещенных ферроценовых колец в **44** и **45**, не обнаруживаются в силу их значительной удаленности от асимметрического центра.

Объединенные результаты взаимодействия других ферроценсодержащих алkenов с $\text{HMeSi}(\text{OMe})_2$ представлены в *Таблице 19*. Реакции гидросилилирования замещенных алkenов **27**, **28** в данном случае также не протекают, а при попытках гидросилилирования диена **31** происходит его полимеризация и осмоление.

Гидросилилирование ферроценсодержащих терминальных алkenов $\text{HMeSi}(\text{OMe})_2$ протекает с меньшими конверсиями по сравнению с $\text{HSi}(\text{OEt})_3$. При проведении реакции с **29** ход реакции аналогичен предыдущему случаю, однако изменяется соотношение продуктов реакции (*Рисунок 74*). Доля побочных продуктов в этой реакции возрастает, что, скорее всего, определяется пространственными факторами. Рост содержания продуктов изомеризации **42** и **43** можно объяснить относительным ростом концентрации разветвленного алкильного интермедиата $[\text{R}_3\text{SiPtCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{R}']$ по сравнению с линейным $[\text{R}_3\text{SiPtCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}']$ при уменьшении объема заместителя SiR_3 . В то же время продукт гидрирования двойной связи и в данном случае практически отсутствует.

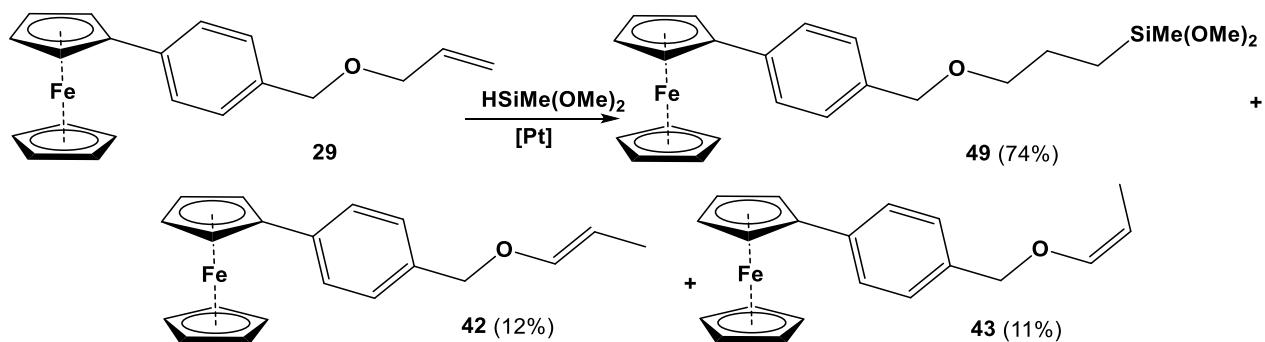


Рисунок 74. Схема гидросилилирования алкена **29** $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$

Гидросилилирование алкена **30** приводит к образованию продукта гидрирования **46**, а кремнийсодержащие продукты неустановленного состава присутствуют в минорных количествах (*Рисунок 75*).

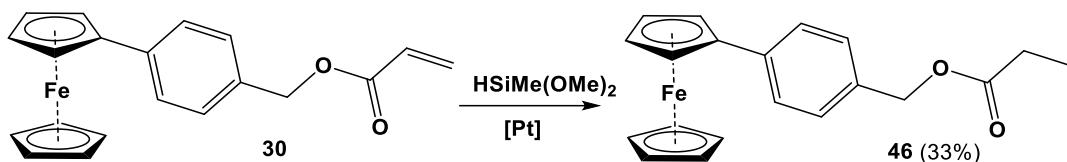


Рисунок 75. Схема гидросилилирования алкена **30** HSiMe(OMe)_2

Таблица 19. Гидросилилирование ферроценсодержащих алkenов HMeSi(OMe)_2

№	Алкен	Конверсия	Конверсия (с учетом только Si-содержащих продуктов)	Продукты	Соотношение продуктов
1	26	64%	56%	47 : 48 : 40	5.8 : 1 : 1
2	27	0%	0%		
3	28	0%	0%		
4	29	100%	77%	49 : 42 : 43	7.2 : 1.1 : 1
5	30	33%	0%	46	
6	31	0%	0%		

Известно, что алкины в присутствии катализатора Карстедта также способны вступать в реакции гидросилилирования [66]. Для сравнения реакционной способности ферроценсодержащих алkenов и алкинов гидросилилирование последних проводили в тех же условиях (60°C , 4 часа). Объединенные результаты взаимодействия ферроценсодержащих алкинов с HSi(OEt)_3 представлены в Таблице 20.

$\text{FcC}\equiv\text{CH}$ (**32**) вступает в реакцию с HSi(OEt)_3 с количественной конверсией, однако, в отличие от случая с $\text{FcCH}=\text{CH}_2$, побочная реакция восстановления отсутствует и образуются два продукта гидросилилирования *транс*-продукт **50** и *цис*-продукт **51**, из которых наиболее устойчивый и стерически менее затрудненный *транс*-продукт преобладает (Рисунок 76). При этом гидросилилирование протекает только один раз, алкены **50** и **51** в дальнейшую реакцию гидросилилирования не вступают. Масштабирование реакции не вносит изменений в протекание реакции – при увеличении количеств исходных веществ в 10 раз конверсия и соотношение изомеров **50** и **51** практически не изменились.

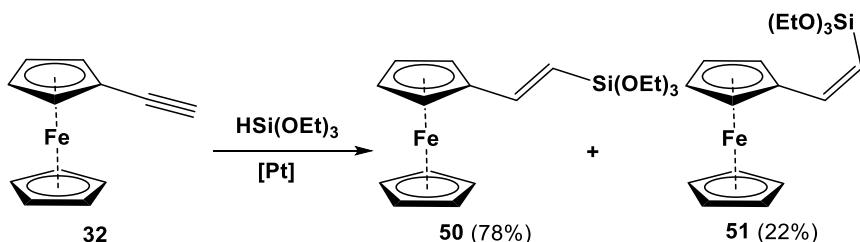


Рисунок 76. Схема гидросилилирования алкина **32** HSi(OEt)_3

Гидросилилирование алкина **33** с терминальной кратной связью, но не сопряженной с циклопентадиенильным кольцом, также протекает с количественной конверсией. Продуктами являются изомеры **52** и **53**, причем *транс*-продукт **52** преобладает, а побочные реакции – гидрирование кратной связи или изомеризация отсутствуют (Рисунок 77).

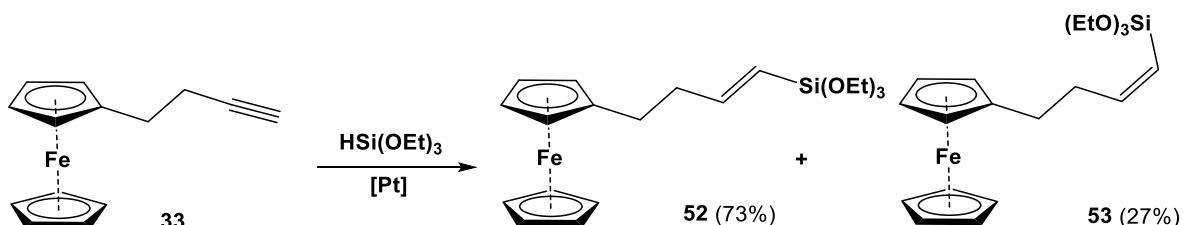


Рисунок 77. Схема гидросилилирования алкина **33** HSi(OEt)_3

При гидросилилировании алкина **34**, также как и в случае с алкинами **32** и **33**, реакция протекает с образованием только двух изомеров **54** и **55** (Рисунок 78). В данном случае стерические препятствия проявляются в меньшей степени, что приводит к увеличению содержания *цис*-продукта.

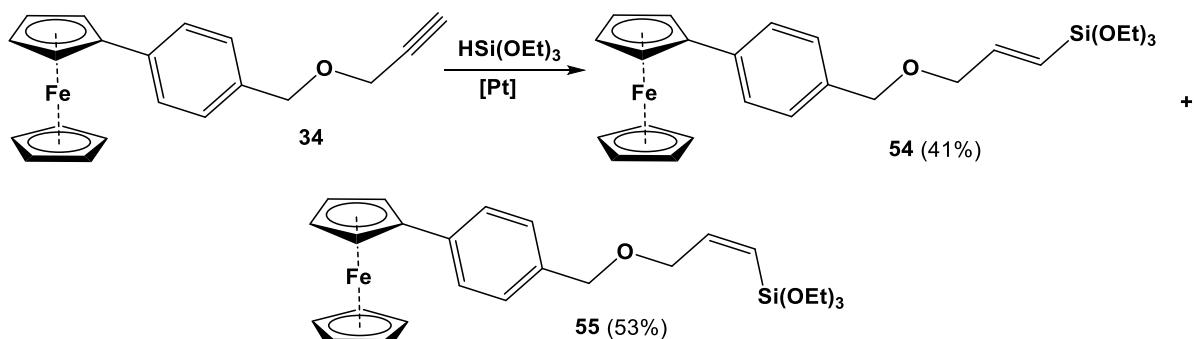


Рисунок 78. Схема гидросилилирования алкина **34** HSi(OEt)_3

Интересной особенностью полученных продуктов гидросилилирования терминальных алкинов (это относится и к продуктам реакций с HMeSi(OMe)_2 (см. ниже)) являются аномально низкие значения протонных КССВ при кратной связи: $(^3J_{\text{HH}}(\text{цис}) \sim 3 \text{ Гц})$, в то время как типичные значения для алkenов лежат в диапазоне $\sim 4 - 12 \text{ Гц}$. По-видимому, наличие атома кремния с объемными заместителями при кратной связи приводит к увеличению углов НСС в пространственно затрудненном *цис*-изомере и соответствующему уменьшению значения вицинальной КССВ.

Наличие второго заместителя при тройной связи не препятствует протеканию гидросилилирования. Гидросилилирование $\text{FcC}\equiv\text{CCH}_3$ (**35**) приводит к образованию двух продуктов **56(E)** и **56a** (Рисунок 79). В спектре ЯМР ^1H для изомера **56(E)** наблюдается аллильное взаимодействие $\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)$ с характерным значением $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Гц}$, в то время как для **56a** это взаимодействие является вицинальным ($^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Гц}$). Изомер **56(E)** является преобладающим, видимо, вследствие стерических факторов. Строение **56(E)** и

56a подтверждено экспериментами *NOESYID*. Облучение метильных протонов в **56(E)** приводит к появлению отклика ближайших протонов (4.43 м.д.) замещенного ферроценильного кольца, при облучении олефинового протона эффект ЯЭО наблюдается на тех же ферроценильных протонах и на метиленовых протонах сильной группы (3.86 м.д.). В **56a** облучение метильных протонов приводит к отклику ближайших ферроценильных протонов (4.45 м.д.) и олефинового протона (6.47 м.д.), при облучении олефинового протона эффект проявляется на метильной группе (2.07 м.д.) и метиленовых протонах сильной группы (3.83 м.д.).

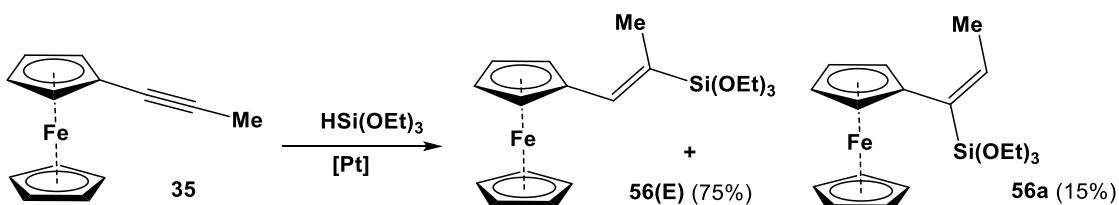


Рисунок 79. Схема гидросилилирования алкина **35** HSi(OEt)_3

Гидросилилирование $\text{FcC}\equiv\text{CPh}$ (**36**) также приводит к смеси двух изомеров **57(E,Z)** (Рисунок 80), один из которых является мажорным, однако в этом случае провести отнесение сигналов к определенному изомеру на основе имеющихся данных не представляется возможным. Побочные продукты в обеих реакциях отсутствуют.

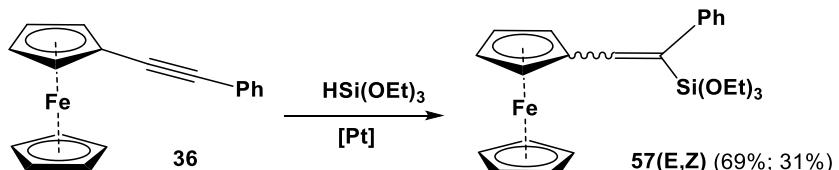


Рисунок 80. Схема гидросилилирования алкина **36** HSi(OEt)_3

Наличие акцептора, сопряженного с кратной связью, в алкине **37** приводит к отклонению протекания реакции от наблюдавших ранее тенденций. При гидросилилировании **37** образуется только один продукт присоединения силана к тройной связи **58**, а также образуется (возможно, по механизму одноэлектронного переноса) продукт димеризации **59** (Рисунок 81).

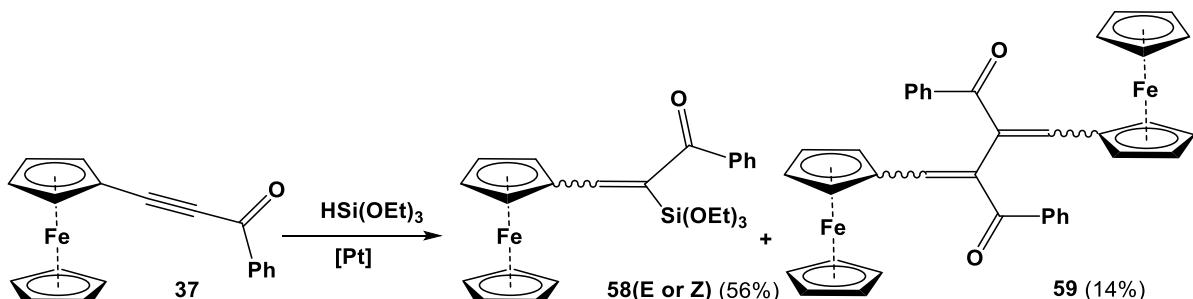


Рисунок 81. Схема гидросилилирования алкина **37** HSi(OEt)_3

Так как в случае алкинов побочные реакции гидрирования и перегруппировки, за исключением **37**, отсутствуют, для повышения конверсии возможно использование избытка HSi(OEt)_3 .

Таблица 20. Гидросилилирование ферроценсодержащих алкинов HSi(OEt)_3

№	Алкин	Конверсия	Продукты	Соотношение продуктов
1	32	100%	50 : 51	3.6 : 1
2 ^a	32	97%	50 : 51	3.9 : 1
3	33	100%	52 : 53	2.7 : 1
4	34	94%	54 : 55	1 : 1,3
5	35	90%	56(E) : 56a	4.9 : 1
6	36	100%	57(E,Z)^b	2.2 : 1
7	37	70%	58 : 59	4 : 1

а) количества **32** и HSi(OEt)_3 были увеличены в 10 раз в сравнении с 1; б) в таблице приведено соотношение основного и минорного изомеров

Объединенные результаты взаимодействия ферроценсодержащих алкинов с HMeSi(OMe)_2 представлены в *Таблице 21*. В большинстве случаев гидросилилирование HMeSi(OMe)_2 при сохранении продолжительности процесса протекает хуже, чем для HSi(OEt)_3 , однако с достаточно высокими конверсиями. При этом также наблюдается меньшее различие в соотношениях мажорных и минорных продуктов.

Гидросилилирование **32** HMeSi(OMe)_2 приводит к получению изомеров **60** и **61** (*Рисунок 82*). Оказалось, как и в случае алkenов, реакция чувствительна к масштабированию – при увеличении количеств исходных веществ в 10 раз конверсия падает, соотношение изомеров **60** и **61** при этом практически не меняется. Также стоит отметить, что доля *цис*-изомера **61** выше, чем доля **51** при гидросилилировании HSi(OEt)_3 , что можно объяснить меньшим размером заместителем у кремния и, следовательно, меньшими стерическими затруднениями.

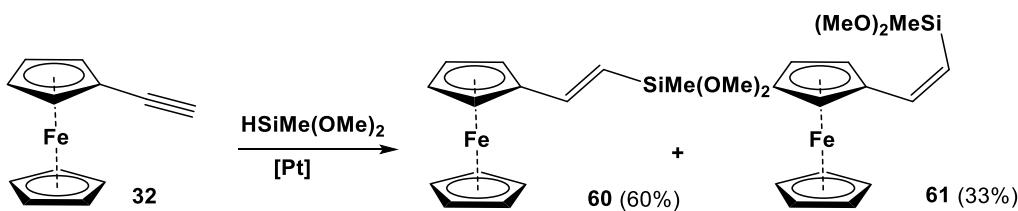


Рисунок 82. Схема гидросилилирования алкина **32** HMeSi(OMe)_2

Гидросилилирование **33** протекает с меньшей конверсией и приводит к образованию изомеров **62** и **63** (*Рисунок 83*). В случае **34** конверсия также уменьшается (*Рисунок 84*).

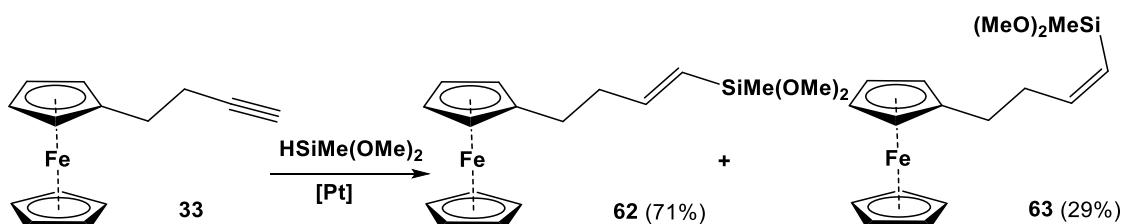


Рисунок 83. Схема гидросилилирования алкина 33 $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$

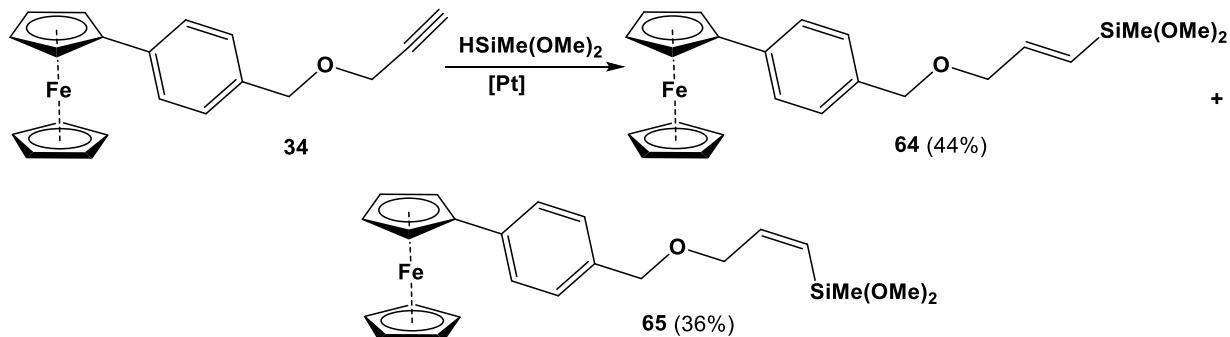


Рисунок 84. Схема гидросилилирования алкина 34 $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$

При гидросилилировании дизамещенных алкинов 35 и 36 были получены продукты 66(*E,Z*) и 66a, а также 67(*E,Z*) (Рисунок 85 и 86). Как и в случае $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ (Рисунок 79), изомер 66(*E*) преобладает. Для обоих изомеров 66(*E,Z*) в спектрах ПМР наблюдаются аллильные КССВ $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Гц, а для 66a – вицинальная КССВ $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц. Следует отметить, что замена силана практически во всех случаях слабо влияет на спектральные параметры удаленных от силильной группы фрагментов, что существенно облегчает отнесение сигналов в родственных соединениях.

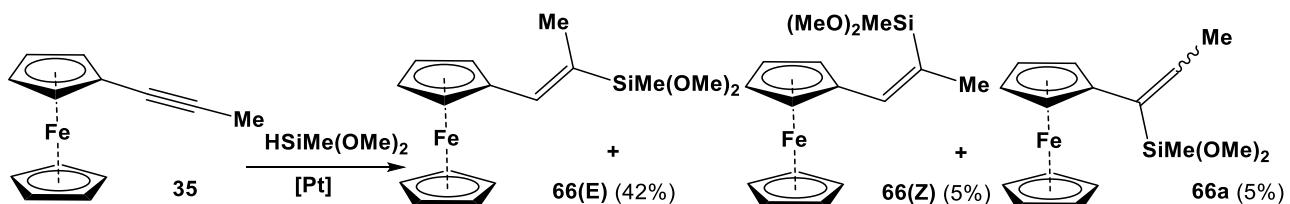


Рисунок 85. Схема гидросилилирования алкина 35 $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$

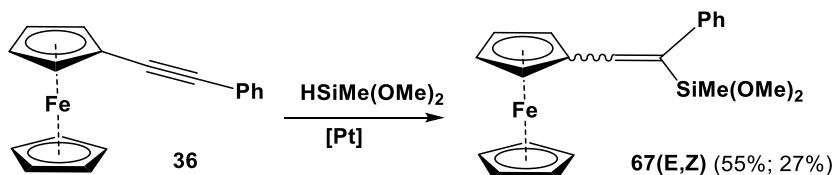


Рисунок 86. Схема гидросилилирования алкина 36 $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$

Гидросилилирование алкина 37 $\text{HMeSi}(\text{OMe})_2$ протекает аналогично реакции с $\text{HSi}(\text{OEt})_3$, но со значительно меньшей конверсией, при этом также образуется только один продукт присоединения силана к кратной связи 68 и димерный продукт 59 (Рисунок 87).

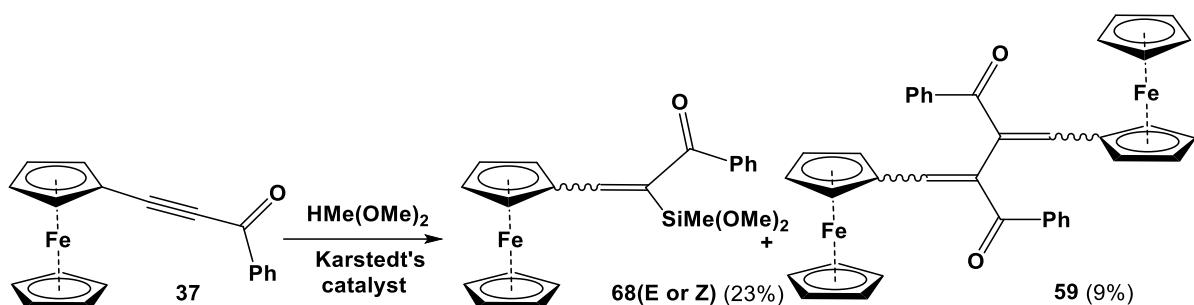


Рисунок 87. Схема гидросилилирования алкина **37** $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$

Таблица 21. Гидросилилирование алкинов $\text{HMeSi}(\text{OMe})_2$

№	Алкин	Конверсия	Продукты	Соотношение продуктов
1	32	93%	60 : 61	1.8 : 1
2 ^a	32	71%	60 : 61	2 : 1
3	33	100%	62 : 63	2.5 : 1
4	34	80%	64 : 65	1.2 : 1
5	35	52%	66(E) : 66(Z) : 66a	8.0 : 1 : 1
6	36	82%	67(E,Z)^b	2 : 1
7	37	32%	68 : 59	2.6 : 1

а) в реакцию вводили 1г **32**; б) в таблице приведено соотношение основного и минорного изомеров

Также были предприняты попытки гидросилилирования соединений, содержащих кратные связи углерод-гетероатом. Эксперименты проводились на таких исходных соединениях, как формилферроцен, ферроцененилнитрил, ферроценкарбоновая кислота и метиловый эфир 4-ферроценилбензойной кислоты. Упомянутые вещества были введены в реакцию гидросилилирования с $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ в соотношении 1:1 в присутствии катализатора Карстедта. После упаривания реакционной смеси и анализа методом ^1H ЯМР было установлено, что в полученном остатке присутствуют только исходные вещества. Таким образом, наличие кратной связи углерод-гетероатом ($-\text{CN}$, $-\text{C=O}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{COOMe}$) в ферроценсодержащем соединении не приводит к протеканию реакции ее гидросилилирования или гидрирования. Однако, как это было продемонстрировано на примере соединений **30** и **37**, наличие таких фрагментов, сопряженных с кратной связью углерод-гетероатомом может привести к перегруппировкам и образованию побочных продуктов.

3.5. Получение силоксановых аэрогелей, содержащих ферроценовые фрагменты⁴

Синтезированные нами ферроценсодержащие силаны были использованы нами для получения модифицированных силоксановых аэрогелей по использованной ранее методике, представленной в работе [39]. Для этого при формировании геля производные ферроцена добавлялись к Si(OEt)_4 или Si(OMe)_4 , которые являются одними из наиболее популярных мономеров для силоксановых аэрогелей. Введение ферроценового фрагмента позволяет изменить структуру материала, повлиять на размер и геометрию пор, площадь поверхности, плотность и другие характеристики материала.

В реакцию гелеобразования вводили смеси изомеров, полученные путем гидросилирирования алkenов или алкинов, очищенные от возможных побочных продуктов и исходных веществ. Было замечено, что введение ферроценового фрагмента приводит к резкому уменьшению скорости гелеобразования: гель на основе Si(OEt)_4 при комнатной температуре формируется в течение 30 минут [39], а при введении производного ферроцена (смеси изомеров **38** и **39**) – в течение 3-4 суток. Для ускорения скорости гелеобразования смесь выдерживали в герметично закрытой емкости до гелеобразования при температуре 55-60°C, что позволило уменьшить время гелеобразования до нескольких часов. После гелеобразования необходимо выдерживать гель при комнатной температуре в течение 2 суток для завершения поликонденсационных процессов (т.е. для старения образца) (*Рисунок 88*). При отсутствии старения гель разрушается при сверхкритической сушке. Как и при получении немодифицированных аэрогелей на основе Si(OEt)_4 , в данном случае не требовалась стадия промывки геля и замены растворителя. После стадий гелеобразования и старения можно осуществлять сушку образцов в сверхкритическом CO_2 по методике, совпадающей с описанной ранее для образцов на основе резорцина и формальдегида.

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация, выполненная автором в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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%.

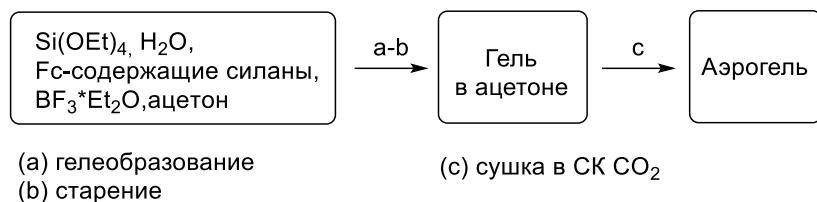


Рисунок 88. Основные этапы получения силоксановых аэрогелей

При использовании смеси **38** и **39** были получены материалы, для которых соотношение Si(OEt)₄/смесь **38** и **39** равно 9 / 1 или 4 / 1. При повышении содержания производных ферроцена до 2/1 гелеобразование не происходило, при длительном нагревании происходило выпадение осадка. Параметры аэрогелей, в состав которых входит смесь **38** и **39** представлены в *Таблице 22*.

Таблица 22. Аэрогели, полученные с использованием смеси **38** и **39**

№	Мольное соотношение Si(OEt) ₄ и смесь 38,39	Плотность (г/см ³)	S _{БЕТ} (м ² /г)	Время гелеобразования
Si-0	только Si(OEt) ₄	0.12	1100	0,5 ч
Si-1	9 : 1	0.38	898	2-3 ч
Si-2	4 : 1	0.39	608	3-4 ч
Si-3	2 : 1	Осадок		24 ч

Структура полученных материалов была изучена методами низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии. Было установлено, что при введении ферроценсодержащего силана происходит уменьшение удельной площади поверхности. Также изменяется средний размер пор от 34.7 нм для аэрогелей не содержащих ферроцена, до 11.9 нм и 15.7 нм для аэрогелей Si-1 и Si-2, соответственно.

Как видно из полученных результатов, введение ферроцена в структуру материала влияет на его строение. Интересным фактом является также изменение размера преобладающих пор – при введении большего количества ферроцена увеличивается количество пор малого размера. Для образца Si-0, который не содержит ферроцена преобладают поры размера 8 и 55 нм, при соотношении смесь **38,39** и Si(OEt)₄ равным 1 : 9 (Si-1) преобладают поры размера 8 нм и меньше, а 55 нм практически отсутствуют, а при увеличении содержание смеси **38,39** до соотношения 1 : 4 (Si-2) – 5 и 20 нм.

Структура материала была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Снимки образцов Si-0 и Si-2 демонстрируют аналогичность структуры материалов и наличие различий в размере и структуре зерна (*Рисунок 89*). Равномерность распределения железа и других элементов была подтверждена для образца Si-2.

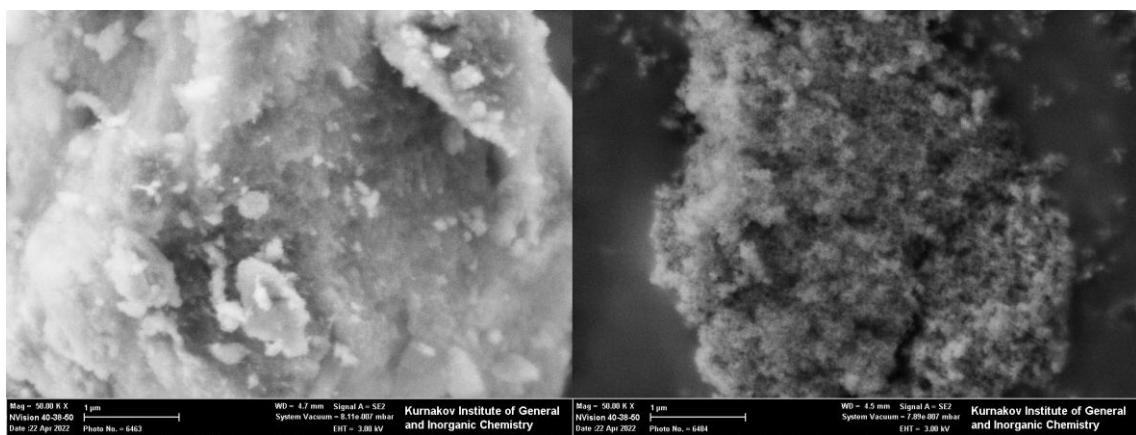


Рисунок 89. СЭМ изображения аэрогелей (слева Si-0, справа – Si-2)

Содержание железа в образцах было определено и представлено в *Таблице 23*. Полученные результаты указывают на достаточно высокую реакционную способность полученных кремнийсодержащих производных ферроцена в реакциях, протекающих при гелеобразовании и их активном встраивании в полимерную цепь.

Таблица 23. Содержание железа в аэрогелях, полученных с использованием ферроценсодержащих силанов

	Мономеры	Мольное соотношение мономеров	Теоретическое содержание железа (% по массе)	Содержание железа (% по массе)
Si-1	Si(OEt) ₄ : смесь 38, 39	9 : 1	6.9	3.9
Si-2	Si(OEt) ₄ : смесь 38, 39	4 : 1	11.1	9.8
Si-4	Si(OEt) ₄ : смесь 50, 51	9 : 1	7.0	3.9
Si-5	Si(OEt) ₄ : смесь 50, 51	4 : 1	11.1	8.7
Si-6	Si(OEt) ₄ : смесь 50, 51	2 : 1	14.6	6.4
Si-7	Si(OEt) ₄ : 41	9 : 1	6.0	4.3
Si-8	Si(OEt) ₄ : смесь 52, 53	9 : 1	6.7	4.6
Si-9	Si(OEt) ₄ : смесь 54, 55	9 : 1	6.0	4.0
Si-10	Si(OEt) ₄ : смесь 56(E), 56a	9 : 1	6.8	3.6
Si-11	Si(OEt) ₄ : смесь 57(E,Z)	9 : 1	6.4	4.6
Si-12	Si(OEt) ₄ : 67(E,Z)	9 : 1	6.1	3.0
Si-13	Si(OMe) ₄ : 67(E,Z)	9 : 1	6.1	3.3

По методике, аналогичной использованной при получении Si-1 и Si-2, были получены материалы с использованием ферроценсодержащих силана **41** и смесей

изомеров **50** и **51**, **52** и **53**, **54** и **55**, **56(E)** и **56a**, **57(E,Z)**, **67(E,Z)**. Содержание железа в полученных образцах также представлено в *Таблице 23*.

При использовании смеси **50** и **51** были получены материалы в большем диапазоне соотношений мономеров - от 9:1 до 2:1, что было невозможным в предыдущем случае. Предполагается, что этому способствуют меньший размер и более жесткая конструкция заместителя. Параметры аэрогелей, в состав которых входит смесь **50** и **51** представлены в *Таблице 24*. Удельная площадь поверхности у образца Si-1 выше, чем у Si-4, однако при увеличении содержания ферроценсодержащего силана ситуация изменяется на противоположную. В образце Si-4 преобладают поры менее 7 нм, что близко к характеристикам Si-1.

Таблица 24. Аэрогели, полученные с использованием смеси **50** и **51**

№	Мольное соотношение Si(OEt) ₄ и смесь 50 , 51	Плотность (г/см ³)	S _{ВЕТ} , м ² /г	Время гелеобразования
Si-4	9 : 1	0.23	734	2-3 ч
Si-5	4 : 1	0.30	635	3-4 ч
Si-6	2 : 1	0.39	-	6-7 ч

Анализируя результаты элементного анализа, представленные в *Таблице 24*, можно отметить, что при увеличении доли смеси **50** и **51** до соотношения 2:1 (образец Si-6), что при высокой доли стерически нагруженного модифицирующего компонента, эффективность его введения уменьшается.

При использовании алcoxисиланов **56(E)** и **56a**, **57(E,Z)**, полученных при гидросилировании дизамещенных алкинов, удалось получить только аэрогели с соотношением 9 : 1 причем гелеобразование происходило значительно дольше – в течение 5-6 часов. При увеличении соотношения до 4 : 1 в обоих случаях происходило выпадение осадка. Удельная площадь поверхности материалов, полученных с использованием силанов **57(E,Z)** выше, чем у материала с использованием смеси **56(E)** и **56a**, и равна, соответственно, 714 и 603 м²/г, что меньше чем у образцов Si-1 и Si-4 с аналогичным мольным соотношением мономеров. В образце Si-10 преобладают поры размера 2 и 5 нм, а в образце Si-11 – от 2 до 11 нм. Плотности образцов Si-10 и Si-11 равны, соответственно, 0,36 и 0,25 г/см³.

Смесь **67(E,Z)**, в котором присутствует -SiMe(OMe)₂ группа, а не -Si(OEt)₃, также был введен в аэрогель. Так как метоксисиланы более реакционно способны, чем этоксисиланы, то для получения аэрогелей были изучены и Si(OEt)₄ (образец Si-12), Si(OMe)₄ (образец Si-13). Содержание железа в образце Si-13 выше, чем в образце Si-12.

Предположительно, полученные результаты можно объяснить более близкой скоростью гидролиза и последующей конденсации OMe-групп смеси **67**(E,Z), и Si(OMe)₄, что приводит к более эффективному встраиванию производного ферроцена в полимерную цепь. Структура материалов Si-12 и Si-13 изучается.

На примере аэрогеля Si-2 была изучена долгосрочная стабильность материала в воде и различных органических растворителях (пентане, эфире, ацетоне, хлороформе и толуоле) методом, описанным для аэрогеля **2h** (см. Обсуждение результатов, стр. 66). Вымывания производных ферроцена водой и органическими растворителями не наблюдалось, все разрушения, как и в предыдущем случае, имели механический характер и произошли в первые моменты контакта аэрогеля с жидкостью.

Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe в аэрогелях Si-1, Si-2 и Si-4 при 78 К (*Рис. 18*) состоят из двух подспектров, Fe(1) и Fe(2), соответствующих двум состояниям ионов железа. Параметры квадрупольного дублета Fe(1) в спектре образца Si-2 (изомерный сдвиг $\delta = 0,53 \pm 0,01$ Таблмм/с, квадрупольное расщепление $\Delta = 2,41 \pm 0,01$ мм/с, спектральный вклад $A = 92 \pm 2$ %) соответствуют низкоспиновым катионам железа Fe²⁺ (d⁶) и типичны для замещенного ферроцена [100]. Эти значения δ и Δ в пределах погрешности измерений совпадают со сверхтонкими параметрами компоненты Fe (1) спектров образцов Si-1 и Si-4. Известно [100], что в производных ферроцена (C₅H₄R) Fe (C₅H₅) заместители R мало влияют как на изомерный сдвиг, так и на квадрупольное расщепление спектров, и замена в заместителе R одного из атомов С на Si практически не отразилась на параметрах квадрупольного дублета Fe(1). Параметры подспектра Fe(1) во всех случаях близки сверхтонким параметрам спектров ферроценовых звеньев ранее изученных аэрогелей.

Широкая нелоренцевская форма компоненты Fe(2) спектра образца Si-2 (*Рисунок 90*) отвечает парамагнитными ионами железа ($\delta = 0,51 \pm 0,01$ мм/с, квадрупольное смещение $\varepsilon = -0,08 \pm 0,01$ мм/с, $A = 9 \pm 2$ %, скорость релаксации $\omega = 1,2 \times 10^8$ с⁻¹). Согласно [103], при одноэлектронном окислении Fe²⁺→Fe³⁺ родственных ферроцену систем ионы железа становятся парамагнитными с эффективным спином $S_z^{\text{eff}} = \pm 5/2$ (крамеровский дублет основного состояния), флюктуирующими вверх-вниз вдоль основной оси симметрии. Таким образом, мессбауэровские спектры свидетельствуют о включении ферроценовых субъединиц в структуру полимера без разрушения металл-углеродных связей.

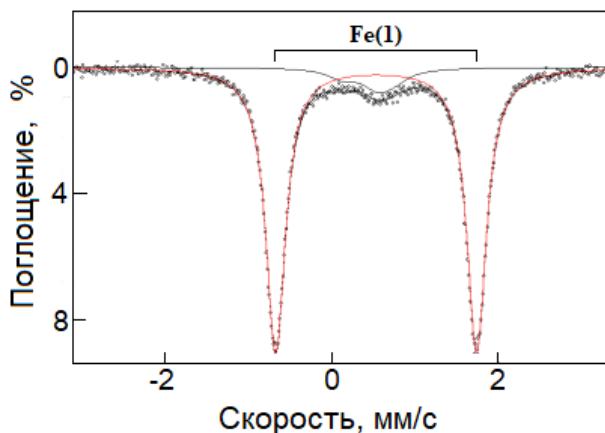


Рисунок 90. Спектр ^{57}Fe в образце Si-2 при 78 К

Полученные результаты доказали возможность модификации силоксановых аэрогелей путем введения на этапе формирования полимера ферроценсодержащих аллоксисилианов с получением устойчивого аэрогеля. В отличие от попытки модификации материалов ферроценсодержащими аминами, в данном подходе в состав полимера удалось ввести значительные количества модифицирующего компонента. Стоит отдельно отметить малое время, необходимое для получения аэрогелей по предложенной в работе методике - все технологические этапы с момента гидролиза исходных аллоксисилианов занимают не более 4 дней (среднее время получения модифицированного резорцин-формальдегидного аэрогеля составляет 12 дней). Таким образом, предложенная методика будет использована в качестве базовой для дальнейшего получения модифицированных силоксановых аэрогелей в нашей лаборатории.

4. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах “Bruker Advance-400” и “Agilent 400-MR” (при 400 и 100 МГц, соответственно) при 22°C. Значения химических сдвигов измерены относительно сигналов дейтерорастворителя: 2.49 м.д. и 39.5 м.д. (DMSO-D_6), 7.26 м.д. и 77.0 м.д. (CDCl_3), 3.31 м.д. и 49.0 м.д. (CD_3OD). ИК-спектры регистрировались на спектрометре Specord M82. Волновые числа (ν) указаны в см^{-1} .

Масс-спектры высокого разрешения регистрировались на спектрометрах AB SCIEX TripleTOF® 5600+ с использованием ионизации электроспреем (ESI) и фотоионизации при атмосферном давлении (APPI) и “Bruker micrOTOF II” с использованием ионизации электроспреем (ESI).

Экстракцию сверхкритическим CO_2 проводили в терmostатируемом реакторе высокого давления объемом 70 мл производства ООО «ЛИК» (Москва, Россия) с использованием насоса высокого давления TharSFC, схема установки представлена на Рисунке 54.

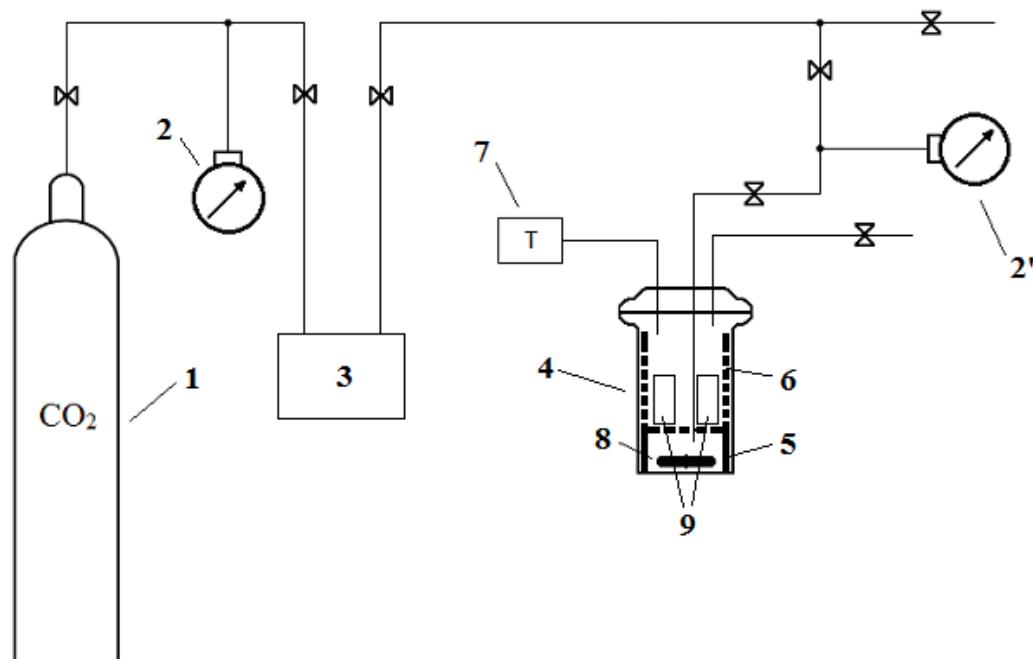


Рисунок 54. Схема установки для сверхкритической сушки гелей, где 1 – баллон с CO_2 ; 2, 2' – манометры; 3 – насос высокого давления; 4 – реактор высокого давления; 5 – тefлоновая вставка; 6 – перфорированная тefлоновая вставка; 7 – термопара; 8 – якорь магнитной мешки; 9 – образец геля

Структурную и термическую характеристику полимеров проводили с помощью инфракрасного спектроскопического анализа с Фурье-преобразованием (FTIR) с

использованием FT-IR-спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия) в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} на диске из KBr. Термогравиметрический анализ (TGA) проводили на синхронном термоанализаторе Netzsh (аппарат TG-DSC) в атмосфере N_2 со скоростью нагрева 10 град/мин от 25°C до 900°C.

Содержание железа в аэрогелях определяли на атомно-адсорбционном спектрометре Spectra AA 220F flame (Agilent, USA). Элементный анализ проводился в с помощью CHN-анализатор Microcube Elementar (Германия).

Удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием сорбтометра KELVIN 1042 (Costech International) с использованием гелия в качестве газа-носителя и азота в качестве адсорбирующего газа и на анализаторе QuantaChrome Nova 4200B. Данные по адсорбции азота с использованием сорбтометра KELVIN 1042 (Costech International) собирали при относительных давлениях от 0 до 1 и температуре жидкого азота (режим анализа «быстрый»). Удельные площади поверхности (S_{BET}) и (SL) рассчитывали по теории Брунауэра–Эммета–Теллера и измеряли изотерму Ленгмюра соответственно. Удельные микропоры (V_{mic}) и общие объемы пор (V_{tot}) определяли по t -графику. При использовании анализатора QuantaChrome Nova 4200B перед анализом образцы были дегазированы при 120°C в вакууме в течение 2 часов. Удельную поверхность для образцов рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне парциальных давлений азота 0,05-0,25. Расчет распределения пор по размерам рассчитывали по изотерме десорбции азота методом Барретта–Джойнера–Халенда (БВХ) в диапазоне парциальных давлений азота 0,05-0,97.

Микроскоп Zeiss FEG-SEM Ultra 55 (с ускоряющими напряжениями от 5 до 30 кВ) использовали для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). (Образцы СЭМ были покрыты золотом в течение 100 с при 30 мА с использованием устройства для нанесения покрытий методом напыления).

Рентгеновскую дифракционную картину (РД) регистрировали на дифрактометре Rigaku Ultima IV с линейным детектором D/teXUltra (Woodlands, TX, USA). Излучение $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ использовалось с Ni -фильтром для удаления $\text{K}\beta$ -излучения. Записанные дифрактограммы анализировали с помощью программы Rigaku PDXL.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) были получены с помощью Kratos Analytical, Ltd. (Манчестер, Великобритания). Система рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии Axis Ultra DLD, оснащенная монохроматическим источником рентгеновского излучения $\text{Al K}\alpha$ и ахроматическим источником

рентгеновского излучения с двойным анодом Mg Ka / Al Ka. Монокроматический анод Al Ka (1486,6 эВ) работал при 150 Вт и 15 кВ. Электроны низкой энергии использовались для компенсации заряда, чтобы нейтрализовать образец. Полусферический анализатор энергии 180 со средним радиусом 165 мм работал в режиме гибридной линзы при энергии пропускания 160 эВ для обзорных спектров и 20 эВ для спектров областей. Значения энергии связи рассчитывали на основе пика C 1 s при 284,6 эВ. Относительные атомные концентрации элементов были определены по соответствующим интегрированным площадям пиков на уровне ядра и факторам чувствительности, предоставленным исходным программным обеспечением для анализа Kratos Vision 2.2.10. Для расчета относительных атомных концентраций использовали вычитание фона Ширли.

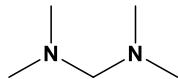
Мессбауэровские спектроскопические измерения проводились на электродинамическом спектрометре MS-1104m (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия), работающем в режиме постоянного ускорения с γ -источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ мощностью 1,1 ГБк, выдерживаемым при комнатной температуре, в то время как исследуемые образцы помещались в криостат с жидким азотом, который использовался для изменения температуры от 78 К до 310 К. Спектры аппроксимировали с помощью программы SpectrRelax. Значения изомерного сдвига рассчитывали относительно такового для а-Fe при 300 К.

Плотность аэрогелей рассчитывали по формуле $\rho = m / V$. Объем определяли на основе измерений длины и диаметра образца материала, считая, что образец имеет правильную цилиндрическую форму по формуле $V = \pi d^2 l / 4$. Погрешность измерения плотности ± 0.02 г/см³.

Приготовление абсолютных растворителей проводили в соответствии с [114]: *н*-гептан кипятили над натрием, ТГФ и диэтиловый эфир – над натрием в присутствии бензофенона. Катализатор **11** был предоставлен ЛМОС ИНЭОС РАН.

4.1. Методики синтеза исходных веществ

N,N,N’N’-тетраметилдиаминометан [115]

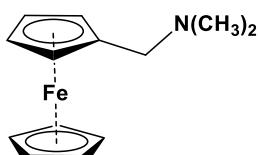


В двугорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, было помещено 90 г (0,5 моль) 25%-ного водного раствора диметиламина. При охлаждении реакционной смеси до 15°C и активном перемешивании по каплям было прибавлено 20 г (0,25 моль) 37% водного раствора формалина. По окончании прибавления охлаждающую баню убрали и перемешивали желтоватую

реакционную смесь в течение 20 минут. К реакционной смеси был добавлен прокалённый K_2CO_3 , после стояния в течение ночи произошло расслоение реакционной смеси на два слоя. Органический слой был отделён и подвергнут той же операции (прибавлению прокаленного K_2CO_3 с последующим отделением органического слоя) повторно ещё 4 раза, после чего продукт перегнали, собирая фракцию, кипящую при 82-84°C. Полученный продукт является бесцветной жидкостью, имеющей массу 13,7 г, выход составил 52%. Лит. Данные [115]: т.кип. 83-84°C.

1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/\Gamma_{ц}$): = 2.17 (с, 12H, NMe_2), 2.65 (с, 2H, CH_2).

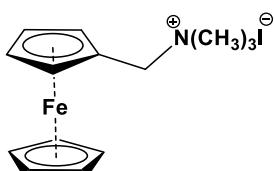
N,N-диметиламинометилферроцен [97]



В круглодонную колбу при охлаждении поместили 12,92 г H_3PO_4 (0,112 моль) и 152 мл CH_3COOH (2,7 моль) и 15,2 г (0,085 моль) ферроцена, раствор при этом приобрел темно-оранжевый цвет. По каплям медленно прибавили 13,68 г (0,134 моль) N,N,N'N'-тетраметилдиаминометана, контролируя, чтобы температура смеси не превышала 15°C. Реакционную смесь кипятили в токе азота в интервале температур 110° - 115°C в течение 10 часов с перерывом на ночь. Реакционную смесь медленно охладили до комнатной температуры и добавили 210 мл воды. Полученный раствор нейтрализовали 30% водным раствором $NaOH$ до щелочной реакции по фенолфталеину. Нейтрализацию проводили небольшими порциями, охлаждая реакционную смесь льдом и не допуская повышения температуры смеси выше 20°. Полученный раствор экстрагировали тремя порциями эфира по 200 мл каждая, после чего объединенные органические слои были промыты водой до нейтральной среды промывных вод и высушены над гидроксидом калия. Эфир был отогнан на роторном испарителе, остаток перегнан при пониженном давлении, т.кип. 146-148 °C при 15 мм. рт. ст. Продукт является коричневой жидкостью, масса равна 13,3 г, выход составил 66%. Лит. данные [97]: т. кип. 91-92°C/0.45 мм.рт.ст.

1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/\Gamma_{ц}$): 2.15 (с, 6H, NMe_2), 3.27(с, 2H, CH_2), 4.10 (с, 5H, C_5H_5), 4.10, 4.15 (оба вирт. т, 2H, $^{3+4}J_{HH} = 3.5$, C_5H_4).

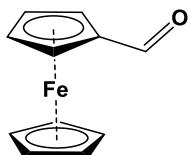
Иодметилат N,N-диметиламинометилферроцена (5) [98]



В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и магнитной мешалкой, было помещено 21,49 г (0,088 моль) N,N-диметиламинометилферроцена и 17,5 мл метилового спирта. В отдельной колбе был приготовлен раствор 8,3 мл (0,132 моль) метилиодида в 8,3 мл метилового спирта. Раствор метилиодида прибавляли по каплям к раствору N,N – диметиламинометилферроцена при перемешивании и охлаждении льдом. По окончании прибавления капельную воронку убрали и кипятили реакционную смесь с обратным холодильником в течение 5 минут. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры реакционную смесь вылили в стакан с 220 мл эфира при активном перемешивании стеклянной палочкой. При этом происходило выпадение осадка желтого цвета. Осадок был отфильтрован под вакуумом и промыт двумя порциями эфира по 35 мл и высушен. Было получено 30,4 г продукта, выход 89,4%, т. пл. 194-196°C (с разложением). Лит. данные [98]: т.пл. 200°C (с разложением).

¹H ЯМР (DMSO-D₆, δ, м.д., J/Гц): 2.94 (с, 9H, NMe₃⁺), 4.26 (с, 5H, C₅H₅), 4.38, 4.52 (оба вирт. т, 2H, ³⁺⁴J_{HH} = 3.5, C₅H₄), 4.45(с, 2H, CH₂).

Формилферроцен



Способ 1 [116]

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, входом и выходом аргона поместили 2,79 г (0,015 моль) ферроцена, 2,19 г (0,03 моль) ДМФА и 11мл хлороформа. Реакционную смесь охладили до 0°C. В течение 30 минут при 0-2°C по каплям прибавляли 4,59 г (0,03 моль) оксихлорида фосфора, при этом наблюдалось изменение окраски раствора с оранжевой на вишнево-фиолетовую. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение 24 часов.

Реакционную смесь вылили в 100 мл ледяной воды и нейтрализовали насыщенным раствором гидрокарбоната натрия (так как полученная реакционная смесь интенсивно окрашена - определить pH раствора невозможно, насыщенный раствор гидрокарбоната натрия добавляли до тех пор, пока не прекратилось выделение газа) и экстрагировали 3 порциями толуола по 100 мл каждая. Объединенные органические слои трижды промывали водой и высушивали над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли и получили темно-фиолетовое твердое вещество, которое дополнительно очищали колоночной хроматографией (силикагель 40/100, элюент – петролейный эфир (40/70, для удаления не вступившего в реакцию ферроцена), затем диэтиловый эфир). Масса продукта

(фиолетовых кристаллов) - 2,18 г (выход 70%). $T_{пл} = 118-119^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 118-120^{\circ}\text{C}$ [116]).

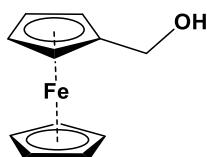
Способ 2 [117]

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл поместили 8 мл (0,086 моль, 13,16 г) POCl_3 при 10°C добавили несколькими порциями 11 мл (0,089 моль, 12,045 г) свежеперегнанного N-метилформанилида. После 10 мин. перемешивания нагрели реакционную смесь до 40°C и небольшими порциями в течение 30 мин. внесли 7,5 г (0,04 моль) ферроцена. Реакционную смесь перемешивали 2 ч. при $46-48^{\circ}\text{C}$, затем охладили до 15°C и добавили 25 мл ледяной воды. Продолжили перемешивание полученной смеси при комнатной температуре в течение 2 ч.

К смеси, перемешиваемой механической мешалкой, добавили 100 мл эфира, 20 г (0,159 моль) Na_2SO_3 и 40 мл 40% раствора NaHSO_3 . Через несколько минут перемешивания образовался темный осадок бисульфитного производного ферроценилальдегида. Перемешивание продолжили ещё в течение 4 ч. при комнатной температуре и оставили на ночь.

Осадок бисульфитного производного отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли его эфиром до бесцветных вытяжек, после чего осадок перенесли в 160 мл 10%-ного раствора серной кислоты и перемешивали смесь в течение 30 мин. при 40°C . Образовавшийся альдегид отфильтровали, промыли на фильтре насыщенным раствором Na_2CO_3 , водой и высушили на воздухе. Сырой продукт растворили в эфире, профильтровали от взвеси и отогнали растворитель на роторном испарителе. Получили 5,9 г (69%) ферроценилальдегида в виде красно-оранжевых кристаллов, т. пл. $118-119^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 4.28 (с, 5H, Cp), 4.61 (с, 2H, C_5H_4), 4.80 (с, 2H, C_5H_4), 9.96 (с, 1H, CHO).

Ферроценилметанол (4)



Способ 1 [95]

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником поместили 778 мг (0,002 моль) йодметилата диметиламинометилферроцена, 8 мл воды и 308 мг (0,0077 моль) гидроксида натрия и кипятили в течение 3 часов. Реакционную смесь охладили, прибавили 15 мл эфира и перемешивали 5 минут, после чего смесь перелили в делительную воронку, органический слой отделили, а водный экстрагировали двумя порциями эфира по 15 мл каждая.

Объединенные органические слои промывали водой и высушивали над безводным сульфатом натрия, растворитель отогнали и получили желтый порошок, который очищали перекристаллизацией из гексана. Масса продукта - (желтых игольчатых кристаллов) 131 мг (выход 30%). $T_{пл} = 79-81^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 79-81^{\circ}\text{C}$ [95]).

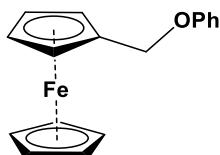
Способ 2 [96]

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 1 г (0,0047 моль) формилферроцена и 25 мл метанола. Раствор охладили в бане с холодной водой и прибавили 0,89 (0,0234 моль) г боргидрида натрия, при этом окраска изменилась с фиолетовой на оранжевую. Убрали охлаждение и перемешивали реакционную смесь в течение 30 минут при комнатной температуре.

После этого реакционную смесь при активном перемешивании вылили в 50 мл ледяной воды, при этом наблюдали выпадение желто-оранжевого осадка. После того, как лед полностью растаял, смесь экстрагировали тремя порциями дихлорметана по 30 мл каждая. Объединенный органические слои промыли двумя порциями воды по 25 мл каждая и высушили над безводным сульфатом натрия, растворитель отогнали и получили желтое твердое вещество массой 0,97 г. Продукт был очищен перекристаллизацией из гексана. Масса продукта (желтых игольчатых кристаллов) 0,76 г (выход 76%). $T_{пл} = 80-82^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 1.58 (с, 1H, OH), 4.18 (с, 5H, Cp), 4.18 и 4.25 (оба вирт. т, J = 1.8, 2H, C_5H_4), 4.33 (с, 2H, CH_2).

Ферроценилметилфениловый эфир (6) [99]



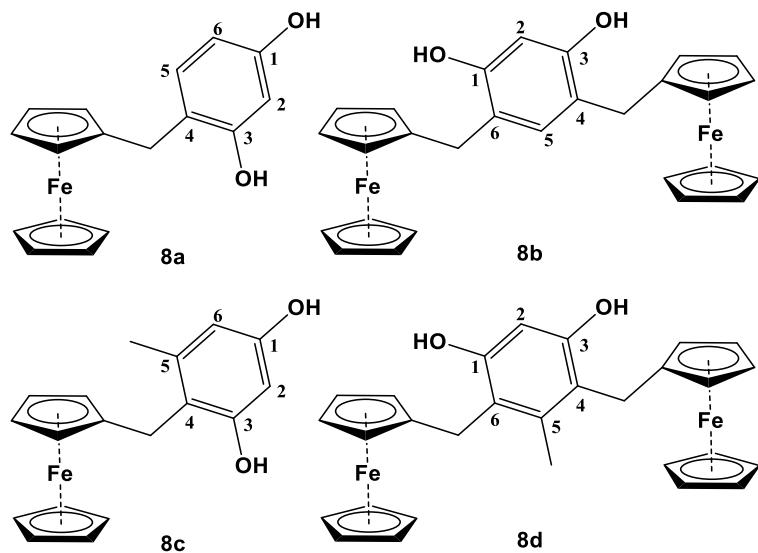
В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 0,15 г NaOH и 8,2 мл дистиллированной воды, реакционную колбу продули аргоном и добавили 0,3 г фенола и перемешали. После полного растворения обоих компонентов добавили 0,9 г иодметилата N,N -диметиламинометилферроцена. Реакционную смесь перемешивали при 85°C в течение 5 часов. В ходе реакции происходило выпадение маслообразного осадка оранжевого цвета.

После охлаждения реакционную смесь экстрагировали двумя порциями эфира по 15 мл, при этом происходило полное растворение осадка. Эфирный раствор промыли два раза 10 мл 10% раствором гидроксида натрия, а затем тремя порциями воды по 15 мл каждая до нейтральной среды. Эфирный раствор сушили в течение ночи над прокаленным сульфатом натрия. Эфир был отогнан на роторном испарителе. Продукт представляет

собой порошок желтого цвета, масса 0,42 г, выход 59,9%, т. пл. 127 - 129°C. Лит. данные [99]: т.пл 129 - 130°C .

¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): = 4.17 (с, 5H, C₅H₅), 4.20, 4.31 (оба вирт. т, 2H, ³⁺⁴J_{HH} = 3.6, C₅H₄), 4.78 (с, 2H, CH₂), 6.95 (м, 3H, H^{p,o}), 7.30 (д, 2H, ³J_{HH} = 8.1, H^m).

4-ферроцилметилрезорцин (**8a**), 4,6-диферроцилметилрезорцин (**8b**), 5-метил-4-ферроцилметилрезорцин (**8c**) и 5-метил-4,6-диферроцилметилрезорцин (**8d**)



Получение **8a**:

В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 150 мг (0,69 ммоль) ферроцилметанола и 118 мг (1,07 ммоль) резорцина, 12 мл этанола. После полного растворения ферроцилметанола и резорцина прибавляли 945 мкл 1М водного раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 30 минут, анализируя каждые 3 минуты состав реакционной смеси по ТСХ (элюент – этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Когда состав реакционной смеси перестал изменяться, реакционную смесь остужали и прибавляли 20 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃, затем экстрагировали 20 мл диэтилового эфира. Органический слой отделили, а водный экстрагировали новой порцией диэтилового эфира объемом 10 мл. Объединенные органические слои высушивали время над безводным Na₂SO₄, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель с размером зерна 40/100, элюент – этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Было получено 67 мг (32%) оранжевого вещества (т.пл. 137-139°C с разложением).

¹H ЯМР (CD₃OD, δ, м.д., J/Гц): 3.53 (с, 2H, CH₂), 4.02, 4.10 (оба с, 2H, C₅H₄), 4.09 (с, 5H, C₅H₅), 6.18 (дд, 1H, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 2.4, H⁶), 6.27 (д, 1H, ⁴J_{HH} = 2.4, H²), 6.78 (д, 1H, ³J_{HH} = 8.2, H⁵).

¹³C ЯМР (CD₃OD δ, м.д.): 29.88 (CH₂), 68.05, 69.86 (CH в C₅H₄), 69.52 (C₅H₅), 90.23 (C в C₅H₄), 103.18 (CH²). 107.11 (CH⁶). 121.20 (C⁴), 131.39 (CH⁵), 156.56, 157.32 (C^{1,3}).

Найдено: C, 65.99, H, 5.51. Рассчитано C₁₇H₁₆FeO₂: C, 66.26; H, 5.23.

Получение 8b:

В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 150 мг (0,69 ммоль) ферроценилметанола и 178 мг (1,61 ммоль) резорцина, 12 мл этанола. После полного растворения ферроценилметанола и резорцина прибавляли 945 мкл 1М водного раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 30 минут, анализируя каждые 3 минуты состав реакционной смеси по ТСХ (элюент – этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Когда состав реакционной смеси перестал изменяться, реакционную смесь остужали и прибавляли 20 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃, затем экстрагировали 20 мл диэтилового эфира. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали новой порцией диэтилового эфира объемом 10 мл. Объединенные органические слои высушивали над безводным Na₂SO₄, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель с размером зерна 40/100, элюент – этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Было получено 26 мг (7%) оранжевого вещества (т.пл. 130-132°C с разложением).

¹H ЯМР (CD₃OD, δ, м.д., J/Гц): 3,47 (с, 4H, CH₂), 4.04 (с, 4H, C₅H₄), 4.08 (с, 14H, C₅H₅, C₅H₄), 6,26, 6,62 (оба с, 1H, C₆H₂).

¹³C ЯМР (CD₃OD δ, м.д.): 29.79 (CH₂), 68.25, 70.03 (CH в C₅H₄), 69.83 (C₅H₅), 90.84 (C в C₅H₄), 103.03 (CH²). 120.47 (C^{4,6}), 132.39 (CH⁵), 154.34 (C^{1,3}).

Найдено: C, 66.64, H, 5.25. Рассчитано C₂₈H₂₆Fe₂O₂: C, 66.44; H, 5.18.

Получение 8c:

В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 150 мг (0,69 ммоль) ферроценилметанола и 133 мг (1,07 ммоль) 5-метилрезорцина, 12 мл этанола. После полного растворения ферроценилметанола и резорцина прибавляли 945 мкл 1М водного раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 30 минут, анализируя каждые 3 минуты состав реакционной смеси по ТСХ (элюент – этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Когда состав реакционной смеси перестал изменяться, реакционную смесь остужали и прибавляли 20 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃, затем экстрагировали 20 мл диэтилового эфира. Органический слой отделили, а водный экстрагировали новой порцией диэтилового эфира объемом 10 мл. Объединенные органические слои высушивали время над безводным Na₂SO₄, растворитель отгоняли на

роторном испарителе. Остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель с размером зерна 40/100, элюент – этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Было получено 60 мг (28%) оранжевого вещества (т.пл. 126-128°C с разложением).

¹Н ЯМР (CD₃OD, δ, м.д., J/Гц): 2.17 (с, 3Н, CH₃), 3.59 (с, 2Н, CH₂), 4.09 (с, 5Н, C₅H₅), 4.09, 4.14 (оба с, 2Н, C₅H₄), 6.09, 6.15 (оба д, 2Н, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, C₆H₂).

Найдено: С, 67.39, Н, 5.89. Рассчитано C₁₈H₁₈FeO₂: С, 67.10; Н, 5.63.

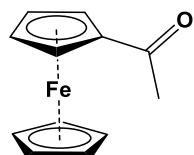
Получение 8d:

В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 150 мг (0,69 ммоль) ферроценилметанола и 200 мг (1,61 ммоль) 5-метилрезорцина, 12 мл этанола. После полного растворения ферроценилметанола и резорцина прибавляли 945 мкл 1М водного раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 30 минут, анализируя каждые 3 минуты состав реакционной смеси по ТСХ (элюент – этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Когда состав реакционной смеси перестал изменяться, реакционную смесь остужали и прибавляли 20 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃, затем экстрагировали 20 мл диэтилового эфира. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали новой порцией диэтилового эфира объемом 10 мл. Объединенные органические слои высушивали над безводным Na₂SO₄, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель с размером зерна 40/100, элюент – этилацетат/бензол в соотношении 1/2). Было получено 26 мг (7%) оранжевого вещества (т.пл. 130-132°C с разложением).

¹Н ЯМР (CD₃OD, δ, м.д., J/Гц): 2.14 (с, 3Н, CH₃), 3.60 (с, 4Н, CH₂), 4.02, 4.20 (оба с, 4Н, C₅H₄), 4.14 (с, 10Н, C₅H₅), 6.20 (с, 1Н, C₆H₁).

Найдено: С, 67.36, Н, 5.84. Рассчитано C₂₈H₂₈Fe₂O₂: С, 66.95; Н, 5.43.

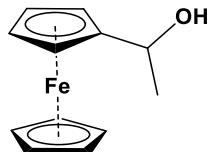
Ацетилферроцен [118]



Трехгорлую колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, предварительно продули аргоном и поместили в масляную баню, нагретую до 65°C. В колбу поместили 9.33 г (0,05 моль) ферроцена и 35 мл (32,4 г, 0,32 моль) уксусного ангидрида. К реакционной смеси прибавили по каплям (скорость 7-10 капель в минуту) 10 мл 85% фосфорной кислоты, при этом следили, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 70 °C. По

окончании прибавления фосфорной кислоты колбу поместили в баню со льдом и охладили реакционную смесь до 10 °С. Содержимое колбы вылили в стакан с 50 мл ледяной воды, энергично перемешивая смесь стеклянной палочкой, и прибавили 100 мл 3М раствора гидроксида натрия. Осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли четырьмя порциями воды по 100 мл каждая. Было получено 9,12 г (выход 80%) оранжевого порошка. $T_{пл} = 84-85^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 85-86^{\circ}\text{C}$ [118]).
 ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 2.40 (с, 3H, CH_3); 4.21 (с, 5H, C_5H_5); 4.51 и 4.77 (оба с, 2H, C_5H_4).

1-ферроценилэтанол (9) [96]

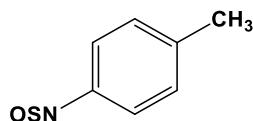


В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 1 г (0,0044 моль) ацетилферроцена и 25 мл метанола. Раствор охладили в бане с холодной водой и прибавили 0,83 г (0,0218 моль) боргидрида натрия, при этом окраска изменилась с фиолетовой на оранжевую. Убрали охлаждение и перемешивали реакционную смесь в течение 30 минут при комнатной температуре.

После этого реакционную смесь при активном перемешивании вылили в 50 мл ледяной воды, при этом наблюдали выпадение желто-оранжевого осадка. После того, как лед полностью растаял, смесь экстрагировали тремя порциями дихлорметана по 30 мл каждая. Объединенный органические слои промыли двумя порциями воды по 25 мл каждая и высушили над безводным сульфатом натрия, растворитель отогнали и получили желтое твердое вещество массой 0,98 г (выход 98%). $T_{пл} = 74-76^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 75-77^{\circ}\text{C}$ [96]).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 1.44 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, CH_3), 1.81 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$, OH), 4.18 (шир., 2H, C_5H_4), 4.23 (шир., 2H, C_5H_4), 4.21 (с, 5H, C_5H_5), 4.53 (д кв, 1H, $^3J_{\text{HH}} \sim 6.0$, CH).

N-сульфинил-*n*-толуидин (16) [108]

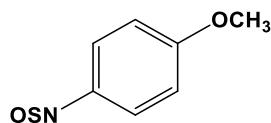


В колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 10 г (0,093 моль) *n*-толуидина, продули аргоном и прибавили 50 мл толуола, после чего снова продули аргоном. Через капельную воронку прибавили 7,5 мл (0,103

моль) SOCl_2 , при этом сразу начал выпадать осадок. Реакционную смесь кипятили в течение 5 часов до полного растворения осадка. По окончании реакции растворитель отогнали в вакууме, остаток был перегнан при пониженном давлении. Полученный продукт представляет собой жидкость желтого цвета массой 12,6 г, выход 88%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 2.36 (с, 3H, CH_3), 7.21 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, *m*- C_6H_4), 7.78 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, *o*- C_6H_4).

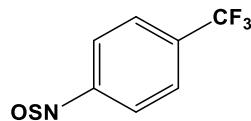
N-сульфинил-*n*-метоксианилин (**17**) [108]



В колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 10,65 г (0,086 моль) *n*-метоксианилина, продули аргоном и прибавили 50 мл толуола, после чего снова продули аргоном. Через капельную воронку прибавили 6,27 мл (0,086 моль) SOCl_2 , при этом сразу начал выпадать осадок. Реакционную смесь кипятили в течение 4 часов до полного растворения осадка. По окончании реакции растворитель отогнали в вакууме, остаток был перегнан при пониженном давлении. Полученный продукт представляет собой жидкость темно-коричневого цвета массой 14,4 г, выход 89%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 3.84 (с, 3H, OMe), 6.88, 7.90 (оба д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$, C_6H_4).

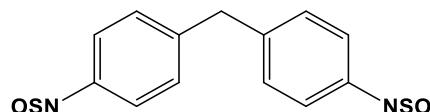
N-сульфинил-*n*-трифторметиланилин (**18**) [108]



В колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 15,6 мл (0,124 моль) *n*-трифторметиланилина, продули аргоном и прибавили 100 мл толуола, после чего снова продули аргоном. Через капельную воронку прибавили 18,1 мл (0,248 моль) SOCl_2 , при этом сразу стал выпадать осадок. Реакционную смесь кипятили в течение 6 часов до полного растворения осадка. По окончании реакции растворитель отогнали в вакууме, остаток был перегнан при пониженном давлении. Полученный продукт представляет собой жидкость желтого цвета, масса 21,8 г, выход 85%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 7.67, 7.89 (оба д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$).

4,4' – бис(*N*-сульфиниламинофенил)метан (**19**)



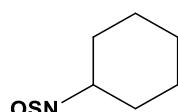
В колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 4,5 г (0,023 моль) 4,4-диаминодифенилметана, продули аргоном и прибавили 200 мл хлороформа, после чего снова продули аргоном. Через капельную воронку прибавили 6,6 мл (0,091 моль) SOCl_2 , при этом сразу произошло выпадение осадка бледно-желтого цвета. Реакционную смесь кипятили в течение ночи. Окончанием реакции считается полное растворение осадка. По окончании реакции растворитель отогнали в вакууме, твердый остаток был перекристаллизован из кипящего гептана. Полученный продукт представляет собой порошок желтого цвета, масса 5,7 г, выход 86%, т.пл. 78-79°C.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 4.03 (с, 2H, CH_2), 7.23 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$, $\text{H}^{3,5}$), 7.82 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$, $\text{H}^{2,6}$).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): = 41.73 (CH_2), 127.48, 129.64 ($\text{CH}^{2,3,5,6}$), 141.97 (C^1), 142.97 (C^4).

Найдено: C, 55.06; H, 3.69; N, 9.87. Рассчитано: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 53.77; H, 3.47; N, 9.65.

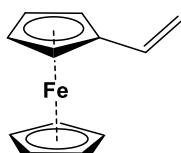
N-сульфинилциклогексиламин (**20**) [108]



В колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 10,0 г (0,101 моль) циклогексиламина, продули аргоном и прибавили 50 мл толуола, после чего снова продули аргоном. Через капельную воронку прибавили 7,2 мл (0,111 моль) SOCl_2 , при этом сразу стал выпадать осадок. Реакционную смесь кипятили в течение 5 часов до полного растворения осадка. По окончании реакции растворитель отогнали в вакууме, остаток был перегнан при пониженном давлении. Полученный продукт представляет собой жидкость желтого цвета, масса 12,3 г, выход 84%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 1.63–1.23 (м, 10H), 1.86–1.74 (м, 4H), 4.69–4.62 (м, 1H).

Винилферроцен (**26**) [119]



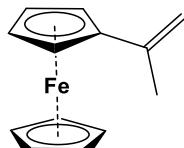
Тщательно измельченную в фарфоровой ступке смесь 0,92 г (0,0043 моль) 1-ферроцилэтанола-1 и 2,79 г (0,0274 моль) предварительно активированного оксида алюминия* поместили в сублиматор. Прибор подключили к вакуумному насосу и поместили в глицериновую баню, предварительно нагретую до 110°C. Температуру бани довели до 160°C и поддерживали в интервале 160–165°C в течение 1,5 часов, после чего

охладили до комнатной температуры. Были получены кристаллы ярко-оранжевого цвета массой 0,61 г (выход 72%). $T_{\text{пл}} = 51\text{-}53^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{\text{пл}} = 51\text{-}52^{\circ}\text{C}$ [119]).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.11 (с, 5H, C_5H_5), 4.21, 4.36 (оба уш. с, 2H, C_5H_4), 5.02 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$, = CHH), 5.33 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.5$, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$, = CHH), 6.45 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.5$, $^2J_{\text{HH}} = 10.8$, = CH).

*Активацию оксида алюминия проводили нагреванием при 300°C в течение 24 часов.

2-ферроцилпропен (27) [120]



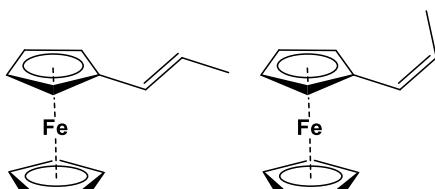
В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, входом и выходом аргона, поместили 0,35 г (0,015 моль) магния и 7 мл абсолютного эфира, осторожно прибавили 3,44 г (0,024 моль) йодметана. Реакционную смесь перемешивали в токе аргона до полного растворения магния и образования мутного серого раствора реактива Гриньара.

Полученный реактив Гриньара охладили баней со льдом и по каплям прибавляли раствор 1,00 г (0,0044 моль) ацетилферроцена в 7 мл абсолютного эфира. После окончания прибавления реакционную смесь оранжевого цвета перемешивали в течение 1 часа, после чего прибавили насыщенный раствор хлорида аммония до прекращения выделения газа. Эфирный слой отделили, промыли водой и высушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель упарили и получили оранжевое масло, которое тщательно перемешали с 2,88 г (0,028 моль) предварительно активированного оксида алюминия*. Смесь поместили в сублиматор, подключили прибор к вакуумному насосу и поместили в глицериновую баню, предварительно нагретую до 110°C . Температуру бани довели до 160°C и поддерживали в интервале $160\text{-}165^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5 часов, после чего охладили до комнатной температуры. Получили 0,81 г (выход 82 %) продукта (порошка оранжевого цвета).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.06 (с, 3H, CH_3), 4.10 (с, 5H, Cp), 4.21, 4.39 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 4.83(м, 1H, = CHH), 5.12 (м, 1H, = CHH).

*Активацию оксида алюминия проводили нагреванием при 300°C в течение 24 часов.

Проп-1-ен-1-илферроцен (цис- и транс-) (28) [120]



В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, входом и выходом аргона, поместили 0,32 г (0,013 моль) магния и 7 мл абсолютного эфира, осторожно прибавили 2,27 г (0,021 моль) бромэтана. Реакционную смесь перемешивали в токе аргона до полного растворения магния и образования мутного серого раствора реактива Гриньара.

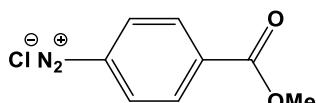
Полученный реагент Гриньара охладили баней со льдом и по каплям прибавляли раствор 0,835 г (0,0039 моль) формилферроцена в 7 мл абсолютного эфира. После окончания прибавления реакционную смесь оранжевого цвета перемешивали в течение 1 часа, после чего прибавили насыщенный раствор хлорида аммония до прекращения выделения газа. Эфирный слой отделили, промыли водой и высушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель упарили и получили оранжевое масло, которое тщательно перемешали с 2,535 г (0,025 моль) предварительно активированного оксида алюминия*. Смесь поместили в сублиматор, подключили прибор к вакуумному насосу и поместили в глицериновую баню, предварительно нагретую до 110°C. Температуру бани довели до 160°C и поддерживали в интервале 160-165°C в течение 1,5 часов, после чего охладили до комнатной температуры. Получили 0,73 г (выход 83 %) продукта (масла оранжевого цвета).

¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц)(смесь изомеров: *cis*-/*trans*- = 1/2.5): 1.73 (дд, ³J_{HH} = 6.6, ⁴J_{HH} = 1.7, CH₃ (*trans*-)), 1.82 (дд, ³J_{HH} = 7.1, ⁴J_{HH} = 1.7, CH₃ (*cis*-)), 4.09 (с, Cp (*trans*-)), 4.10 (с, Cp (*cis*-)), 4.14, 4.27 (оба ушир. вирт. т, C₅H₄ (*trans*-)), 4.19, 4.33 (оба ушир. вирт. т, C₅H₄ (*cis*-)), 5.56 (д кв, ³J_{HH} = 7.1, ³J_{HH} = 11.3, =CHCH₃ (*cis*-)), 5.80 (д кв, ³J_{HH} = 6.6, ³J_{HH} = 15.5, =CHCH₃ (*trans*-)), 6.09 (д м, =CHFc (*cis*-, *trans*-)).

*Активацию оксида алюминия проводили нагреванием при 300°C в течение 24 часов.

Метиловый эфир 4-ферроценилбензойной кислоты [121]

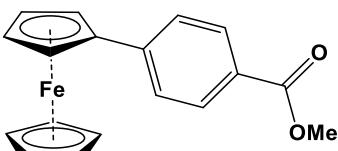
Получение соли диазония



К 8,76 г (58 ммоль) метилового эфира 4-аминобензойной кислоты прибавили 80 мл воды и 12 мл 36% соляной кислоты (5,1 г, 140 ммоль HCl). Смесь перемешивали до полного растворения метилового эфира 4-аминобензойной кислоты (примерно 10 мин). Полученный раствор охладили до 0-5°C (баня из льда с водой) и при хорошем перемешивании в течение 10 мин добавили по каплям раствор 4,8 г (70 ммоль) нитрита натрия в 10 мл воды. Полученный раствор перемешивали при охлаждении еще в течение 10 мин и затем внесли небольшими порциями 7,5 г (125 ммоль) мочевины до

исчезновения азотистой кислоты (примечание 1). Полученный раствор быстро профильтровали на воронке Бюхнера в охлаждаемую колбу Бунзена и фильтрат поместили в низкотемпературное отделение холодильника.

Арилирование ферроцена



В колбу емкостью 1000 мл, снабженной магнитной мешалкой и капельной воронкой, поместили 10,8 г (58 ммоль) перекристаллизованного ферроцена, 60 мл 1,2-дихлорэтана, 240 мл ледяной уксусной кислоты и 5,0 г (37 ммоль) тригидрата ацетата натрия. К полученной смеси при комнатной температуре и интенсивном перемешивании добавили по каплям в течение 40 мин холодный диазораствор, полученный на первой стадии синтеза (примечание 2). Продолжили перемешивание реакционной смеси в течение ночи при комнатной температуре.

К реакционной смеси добавили 100 мл хлороформа и вылили всю смесь в 600 мл воды. Нижний органический слой отделили (примечание 3), водный слой экстрагировали хлороформом (10 порций по 50 мл). Объединенные органические вытяжки промыли водой (5 порций по 300 мл) до полного исчезновения красной окраски водного слоя, после чего отгонали хлороформ и дихлорэтан. Из маслообразного остатка с водяным паром отгонали остатки ферроцена и метилбензоата. После этого перегонную колбу охладили, вылили из нее воду, а нелетучий остаток растворили в хлороформе. Раствор в хлороформе высушили над Na_2SO_4 . Растворитель упарили на роторном испарителе. Загрязненный продукт хроматографировали по отдельности на колонке с силикагелем (SiO_2 40/100). В качестве элюента использовали дихлорметан. Вначале с колонки элюировали ферроцен, затем – продукт (примечание 4). Растворитель из элюата отгонали на роторном испарителе, остаток высушили в вакууме и получили 5,68 г (31%) метилового эфира 4-ферроценилбензойной кислоты, т. пл. 131–132°C.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3,91 (с, 3Н, OCH_3), 4,03 (с, 5Н, C_5H_5), 4,38 (м, 2Н, C_5H_4), 4,70 (м, 2Н, C_5H_4), 7,51, 7,95 (оба м, 2Н, (AA'BB', C_6H_4)).

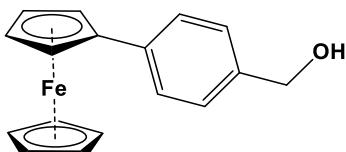
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 51.92 (OCH_3), 68.81 (C_5H_4), 69.72 (C_5H_4), 69.75 (C_5H_5), 83.24 (C_5H_4 -*ipso*), 125.54 (C_6H_4), 127.23 (C_6H_4 -*ipso*), 129.64 (C_6H_4), 145.06 (C_6H_4 -*ipso*), 167.05 ($\text{C}=\text{O}$).

Примечания.

1. В процессе прибавления мочевины наблюдается сильное пенообразование. Наличие азотистой кислоты определяют с помощью иодкрахмальной бумаги.

2. Во время синтеза диазорасторв хранят в низкотемпературной камере холодильника, периодически отбирая некоторую часть его для добавления к ферроцену.
3. Оба слоя: водный и органический - окрашены очень интенсивно. Границу раздела слоев можно увидеть только поместив источник света непосредственно за делительной воронкой.
4. Вслед за метиловым эфиром 4-ферроценилбензойной кислоты по колонке движутся интенсивно окрашенные побочные продукты полиарилирования, которые с колонки не вымывают.

4-ферроценилбензиловый спирт [122]

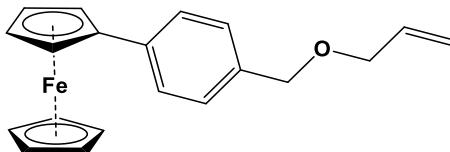


К охлажденной до 0°C (баня лед – вода) суспензии 0,78 г (20,6 ммоль) алюмогидрида лития в 10 мл ТГФ при перемешивании на магнитной мешалке по каплям в течение 7 мин. внесли раствор 3,84 г (12 ммоль) метилового эфира 4-ферроценилбензойной кислоты в 40 мл абс. ТГФ. Удалили охлаждающую баню и продолжили перемешивание в течение 3 ч, после чего нагрели реакционную смесь до кипения и кипятили ее в течение 30 мин. Затем реакционную смесь охладили холодной водой до +10°C и при этой температуре быстро, но по каплям прибавили 20 мл этилацетата, а затем 40 мл 5% соляной кислоты.

Органический слой отделили, водный слой экстрагировали этилацетатом (2 порции по 60 мл). Объединенные органические вытяжки промыли 100 мл воды, высушили над Na_2SO_4 и профильтровали через складчатый фильтр. После отгонки растворителя на роторном испарителе и высушивания твердого остатка на воздухе в течение 1 суток получили 3,44 г (99 %) 4-ферроценилбензилового спирта, т. пл. 109-110°C.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.85 (ущир. с, 1H, OH); 4.04 (с, 5H, C_5H_5); 4.33 (м. 2H, C_5H_4); 4.62 (с, 2H, CH_2O); 4.65 (м, 2H, C_5H_4); 7.24 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, 2H, C_6H_4), 7.41 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, 2H, C_6H_4).

(4-ферроценил)бензилаллиловый эфир (29)



В колбу Шленка поместили 62 мг (2,58 ммоль) гидрида натрия и 5 мл абсолютного тетрагидрофурана, смесь охладили (баня лед + вода) и по каплям в течение 10 минут

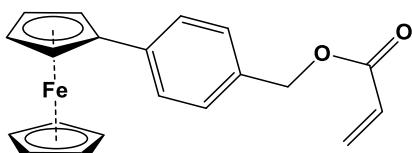
прибавили 400 мг (1,37 ммоль) 4-ферроценилбензилового спирта, предварительно растворенного в 10 мл абсолютного тетрагидрафурана, наблюдали выделение газа. После окончания прибавления реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут, после чего по каплям в течение 10 минут прибавили 339 мг (5,84 ммоль) аллилбромида в 5 мл абсолютного толуола и перемешивали еще сутки.

Растворитель отогнали, колбу промыли двумя порциями по 30 мл эфира каждая, смесь переместили в делительную воронку и прибавили 40 мл воды. Органический слой отделили, водный экстрагировали 3 порциями эфира по 30 мл каждая. Объединенные органические слои промыли водой и высушили над сульфатом натрия. Растворитель отогнали, полученный продукт очищали колоночной хроматографией (силикагель 40/100, элюент – толуол, $R_f = 0.58$). Было получено 0,19 г оранжевого порошка (выход 41,8%), $T_{пл} = 55\text{--}56^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 4.06 (м, 7H, C_5H_5 , $\text{OCH}_2\text{CH}=$); 4.34, 4.67 (оба шир., 2H, C_5H_4), 4.50 (с, 2H, CH_2Ar), 5.22 (д м, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$, $=\text{CHH}$), 5.33 (д кв, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$, $=\text{CHH}$), 5.98 (ддт, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$, 10.3, 5.6, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.27, 7.44 (оба м, 2H, AA'BB', C_6H_4). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 66.45, 68.85 (CH из C_5H_4), 69.55 (C_5H_5), 71.17, 72.02 (ArCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 85.13 (C из C_5H_4), 117.15 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 126.07, 127.89 (CH из C_6H_4), 134.77, 138.62 (C из C_6H_4), 135.78 ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

MS/APPI: $m/z = 332, 0862 [\text{M}]^{\bullet+}$ (рассчитано 332,0864).

4-ферроценилбензиловый эфир акриловой кислоты (**30**) [123]



К охлажденной до 0°C смеси 0,876 г (3 ммоль) 4-ферроценилбензилового спирта, 15 мл сухого дихлорметана и 0,655 мл (0,475 г; 4,71 ммоль) сухого триэтиламина в токе аргона при перемешивании по каплям добавили раствор 0,257 мл (0,285 г; 3,15 ммоль) хлорангидрида акриловой кислоты в 2,5 мл сухого дихлорметана в течение 3 минут. Реакционную смесь перемешивали при 0°C в течение 30 минут, а затем 20 часов при комнатной температуре.

Содержимое колбы вылили в 50 мл воды, органический слой отделили, промыли двумя порциями по 30 мл каждая насыщенного раствора хлорида натрия и высушили над Na_2SO_4 . Растворитель из полученного раствора удалили на роторном испарителе.

Сухой остаток нанесли на хроматографическую колонку с силикагелем (параметры колонки: $d = 3,5$ см, $l = 20$ см; элюент – смесь, состоящая из дихлорметана и петролейного эфира в соотношении 4 к 1) и собирали первую полосу, окрашенную в желтый цвет. После

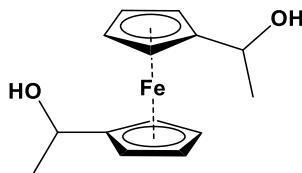
отгонки растворителя получили 0,987 г (выход 95%) порошка золотистого цвета, т. пл. 81-83°C.

Для дополнительной очистки 4-ферроценилбензиловый эфир акриловой кислоты был перекристаллизован из метанола, т. пл. 85-86°C.

¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 4.06 (с, 5H, C₅H₅); 4.33 (м, 2H, C₅H₄); 4.65 (м, 2H, C₅H₄); 5.18 (с, 2H, CH₂O); 5.86 (д, ³J_{цис} = 10.3, 1H, CHH=); 6.16-6.23 (дд, ³J_{цис} = 10.3, ³J_{транс} = 17.1, 1H, =CH); 6.47 (д, ³J_{транс} = 17.1, 1H, CHH=); 7.30 (д, ³J = 7.8, 2H, C₆H₄); 7.47 (д, ³J = 7.8, 2H, C₆H₄).

¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 66.2 (CH₂O); 66.6 (C₅H₄); 69.1 (C₅H₄); 69.6 (C₅H₅); 84.9 (C₅H₄); 126.2 (C₆H₄); 128.3 (C₆H₄); 128.4 (C₆H₄); 131.0 (C₆H₄); 133.2 (CH=CH₂); 139.5 (CH=CH₂); 166.0 (C=O).

1,1'-бис(1-гидроксиэтил)ферроцен [96]



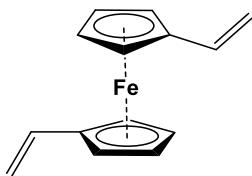
В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 2 г (0,0067 моль) 1,1'-диацетилферроцина и 40 мл метанола. Раствор охладили в бане с холодной водой и прибавили 2,55 г (0,067 моль) боргидрида натрия, при этом окраска изменилась с фиолетовой на оранжевую. Убрали охлаждение и перемешивали реакционную смесь в течение 30 минут при комнатной температуре.

После этого реакционную смесь при активном перемешивании вылили в 70 мл ледяной воды. После того, как лед полностью растаял, смесь экстрагировали тремя порциями дихлорметана по 50 мл каждая. Объединенный органические слои промыли двумя порциями насыщенного раствора хлорида натрия по 30 мл каждая и высушили над безводным сульфатом натрия, растворитель отогнали и получили желтое твердое вещество массой 1,85 г (выход 92%). Т_{пл} = 69-71°C (литературные данные Т_{пл} = 69-70°C [118]).

¹H ЯМР (C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): смесь диастереомеров: 1.38 (т, 6H, ³J_{HH} = 6.3, CH₃), 3.95, 3.99, 4.03, 4.04, 4.22 и 4.29 (оба м, 8H, C₅H₄), 4.56 и 4.62 (кв, 2H, ³J_{HH} = 6.3, CH(OH)CH₃), 5.02 и 5.14 (шир. с, 2H, OH).

Примечание: Данное вещество крайне неустойчиво к кислотам – при попытках снять ЯМР в CDCl₃, содержащем следовые количества кислоты, происходило образование внутримолекулярного простого эфира.

Дивинилферроцен (31) [118]

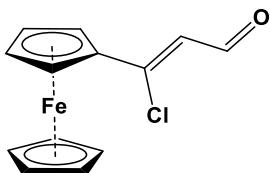


Тщательно измельченную в фарфоровой ступке смесь 0,685 г (0,0025 моль) 1,1'-бис(1-гидроксиэтил)ферроцена и 3,57 г (0,035 моль) предварительно активированного оксида алюминия поместили в сублиматор. Прибор подключили к вакуумному насосу и поместили в глицериновую баню, предварительно нагретую до 110°C. Температуру бани довели до 160°C и поддерживали в интервале 160-165°C в течение 1,5 часов, после чего охладили до комнатной температуры. Были получены кристаллы вишневого цвета массой 0,435 г (выход 73%). $T_{пл} = 40-42°C$ (литературные данные $T_{пл} = 40.5-42°C$).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.16 и 4.25 (оба уш. с, 2H, C_5H^4), 5.06 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$, $=\text{CHH}$), 5.29 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.5$, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$, $=\text{CHH}$), 6.36 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.5$, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$, $=\text{CH}$).

*Активацию оксида алюминия проводили нагреванием при 300°C в течение 24 часов.

3-ферроцинил-3-хлоракролеин [124]



В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой, дефлэгмататором, входом и выходом аргона, поместили 9,81 г (0,043 моль) ацетилферроцена и 11 мл сухого ДМФА (реакционная смесь 1) и охладили снаружи ледяной баней.

В высоком предварительно продутом аргоном цилиндре со шлифом при охлаждении снаружи льдом к 11 мл сухого ДМФА в течение 20 минут прикалывали 11 мл оксихлорида фосфора, периодически встряхивая реакционную смесь. По окончании прибавления оксихлорида фосфора реакционная смесь приобрела густую консистенцию и розовато-персиковый оттенок (реакционная смесь 2).

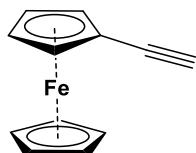
Реакционную смесь 2 переместили в капельную воронку и прикалывали при охлаждении к реакционной смеси 1 со скоростью 4-5 капель в минуту. Смесь приобрела грязно-коричневый оттенок, местами становилась очень вязкой. По окончании прибавления раствор стал менее вязким и приобрел пурпурный оттенок. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов, затем добавили 50 мл диэтилового эфира и перемешивали еще 30 минут. Реакционная смесь снова стала вязкой, эфир сильно

окрашен. Прибавили еще 100 мл диэтилового эфира, 50 г трехводного ацетата натрия и 5 мл воды, удалили баню со льдом и перемешивали в течение 4 часов.

Содержимое колбы вылили в смесь 150 мл воды и 100 мл диэтилового эфира, органический слой отделили, а водный экстрагировали четырьмя порциями эфира по 100 мл каждая. Объединенные органические вытяжки промыли насыщенного раствора гидрокарбоната натрия двумя порциями по 100 мл каждая и двумя порциями воды по 100 мл каждая, высушили над безводным сульфатом натрия и отогнали растворитель. Было получено 9,71 г темно-фиолетовых кристаллов (выход 81%). $T_{пл} = 75-77^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 76-77^{\circ}\text{C}$ [122]).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.22 (с, 5H, C_5H_5), 4.54 и 4.72 (оба м, 2H, C_5H_4), 6.38 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $\text{ClC}=\text{CH}$), 10.08 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$).

Этинилферроцен (32) [124]

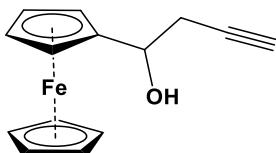


В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, входом и выходом аргона поместили 9,71 г (0,035 моль) 3-ферроцил-3-хлоракролеина и 115 мл свежеперегнанного абсолютного диоксана. Реакционную смесь кипятили в течение 5 минут.

Отдельно приготовили и довели до кипения 94 мл 1M раствора гидроксида натрия. Щелочной раствор прибавили к кипящему диоксановому раствору в одну порцию и кипятили 25 минут, при этом окраска раствора изменилась с фиолетовой на коричнево-оранжевую. Колбу охладили до комнатной температуры и вылили содержимое в 277 г колотого льда, подкислили 94 мл 1M раствора соляной кислоты и экстрагировали петролейным эфиром (40/70) (8 раз по 100 мл). Органические вытяжки дважды промыли 100 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия, высушили над безводным сульфатом натрия, растворитель отогнали и получили красно-оранжевые кристаллы. Этинилферроцен очищали колоночной хроматографией на SiO_2 (размер зерна 40/100), элюент – петролейный эфир (40/70). После отгонки растворителя получили 4,73 г (выход 65%) оранжево-желтых кристаллов. $T_{пл} = 51-54^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 55-56^{\circ}\text{C}$ [124]).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.72 (с, 1H, CCH), 4.22 (с, 5H, C_5H_5), 4.20 и 4.46 (оба м, 2H, C_5H_4).

1-ферроцинилбутин-3-ол-1 [125]

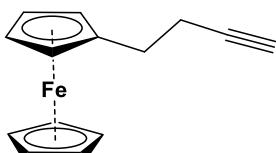


В колбу Шленка, предварительно продутую аргоном, поместили 1.0052 г формилферроцина (4.69 ммоль) и 1.0772 г цинковой пыли (16.47 ммоль). Колбу охлаждали проточной водой. К смеси при перемешивании добавили 35 мл абсолютного ТГФ. Далее к смеси поочередно добавили 2.112 мл пропаргилбромида и по каплям при капали 7.2 мл насыщенного раствора NH_4Cl . После окончания прикапывания NH_4Cl охлаждение сняли и смесь перемешивали в инертной атмосфере при комнатной температуре в течение 5 часов. Смесь профильтровали на воронке Шотта и промыли 150 мл хлороформа. Осадок, оставшийся на воронке, растворили в 50 мл 5% HCl и промыли 50 мл хлороформа. Общий фильтрат экстрагировали насыщенным раствором NaHCO_3 (2x150 мл) и насыщенным раствором NaCl (1x100 мл). Органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 . Хлороформ был отогнан на роторном испарителе.

Загрязненный продукт был очищен методом колоночной хроматографии. Параметры колонки: $V(\text{SiO}_2) = 130$ мл, $d = 3.5$ см, $l = 13$ см. Петролейным эфиром 40/70 элюировали первую светло-оранжевую зону, затем смесь петролейный эфир (40/70)/этилацетат 4:1 элюировали вторую оранжевую зону ($R_f = 0.232$ на хроматографической пластинке). После отгонки растворителя получили 0.98 г красно-оранжевого масла, выход составил 82%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.08 (т, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, CCH), 2.25 (д, 1H, $^2J_{\text{HON}} = 4.1$, OH), 2.60-2.62 (м, 2H, CH_2), 4.19, 4.25, 4.31 (оба м, C_5H_4), 4.21 (с, 5H, C_5H_5), 4.55 (дт, 1H, $^2J_{\text{HON}} = 4.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$, CHOH).

4-ферроцинилбутин-1 (33) [125]



В круглодонную колбу на 100 мл поместили 0.124 г алюмогидрида лития (3.3 ммоль) и 3.1 мл абсолютного эфира. Затем колбу поместили в ледянную баню и при постоянном перемешивании по каплям прибавили раствор 0.436 г безводного хлорида алюминия (3.3 ммоль) в 6.86 мл абсолютного эфира. После окончания прикапывания охлаждение сняли.

Затем в смесь по каплям прибавляли раствор 0.81 г 1-ферроценилбутин-3-ола-1 (3.2 ммоль) в 12.5 мл абсолютного эфира. В течение 10 минут цвет реакционной смеси изменился с грязно-зеленого на светло-оранжевый.

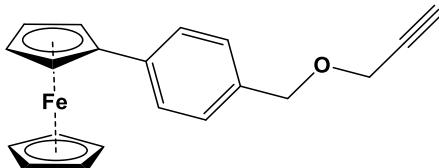
Спустя 15 минут после окончания прикапывания в колбу аккуратно внесли 25 мл ледяной воды, при этом наблюдали выделение газа. Эфирный слой отделили и промыли его насыщенным раствором NaHCO_3 (3x50 мл) и 50 мл воды. Органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 . Хлороформ был отогнан на роторном испарителе.

Загрязненный продукт был очищен методом колоночной хроматографии. Параметры колонки: $V(\text{SiO}_2) = 150$ мл, $d = 3.5$ см. Смесью петролейный эфир (40/70)/бензол 1:1 элюировали вторую широкую оранжевую зону. После отгонки растворителя получили 0.56 г красно-оранжевого масла, выход составил 73.5%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.00 (т, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, CCH), 2.39 (дт, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 4.07, 4.13 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 4.11 (с, 5H, C_5H_5), 5.29 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.23 (CH_2), 29.01 (CH_2), 67.32 (C_5H_4), 68.01 (C_5H_4), 68.49 (C_5H_5), 68.59 (C_5H_4), 84.30, 87.28 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

(4-ферроценил)бензилпропаргиловый эфир (34)



В колбу Шленка поместили 110 мг (4,58 ммоль) гидрида натрия и 10 мл абсолютного тетрагидрофурана, смесь охладили (баня лед + вода) и по каплям в течение 10 минут прибавили 800 мг (2,74 ммоль) 4-ферроценилбензилового спирта, предварительно растворенного в 15 мл абсолютного тетрагидрофурана, наблюдали выделение газа. После окончания прибавления реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут, после чего по каплям в течение 10 минут прибавили 743 мг 80% раствора пропаргилбромида в толуоле (594 мг, 10,6 ммоль) в 5 мл абсолютного толуола и перемешивали еще сутки.

Растворитель отогнали, колбу промыли двумя порциями по 50 мл эфира каждая, смесь переместили в делительную воронку и прибавили 70 мл воды. Органический слой отделили, водный экстрагировали 3 порциями эфира по 50 мл каждая. Объединенные органические слои промыли водой и высушили над сульфатом натрия. Растворитель отогнали, полученный продукт очищали колоночной хроматографией (силикагель 40/100,

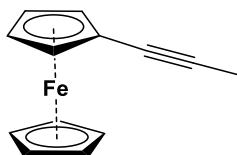
элюент – толуол, $R_f = 0.58$). Было получено 0,45 г оранжевого порошка (выход 50,1%), $T_{пл} = 86 - 87^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 2.48 (с, 1H, CCH); 4.04 (с, 5H, C_5H_5); 4.20 (с, 2H, CH_2CC); 4.32, 4.65 (каждый м. 2H, C_5H_4); 4.59 (с, 2H, ArCH₂); 7.27-7.29, 7.45-7.47 (м, 4H, C_6H_4).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 57.19 (CH_2CCH), 66.62, 69.07 (CH из C_5H_4), 69.71 (C_5H_5), 71.59 (ArCH₂), 74.76 (CCH), 79.85 (CCH), 85.10 (C из C_5H_4), 126.24, 128.44 (CH из C_6H_4), 134.84, 139.17 (C из C_6H_4).

MS/APPI: m/z = 330, 0704 [M] $^{•+}$ (рассчитано 330,0707).

1-ферроценилпропин (35) [126]

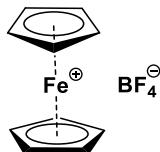


В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную вводом и выводом аргона и септой, поместили 1,00 г ферроценилацетилена в 40 мл абсолютного ТГФ. Колбу поместили в ледяную баню (температура бани -15°C). При перемешивании в реакционную смесь добавили 2,3 мл раствора Bu-Li (2,3M) и оставили на 30 минут, затем внесли 1,2 мл свежеперегнанного MeI, после чего сняли охлаждение и оставили перемешиваться. Через час к смеси добавили 40 мл воды. Отделили органический слой, водный слой экстрагировали двумя порциями дихлорметана по 40 мл каждая. Объединенные органические вытяжки промыли двумя порциями насыщенным раствором хлорида натрия по 40 мл каждая, высушили над сульфатом натрия и отогнали растворитель. Получили 1,02 г темно-оранжевого масла.

Загрязненный продукт нанесли на хроматографическую колонку. Параметры колонки: $V(\text{SiO}_2) = 120$ мл, $h = 10$ см, $d = 4,5$ см. Элюировали смесью петролейный эфир (40/70) – этилацетат 9 : 1. Собрали первую желтую зону. После отгонки растворителя из элюата получили 0,75 г (70%) 1-ферроценилпропина в виде темно-оранжевого масла.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1,93 (с. 3H, CH_3); 4,12 (м, 2H, C_5H_4); 4,18 (с, 5H, C_5H_5); 4,34 (м, 2H, C_5H_4).

Тетрафторборат ферроцения [123]

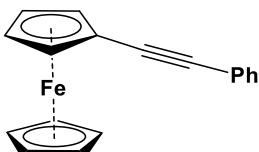


К раствору 5,10 г (27 ммоль) ферроцена в 150 мл эфира прибавили раствор 5,82 г (54 ммоль) бензохинона в 150 мл эфира. К полученной смеси быстро прибавили 13,5 мл

(15,37 г; 108 ммоль) эфирата трёхфтористого бора. Образовавшийся осадок соли ферроцения отфильтровали, промыли небольшим количеством эфира. Очистили полученную соль ферроцения, растворив ее в 30 мл нитрометана и профильтровали раствор через складчатый фильтр в 150 мл эфира. При этом образовался фиолетовый мелкокристаллический осадок, который отфильтровали, промыли небольшим количеством эфира и высушили на воздухе. Получили 5.76 г (77%) тетрафторбората ферроцения.

ИК-спектр (см^{-1}): 1050 с. (BF_4^-).

1-фенил-2-ферроцилацетилен (**36**) [123]



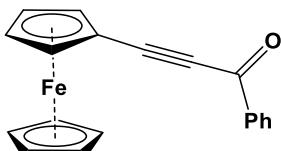
В грушевидной колбе емкостью 30 мл смешали 0,126 г (1,0 ммоль) безводного хлорида железа (II), 0,1 г (0,5 ммоль) моногидрата ацетата меди(II), 0,33 мл (0,307 г; 3 ммоль) фенилацетиlena, 3 мл сухого дихлорметана и 13 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, затем кипятили в течение 1,5 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавили дополнительно 0,2 г (1,0 ммоль) моногидрата ацетата меди (II) и 0,33 мл (0,307 г; 3 ммоль) фенилацетиlena, а также 0,372 г (2 ммоль) ферроцена и 0,273 г (1 ммоль) тетрафторбората ферроцения и перемешивали смесь в течение 19,5 часов при комнатной температуре.

Затем реакционную смесь вылили в 100 мл воды. Продукт экстрагировали тремя порциями по 40 мл дихлорметана. Объединённые органически вытяжки промыли водой, высушили безводным Na_2SO_4 , отфильтровали осушитель и упарили растворитель на роторном испарителе. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент – смесь петролейного эфира и бензола 9:1. Первую полосу, содержащую ферроцен и 1,4-дифенилбутадиин, отбросили. Собрали вторую окрашенную полосу и после упаривания растворителя получили 0,351 г (41 %, считая на сумму ферроцена и соли ферроцения) продукта 10 в виде оранжевого кристаллического вещества, т. пл. 125-126°C (из этанола). (Лит. данные [123]: т.пл. 127-128°).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.28 (м), 4.29 (с, 2H, C_5H_4 и 5H, C_5H_5), 4.56 (м, 2H, C_5H_4), 7.36-7.58 (м, 5H, Ar).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 65.35 (C из C_5H_4), 68.80, 71.41 (CH из C_5H_4), 69.97 (CH, C_5H_5), 85.74, 88.30 (C≡C), 123.98 (C из C_6H_5), 127.59, 128.39, 132.46 (CH из C_6H_5).

3-ферроцил-1-фенилпроп-2-ин-1-он (37) [127]

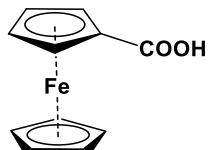


В круглодонную колбу поместили 0.1686 г бензоилхлорида (1.2 ммоль), 0.014 г дихлоробис(трифенилfosфин)палладия (0.02 ммоль) и триэтиламин (1.2 ммоль) в 5 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 10 минут при комнатной температуре в инертной атмосфере. Затем добавили иодид меди(I) (0.02 ммоль) и смесь перемешивали еще 10 минут. После прибавления 0.21 г этинилферроцена (1 ммоль) в течение 15 минут, итоговую смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Полученный раствор экстрагировали 30 мл этилацетата, далее объединенный органический слой промывали 10 мл 0.1Н HCl и 10 мл насыщенного раствора NH₄Cl, и сушили над безводным Na₂SO₄. Этилацетат был отогнан на роторном испарителе.

Загрязненный продукт был очищен методом колоночной хроматографии с системой гексан/ этилацетат (19:1) в качестве элюента. Продукт является красными кристаллами, выход составил 73%.

¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 4.29 (с, 5Н, C₅H₅), 4.43, 4.70 (оба вирт т., 2Н, C₅H₄), 7.50-7.54, 7.60-7.65, 8.18-8.20 (5Н, C₆H₅).

Ферроценкарбоновая кислота [123]



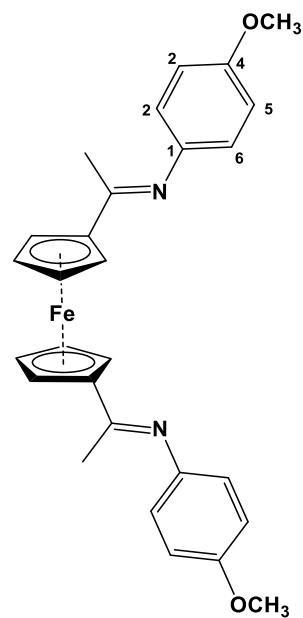
Раствор 2.1 г (0.01 моль) нитрила ферроценкарбоновой кислоты в смеси 100 мл 10%-ного NaOH и 10 мл этилового спирта кипятили в течение 3 ч. Щелочной раствор отделили, осадок кипятили с новой порцией спиртовой щелочи еще в течение 4 ч. Объединенный щелочной раствор подкислили конц. H₂SO₄, образовавшийся осадок ферроценкарбоновой кислоты отфильтровали, промыли на фильтре водой и высушили на воздухе. Получили 1.85 г (80%) ферроценкарбоновой кислоты. Кислоту очистили переосаждением из щелочного раствора добавлением конц. H₂SO₄ и перекристаллизовали из бензола, т. пл. 196-201°C (с разл.).

¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 4.27 (с, 5Н, C₅H₅), 4.48, 4.87 (оба м, 2Н, C₅H₄), 11.03 (ущир. с, 1Н, COOH).

4.2. Получение ферроценсодержащих дииминов

1,1'-бис(4-метоксифенилиминоэтил-1)ферроцен (11)

В колбу Шленка было помещено 87 мг (0,02 ммоль) катализатора **11**, 270 мг (1 ммоль) 1,1'-дияцетилферроцена и 13,3 мл толуола и 355,3 мг (2,1 ммоль) *N*-сульфинил-*n*-метоксианилина. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов в атмосфере аргона. За протеканием реакции следили с помощью ИК спектроскопии, отбирая аликвоты из реакционной смеси и окончание определяли по исчезновению полосы поглощения C=O. По окончании реакции реакционную смесь фильтровали через стеклянный фильтр и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Остаток был перекристаллизован из смеси толуол-гептан в соотношении 2 к 1. Продукт представляет собой порошок оранжевого цвета, масса 334 мг, выход 70%, т.пл. 139-141°C



¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 2.14 (с, 6H, CH₃), 3.79 (с, 6H, OCH₃), 4.45, 4.76 (оба вирт. т, 4H, ³⁺⁴J_{HH} = 3.8, C₅H₄), 6.70 (д, 4H, ³J_{HH} = 8.7, CH^{2,6}), 6.85 (д, 4H, ³J_{HH} = 8.7, CH^{3,5}).

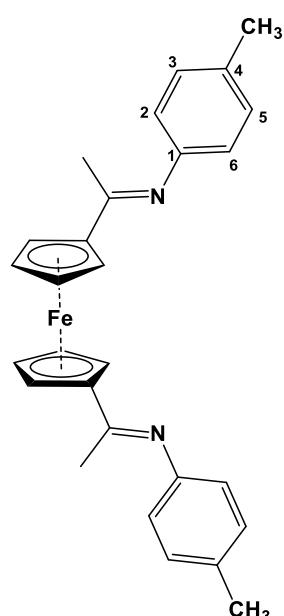
¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 18.23 (CH₃), 55.59 (O-CH₃), 69.57, 71.86 (CH в C₅H₄), 81.45 (C в C₅H₄), 114.25, 121.06 (CH^{2,3,5,6}), 144.72 (C¹), 167.07 (C⁴).

ИК (толуол): ν 1620 (C=N).

Найдено: C, 70,64; H, 5.74; N, 5.99. Рассчитано C₂₈H₂₈FeN₂O₂: C, 70.01; H, 5.88; N, 5.83.

1,1'-бис(4-метилфенилиминоэтил-1)ферроцен (12)

В колбу Шленка было помещено 226 мг (0,052 ммоль) катализатора **11**, 351 мг (1,30 ммоль) 1,1'-дияцетилферроцена и 18,2 мл толуола и 418 мг (2,73 моль) *N*-сульфинил-*n*-толуидина. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов в атмосфере аргона. За протеканием реакции следили с помощью ИК спектроскопии, отбирая аликвоты из реакционной смеси и окончание определяли по исчезновению полосы поглощения C=O. По окончании реакции реакционную смесь фильтровали через стеклянный фильтр и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Остаток был перекристаллизован из ацетона. Продукт представляет собой кристаллы оранжевого цвета, масса 430 мг, выход 74%, т.пл. 134-136°C.



¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 2.13 (с, 6Н, CH₃), 2.32 (с, 6Н, Ar-CH₃), 4.46, 4.78 (оба вирт. т, 4Н, ³⁺⁴J_{HH} = 3.4, C₅H₄), 6.65(д, 4Н, ³J_{HH} = 8.1, CH^{2,6}), 7.10 (д, 4Н, ³J_{HH} = 8.1, CH^{3,5}).

¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 18.0 (CH₃), 20.8 (Ar-CH₃), 69.4, 71.8 (CH в C₅H₄), 85.2 (C в C₅H₄), 119.6, 129.4 (CH^{2,3,5,6}), 132.3 (C⁴), 149.0 (C¹), 166.8 (C=N).

ИК (толуол): ν 1624 (C=N).

1,1'-бис(4-трифторметилфенилиминоэтил-1)ферроцен (13)

В колбу Шленка было помещено 34 мг (0,008 ммоль) катализатора **11**, 71 мг (0,265 ммоль) 1,1'-дикаетилферроцена и 3,5 мл толуола и 115 мг (0,557 ммоль) N-сульфинил-*n*-трифторметиланилина. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов в атмосфере аргона. За протеканием реакции следили с помощью ИК спектроскопии, отбирая аликвоты из реакционной смеси и окончание определяли по прекращению убывания полосы поглощения C=O. По окончании реакции реакционную смесь фильтровали через стеклянный фильтр и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Продукт очищали колоночной хроматографией, используя в качестве элюэнта смесь дихлорметан – диэтиловый эфир в соотношении 6 к 1, соответственно. Полученный продукт представляет собой порошок желтого цвета, масса 16 мг, выход 12%, т.пл. 129-131°C.

¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 2.13 (с, 6Н, CH₃), 4.52, 4.80 (оба вирт. т, 4Н, ³⁺⁴J_{HH} = 3.8, C₅H₄), 6.62 (д, 4Н, ³J_{HH} = 8.2, H^{2,6}), 7.54 (д, 4Н, ³J_{HH} = 8.2, H^{3,5}).

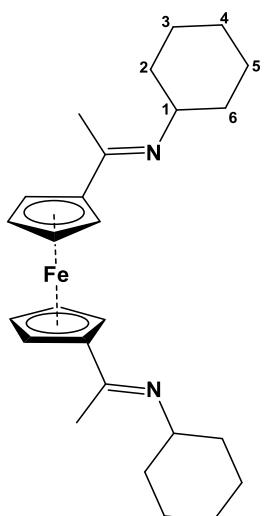
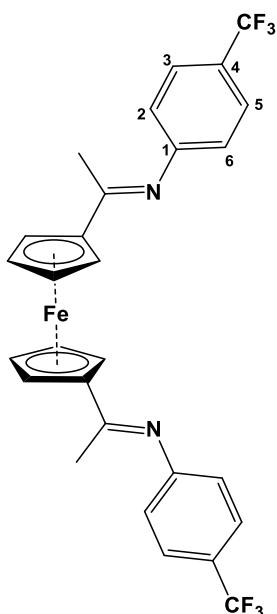
¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 18.30 (CH₃), 69.78, 72.14 (CH в C₅H₄), 84.43 (C в C₅H₄), 119.66 (CH^{2,6}), 126.18 (q CH^{3,5}, ³J(¹³C-¹⁹F) = 3,5 Hz), сигналы C^{1,4} не удалось наблюдать из-за малого соотношения сигнал/шум.

ИК (толуол): ν 1630 (C=N).

Найдено: С, 60,02; Н, 3.63; N, 5.36. Рассчитано C₂₈H₂₂FeN₂F₆: С, 60.45; Н, 3.99; N, 5.04.

1,1'-бис(циклогексилиминоэтил-1)ферроцен (14)

В колбу Шленка было помещено 71 мг (0,016 ммоль) катализатора **11**, 220 мг (0,816 ммоль) 1,1'-дикаетилферроцена, 11,2 мл толуола и 243 мг (1,68 ммоль) N-сульфинилциклогексиламина. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1,5 часов в атмосфере аргона. За протеканием реакции следили с



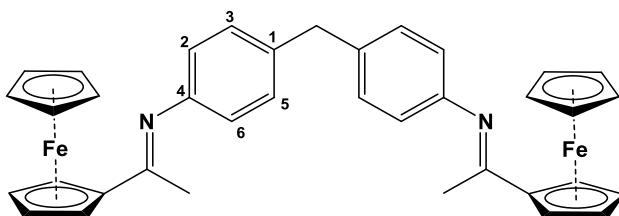
помощью ИК спектроскопии, отбирая аликовты из реакционной смеси и окончание определяли по исчезновению полосы поглощения $C=O$. По окончании реакции реакционную смесь фильтровали через стеклянный фильтр и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Остаток был перекристаллизован из пентана при охлаждении до $-50^{\circ}C$. Продукт представляет собой масло красно-коричневого цвета, масса 159 мг, выход 49%.

1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 1.22 – 1.80 (набор м, 22H, C_6H_{11}), 2.11 (с, 6H, CH_3), 4.25, 4.54 (оба вирт. т, 4H, $^{3+4}J_{HH} = 3.5$, C_5H_4).

^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 18.26 (CH_3), 24.76, 33.18 ($CH_2^{2,3,5,6}$), 25.81 (CH_2^4), 60.74 (CH^1), 69.61, 71.88 (CH в C_5H_4), 82.27 (C в C_5H_4), 164.65 ($C=N$).

ИК (толуол): ν 1624 ($C=N$).

N,N'-ди(1-(ферроценил)этилиден)4,4'-диаминодифенилметан (15)



В колбу Шленка было помещено 32 мг (0,007 ммоль) катализатора **11**, 169 г (0,736 ммоль)monoацетилферроцена, 4,9 мл толуола и 112 мг (0,386 ммоль) 4,4'-бис(*N*-сульфениламинофенил)метан. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов в атмосфере аргона. За протеканием реакции следили с помощью ИК спектроскопии, отбирая аликовты из реакционной смеси и окончание определяли по исчезновению полосы поглощения $C=O$. По окончании реакции реакционную смесь фильтровали через стеклянный фильтр и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Остаток был перекристаллизован из смеси толуол-гептан в соотношении 2 к 1, соответственно. Продукт представляет собой порошок желтого цвета, масса 129 мг, выход 63%, т.пл. 133 – $135^{\circ}C$.

1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 2.09 (с, 6H, CH_3), 3.96 (с, 2H, CH_2), 4.21 (с, 10H, C_5H_5), 4.41, 4.80 (оба вирт. т, 4H, $^{3+4}J_{HH} = 3.8$, C_5H_4), 6.70 (д, 4H, $^3J_{HH} = 8.2$, $H^{3,5}$), 7.15 (д, 4H, $^3J_{HH} = 8.2$, $H^{2,6}$).

^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 18.20 (CH_3), 40.87 (CH_2), 68.48, 70.82 (CH в C_5H_4), 69.42 (C_5H_5), 83.93 (C в C_5H_4), 119.95, 129.49 ($CH^{2,3,5,6}$), 149.80 (C^1), сигнал C^4 не удалось наблюдать из-за малого соотношения сигнал/шум.

ИК (толуол): ν 1624 ($C=N$).

Найдено: C, 71,43; H, 5.74; N, 4.69. Рассчитано $C_{37}H_{34}Fe_2N_2$: C, 71.87; H, 5.54 N, 4.53.

1,1'-бис(4-метоксифениламиноэтил-1)ферроцен (**21**) [106]

В колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, входом и выходом аргона, поместили 1 г (2,07 ммоль) 1,1'-бис(4-метоксифениламиноэтил-1)ферроцена, 89 мг хлорида алюминия, 13 мл абсолютного ТГФ и перемешивали в течение 30 минут. К реакционной смеси прибавили 170 мг алюмогидрида лития и кипятили в течение 1 часа, в момент прибавления алюмогидрида лития наблюдалось резкое закипание реакционной смеси и быстрое изменение окраски с красно-фиолетовой на желто-коричневую. Растворитель отогнали, прибавили 30 мл дихлорметана и перемешивали 30 минут, после чего профильтровали в вакууме. Фильтрат упарили и очищали колоночной хроматографией на SiO_2 (размер зерна 40/100), элюент – смесь этилацетата и гексана (соотношение 1:3 по объему). После отгонки растворителя получили 0,47 г (выход 47%) оранжевого масла.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.48 (д, 6Н, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, CH-CH_3), 3.76 (с, 6Н, Ar- CH_3), 4.00 – 4.17 (набор м, 10Н, C_5H_4 и CH-CH_3), 6.48-6.53, 6.66-6.70 (оба м, 4Н, Ar).

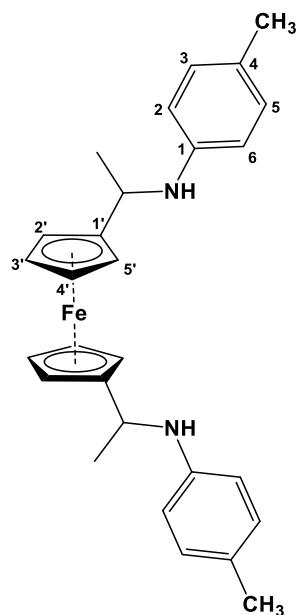
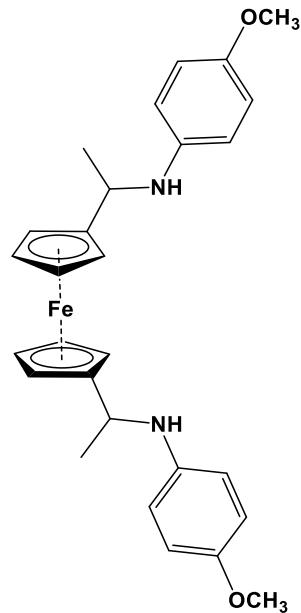
1,1'-бис(4-метилфениламиноэтил-1)ферроцен (**22**)

Способ 1

В колбу было помещено 80 мг (0,178 ммоль) 1,1'-бис(4-метилфениламиноэтил-1)ферроцена, 227 г (1,068 ммоль) $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ и 1 мл дихлорметана. Реакционную смесь перемешивали без нагревания в течение 4 суток. По окончании реакции растворитель упарили и остаток обработали насыщенным раствором Na_2CO_3 , а затем проэкстрагировали двумя порциями гексана по 3 мл. Органический слой отделили и промыли два раза 3 мл воды, после чего высушили над прокаленным сульфатом натрия. Растворитель упарили и получили маслообразное вещество оранжевого цвета, масса 79 мг, выход 97%.

Способ 2 [106]

В колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, входом и выходом аргона, поместили 100 мг (0,223 ммоль) 1,1'-бис(4-метилфениламиноэтил-1)ферроцена, 27 мг хлорида алюминия, 2,5 мл абсолютного ТГФ и перемешивали в течение 30 минут. К реакционной смеси прибавили 17 мг алюмогидрида лития и кипятили в течение 1 часа, в момент прибавления



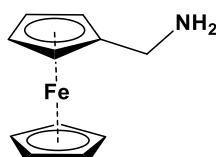
алюмогидрида лития наблюдалось резкое закипание реакционной смеси и быстрое изменение окраски с красно-фиолетовой на желто-коричневую. Растворитель отогнали, прибавили 30 мл дихлорметана и перемешивали 30 минут, после чего профильтровали в вакууме. Фильтрат упарили и очищали колоночной хроматографией на SiO_2 (размер зерна 40/100), элюент – смесь этилацетата и гексана (соотношение 1:3 по объему). После отгонки растворителя получили 40 г (выход 40%) оранжевого масла.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.48 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, CH-CH_3), 2.25 (с, 6H, Ar- CH_3), 4.13 – 4.26 (набор м, 8H, C_5H_4), 4.295, 4.311 (оба кв, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, CH-CH_3), 6.554, 6.560 (оба д, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, $\text{CH}^{2,6}$), 6.99 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, $\text{CH}^{3,5}$).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.37 (Ar- CH_3), 21.12, 21.26 (CH-CH_3), 47.52, 47.56 (CH-CH_3), 66.59, 66.88, 67.17, 68.40 ($\text{CH}^{2,5'}$), 67.94, 68.20 ($\text{CH}^{3,4'}$), 93.97, 94.02 (C^1), 113.52, 113.61 ($\text{CH}^{2,6}$), 126.51, 126.54 (C^4), 129.80, 129.82 ($\text{CH}^{3,5}$), 145.13, 145.16 (C^1).

Найдено: C, 74,84; H 6.79; N 6.42. Рассчитано $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{FeN}_2$: C, 74.33; H, 7.13; N, 6.19

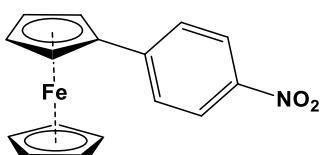
Аминометилферроцен (23) [123]



К 1.06 г (5 ммоль) нитрила ферроценкарбоновой кислоты в 25 мл абс. эфира при перемешивании несколькими порциями добавили 0.38 г (10 ммоль) алюмогидрида лития и кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Смесь охладили в ледяной бане и при перемешивании по каплям последовательно добавили 0.4 мл воды, 0.4 мл 15% раствора NaOH и 0.12 мл воды. Раствор профильтровали через пористый стеклянный фильтр, осадок промыли эфиром. Фильтрат высушили над Na_2SO_4 и удалили растворитель на роторном испарителе. Остаток очистили флеш-хроматографией на короткой колонке. Смесью $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$ (20:1) элюировали первое пятно и отбросили; продукт элюировали, увеличивая концентрацию метанола в системе вплоть до чистого метанола. После удаления растворителя получили 0.86 г (80%) аминометилферроцена в виде оранжевых кристаллов.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.55 (с, 2H, CH_2), 4.11 (м, 2H, C_5H_4), 4.14 (с, 5H, C_5H_5), 4.16 (м, 2H, C_5H_4).

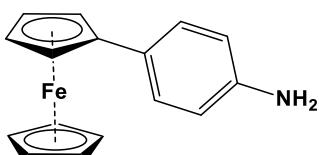
4-Нитрофенилферроцен [123]



Синтез провели так же, как в случае соединения 2, исходя из 15 г (0.109 моль) 4-нитроанилина в 40 мл воды и 65 мл конц. соляной, 8.63 г (0.125 ммоль) нитрита натрия в 25 мл воды, 20.44 г (0.11 ммоль) ферроцена, 10.0 г (74 ммоль) тригидрата ацетата натрия в 480 мл ледяной уксусной кислоты и 120 мл дихлорэтана. Хроматографировали смесью бензол – петролейный эфир (1 : 1). Получили 15.08 г (44%) 4-нитрофенилферроцена (3) в виде тёмно-фиолетовых кристаллов, т. пл. 170-172 °C.

¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 8.12 (м, 2H), 7.54 (м, 2H), 4.73 (м, 2H), 4.46 (м, 2H), 4.04 (с, 5H).

4-Ферроцениланилин (24) [123]



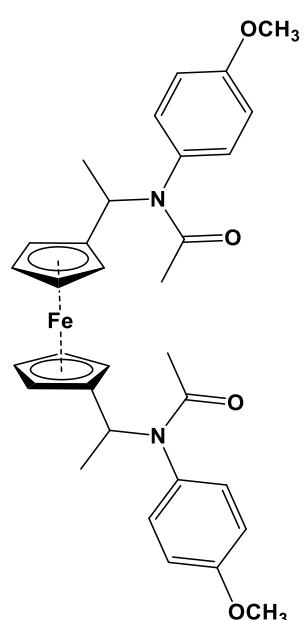
Смесь 1.5 г (4.88 ммоль) 4-нитрофенилферроцена, 45 мл этанола, 7.72 г (34.2 моль) дигидрата хлорида олова(II) и 18 мл 36 %-ной соляной кислоты кипятили при перемешивании в течение 3 ч. После охлаждения реакционную смесь вылили в раствор 12 г гидроксида натрия в 160 мл воды. Амин **24** экстрагировали двумя порциями эфира (80 и 40 мл). Органический слой отделили, промыли водой (3x80 мл), высушили MgSO₄ и профильтровали. Эфир удалили в вакууме, остаток растворили в CH₂Cl₂ и пропустили полученный раствор через слой силикагеля толщиной 4 см. После упаривания растворителя получили 1.19 г (88%) оранжевого порошка.

¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 3.61(ушир.с, 2H, NH₂), 4.04 (с, 5H, C₅H₅), 4.25, 4.55 (оба м, 2H, C₅H₄), 6.62-6.65, 7.29-7.31 (оба м, 2H, C₆H₄).

¹³С ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 65.76 (CH, C₅H₄), 68.16(CH, C₅H₄), 69.35(CH, C₅H₅), 86.51(C-ipso, C₅H₄), 115.13 (CH, C₆H₄), 127.09 (CH, C₆H₄), 128.90 (C, C-Fc), 144.51 (C, C-NH₂).

1,1'-бис(N-ацетил-N-(4-метоксифенил)аминоэтил-1)ферроцен (25)

В колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и септой, поместили 470 мг (1,04 ммоль) 1,1'-бис(4-метоксифениламиноэтил-1)ферроцена, 318 мкл (232 мг, 2,3 ммоль) свежеперегнанного триэтиламина и 5 мл свежеперегнанного дихлорметана. По каплям из шприцца при активном перемешивании было прибавлено 217 мкл (235 мг, 2,3 ммоль) уксусного ангидрида и перемешивали в течение 1,5 часов без нагревания. Протекание реакции контролировали при помощи



ТСХ (элюент – этилацетат:гексан = 1:3). По окончании перемешивания реакционную смесь перелили в делительную воронку и прибавили 5 мл дихлорметана, органический слой промывали двумя порциями 0,1 М соляной кислоты по 5 мл каждая, 5 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия и двумя порциями воды по 5 мл. Органический слой был высушен над Na_2SO_4 , после отгонки растворителя было получено 444 мг оранжевого масла. Выход 77%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.30, 1.34 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, CHCH_3), 3.60, 3.68, 3.91, 3.96, 4.08, 4.13, 4.32, 4.37 (м, 8H, C_5H_4), 3.75, 3.76 (с, 6H, OCH_3), 5.95 (кв, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, CHCH_3), 6.23, 6.60, 6.82, 6.92 (ущир с, 8H, C_6H_4).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 17.24, 17.33 (CHCH_3), 23.24 (COCH_3), 48.48, 48.50 (CHCH_3), 55.28 (OCH_3), 67.21, 67.46, 68.00, 68.46, 69.29, 69.34, 69.38, 69.55 (CH из C_5H_4), 89.19, 89.43 (C из C_5H_4), 113.72, 128.29, 131.09, 131.13 (CH из C_6H_4), 131.34, 131.40 ($\text{C}^i\text{-N}$), 158.88, 158.90 ($\text{C}^i\text{-O}$), 170.09, 170.15 (C=O).

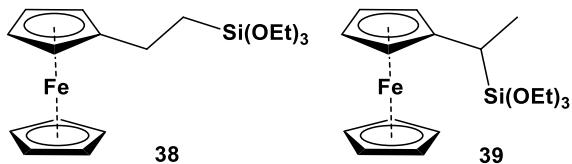
MS/ESI: $m/z = 569,2102$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ (рассчитано 569,2103).

4.3. Гидросилилирование алkenов и алкинов

Общая методика взаимодействия ферроценсодержащих алkenов и алкинов с HSi(OEt)_3 и HSiMe(OMe)_2

К ферроценсодержащему алкену или алкину (1 экв.) прибавляли HSi(OEt)_3 или HSiMe(OMe)_2 (1 экв.), катализатор Карстедта ($(\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$), раствор в ксиоле, 0.002 экв.) и перемешивали в инертной атмосфере в течение 4 ч. при 60°C. Растворитель и не вступивший в реакцию HSi(OEt)_3 или HSiMe(OMe)_2 отгоняли. Остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель 40/100) – производные ферроцина, не содержащие фрагмент $-\text{Si(OEt)}_3$ или $-\text{SiMe(OMe)}_2$, элюировали петролейным эфиром (40/70), после чего элюент меняли на диэтиловый эфир, собирали фракцию, идущую с фронтом растворителя.

$\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{Si(OEt)}_3$ (**38**) и $\text{FcCH}(\text{CH}_3)\text{Si(OEt)}_3$ (**39**)



По общей методике из 100 мг (0.472 ммоль) **26** и 87 мкл (0.472 ммоль) HSi(OEt)_3 , 10.8 мкл (0.00094 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 126 мг (71%) смеси изомеров **38** и **39** (соотношение до очистки от продукта **40** (FcCH_2CH_3) ($\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 1.18$,

2.35 м.д.) **38 : 39 : 40** – 6.1 : 1 : 1.2, после очистки **38 : 39** – 6.1 : 1). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

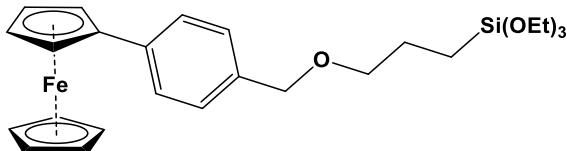
38: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.93 (м, 2H, CH_2Si), 1.26 (т, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 2.43 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.85 (кв, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.04, 4.08 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 4.10 (с, 5H, Cp).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 11.73 (CH_2Si), 18.32 (OCH_2CH_3), 22.46 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 58.39 (OCH_2CH_3), 66.99, 67.46 (C_5H_4), 68.37 (Cp), 91.89 (C_5H_4 -ipso).

39: (приведены неперекрывающиеся сигналы): ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.15 (т, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 1.40 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, CH_3CH), 1.97 (кв, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, CH_3CH), 3.70 (кв, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.12 (с, 5H, Cp).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.12 (OCH_2CH_3), 18.24 (CH_3CH), 18.28 (CH_3CH), 58.68 (OCH_2CH_3), 65.91, 66.30, 66.68, 68.06 (CH в C_5H_4), 66.94 (Cp).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 376.1152 [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{FeO}_3\text{Si}^+$ 376.1152.



По общей методике из 100 мг (0.301 ммоль) **29** и 56 мкл (0.301 ммоль) $\text{HSi}(\text{OEt})_3$, 6.7 мкл (0.0006 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 108 мг (72%) **41**, при этом **29**, **42** и **43** элюировали толуолом. Конечный продукт **41** – масло оранжевого цвета.

41: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.69 (м, 2H, CH_2Si), 1.23 (т, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 1.77 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.48 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, OCH_2CH_2), 3.83 (кв, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.04 (с, 5H, Cp), 4.30, 4.63 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 4.48 (с, 2H, ArCH_2O), 7.26, 7.45 (оба м, 2H, AA 'BB', C_6H_4).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 6.48 (CH_2Si), 18.23 (OCH_2CH_3), 22.96 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 58.30 (OCH_2CH_3), 66.40, 68.79 (C_5H_4), 69.50 (Cp), 72.58, 72.61 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, ArCH_2O), 85.19 (C_5H_4 -ipso), 125.98, 127.70 (CH в Ar), 136.10, 138.39 (C в Ar).

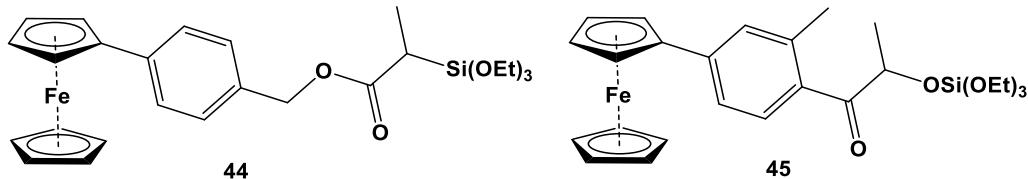
Масс-спектр (ESI): найдено m/z 496.1727 [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{FeO}_4\text{Si}^+$ 496.1727.

42: ($\text{Fc}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$ (*trans*)) (приведены неперекрывающиеся сигналы в смеси до очистки): ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.59 (дд, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$, CH_3), 4.67 (с, 2H, OCH_2), 4.91 (д кв., $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, 12.6, $=\text{CHCH}_3$), 6.35 (д кв., $^3J_{\text{HH}} = 12.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$, $\text{CH}_2\text{OCH}=$).

43: ($\text{Fc}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$ (*cis*)) (приведены неперекрывающиеся сигналы в смеси до очистки): ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.65 (дд, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$, CH_3), 4.46 (д

кв., 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8, 6.2$, =CHCH₃), 4.77 (с, 2H, OCH₂), 6.07 (д кв., 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$, CH₂OCH=).

FcC₆H₄CH₂OC(O)CH(CH₃)Si(OEt)₃ (**44**) и (4-Fc)(2-CH₃)C₆H₃(CO)CH(CH₃)OSi(OEt)₃ (**45**)



1) По общей методике из 100 мг (0.289 ммоль) **30** и 53 мкл (0.289 ммоль) HSi(OEt)₃, 6.6 мкл (0.00058 ммоль) раствора Pt₂[(Me₂SiCH=CH₂)₂O]₃, получили смесь продуктов, в которой доля **44** – 31%, **45** – 6%, **46** – 63%. Смесь дополнительно не очищали. Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

44: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.24 (CHCH₃ (перекрываетя с OCH₂CH₃), определен по кросс-пику в спектре COSY), 1.26 (т, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH₂CH₃), 1.50 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, CHCH₃), 3.90 (кв, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH₂CH₃), 4.04 (с, 5H, Cp), 4.32, 4.64 (оба м, 2H, C₅H₄), 4.88 (с, 2H, ArCH₂O), 7.32, 7.46 (оба м, 2H, AA'BB', C₆H₄).

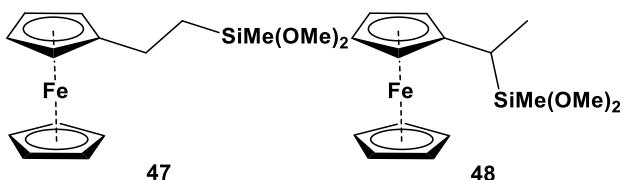
45: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.17 (т, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH₂CH₃), 1.53 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, CHCH₃), 2.36 (с, 3H, ArCH₃), 3.84 (кв, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH₂CH₃), 3.99 (кв, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, CHCH₃), 4.03 (с, 5H, Cp), 4.28, 4.59 (оба м, 2H, C₅H₄), 7.08 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, Ar), 7.27 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$, Ar), 7.38 (д, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$, Ar).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 510.1515 [M]⁺; вычислено для C₂₆H₃₄FeO₅Si⁺ 510.1520.

46: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.18 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, (CO)CH₂CH₃), 2.40 (кв, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, (CO)CH₂CH₃), 4.04 (с, 5H, Cp), 4.32, 4.64 (оба м, 2H, C₅H₄), 5.09 (с, 2H, ArCH₂O), 7.28, 7.47 (оба м, 2H, AA'BB', C₆H₄).

2) По общей методике, но при 80°C, из 100 мг (0.289 ммоль) **30** и 53 мкл (0.289 ммоль) HSi(OEt)₃, 6.6 мкл (0.00058 ммоль) раствора Pt₂[(Me₂SiCH=CH₂)₂O]₃, получили смесь продуктов, в которой доля **44** – 5%, **45** – 56%, **46** – 39%. Смесь дополнительно не очищали.

FcCH₂CH₂SiMe(OMe)₂ (**47**) и FcCH(CH₃)SiMe(OMe)₂ (**48**)



По общей методике из 100 мг (0.472 ммоль) **26** и 58 мкл (0.472 ммоль) HSiMe(OMe)₂, 10.8 мкл (0.00094 ммоль) раствора Pt₂[(Me₂SiCH=CH₂)₂O]₃ получили 58 мг

(39%) смеси **47** и **48** (соотношение до очистки **47** : **48** : **40** – 5.8 : 1 : 1, после очистки **47** : **48** = 5.3 : 1). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

47: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.13 (с, 3H, SiCH_3), 0.92 (м, 2H, CH_2Si), 2.40 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.54 (с, 6H, OCH_3), 4.04, 4.08 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 4.10 (с, 5H, Cp).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): - 5.84 (SiCH_3), 14.45 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 22.37 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 50.17 (OCH_3), 66.98, 67.45 (CH в C_5H_4), 68.34 (C_5H_5), 91.70 (C в C_5H_4).

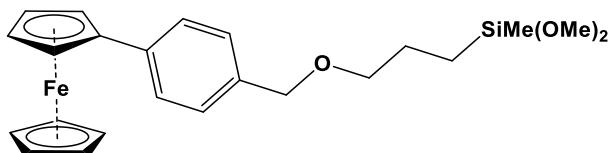
Масс-спектр (APPI): найдено m/z 318.0733 [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{FeO}_2\text{Si}^+$ 318.0733.

48 (приведены неперекрывающиеся сигналы): ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): - 0.05 (с, 3H, SiCH_3), 1.38 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, CH_3CH), 1.93 (кв, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, CH_3CH), 3.42, 3.46 (оба с, 3H, OCH_3), 4.12 (с, 5H, Cp).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): - 8.29 (SiCH_3), 13.72 (CHCH_3), 20.13 (CHCH_3), 50.48, 50.58 (OCH_3), 65.39, 66.40, 66.68, 67.74 (CH в C_5H_4), 68.20 (C_5H_5), 92.42 (C в C_5H_4).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 318.0733 [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{FeO}_2\text{Si}^+$ 318.0733.

$\text{FcC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ (**49**)



По общей методике из 100 мг (0.301 ммоль) **29** и 37 мкл (0.301 ммоль) $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$, 6.7 мкл (0.0006 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 86 мг (65%) **49**, при этом **42** и **43** экстрагировали толуолом. Конечный продукт – масло оранжевого цвета.

49: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.13 (с, 3H, SiCH_3), 0.69 (м, 2H, CH_2Si), 1.72 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$); 3.48 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, OCH_2CH_2), 3.52 (с, 6H, OCH_3); 4.04 (с, 5H, Cp), 4.31, 4.64 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 4.48 (с, 2H, ArCH_2O), 7.26, 7.46 (оба м, 2H, AA'BB', C_6H_4).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.86 ($\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$), 9.18 (CH_2Si), 22.96 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 50.18 (OCH_3), 66.44, 68.82 (CH в C_5H_4), 69.54 (Cp), 72.68, 72.72 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, ArCH_2O), 85.20 (C в C_5H_4), 126.05, 127.75 (CH в Ar), 136.12, 138.46 (C в Ar).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 438.1309 [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{FeO}_3\text{Si}^+$ 438.1308.

Взаимодействие $\text{FcC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (**30**) и $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$

По общей методике из 100 мг (0.289 ммоль) **30** и 36 мкл (0.289 ммоль) $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$, 6.6 мкл (0.00058 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили смесь продуктов, в которой доминировал продукт гидрирования **46**.

Взаимодействие $\text{FcC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (**27**) и $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ (или $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$)

По общей методике в реакцию вводили 100 мг (0.442 ммоль) **27** и 82 мкл (0.442 ммоль) $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ (или 55 мкл (0.442 ммоль) $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$), 10.1 мкл (0.00089 ммоль,

0.002 экв.) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$. Конечная реакционная смесь содержала только исходные вещества.

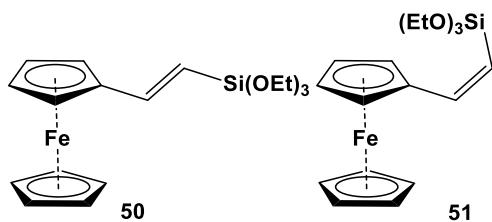
Взаимодействие $\text{FcCH}=\text{CHCH}_3$ (**28**) и HSi(OEt)_3 (или HSiMe(OMe)_2)

По общей методике в реакцию вводили 100 мг (0.442 ммоль) **6** и 82 мкл (0.442 ммоль) HSi(OEt)_3 (или 55 мкл (0.442 ммоль) HSiMe(OMe)_2), 10.1 мкл (0.00089 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$. Конечная реакционная смесь содержала только исходные вещества.

Взаимодействие $\text{Fc}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (**31**) и HSi(OEt)_3 (или HSiMe(OMe)_2)

По общей методике в реакцию вводили 100 мг (0.420 ммоль) **31** и 155 мкл (0.840 ммоль) HSi(OEt)_3 (или 104 мкл (0.840 ммоль) HSiMe(OMe)_2) (по 1 экв. на каждую $\text{CH}=\text{CH}_2$), 19.2 мкл (0.00168 ммоль, по 0.002 экв. на каждую $\text{CH}=\text{CH}_2$) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$. Конечная реакционная смесь – твердое вещество черного цвета, не растворимое в органических растворителях, предположительно, полимер неустановленного строения.

$\text{FcCH}=\text{CHSi(OEt)}_3$ (*транс*-) (**50**) и $\text{FcCH}=\text{CHSi(OEt)}_3$ (*цис*-) (**51**)



По общей методике из 100 мг (0.476 ммоль) **32** и 88 мкл (0.476 ммоль) HSi(OEt)_3 , 10.9 мкл (0.00095 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 150 мг (84%) смеси изомеров **50** и **51** (соотношение до очистки – 3.6 : 1, после очистки – 3.2 : 1). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

50: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 1.27 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3 , 3.87 (кв, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.096 (с, Cp), 4.27, 4.43 (оба вирт. т, C_5H_4), 5.71, 7.00 (оба д, $^3J_{\text{HH}} = 19.1$, $\text{CH}=\text{CH}$).

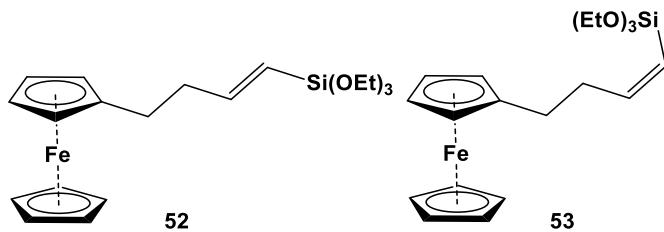
^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 18.30 (OCH_2CH_3), 58.45 (OCH_2CH_3), 67.28, 69.45 (CH в C_5H_4), 69.32 (C_5H_5), 83.31 (C в C_5H_4), 114.13 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 148.53 ($\text{CH}=\text{CHSi}$).

51: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 1.27 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 3.89 (кв, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.102 (с, Cp), 4.20, 4.51 (оба вирт. т, C_5H_4), 5.76, 6.15 (оба д, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$, $\text{CH}=\text{CH}$).

^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 18.22 (OCH_2CH_3), 58.65 (OCH_2CH_3), 67.12, 68.31 (CH в C_5H_4), 69.45 (C_5H_5), 85.63 (C в C_5H_4), 127.07 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 139.61 ($\text{CH}=\text{CHSi}$).

Масс-спектр (ESI): найдено m/z 374.0995 $[\text{M}]^+$; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{FeO}_3\text{Si}^+$ 374.0995.

$\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHSi(OEt)}_3$ (*транс*-) (**52**) и $\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSi(OEt)}_3$ (*цис*-) (**53**)



По общей методике из 100 мг (0.420 ммоль) **33** и 78 мкл (0.420 ммоль) HSi(OEt)_3 , 9.6 мкл (0.00084 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 142 мг (82%) смеси изомеров **52** и **53** (соотношение до очистки – 2.7: 1, после очистки – 3.4 : 1). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

52: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma\text{ц}$): 1.24 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 2.39, 2.46 (оба м, 2H, CH_2CH_2), 3.83 (кв, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.04, 4.06 (оба м, 2H, C_5H_4), 4.10 (5H, Cp), 5.45 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 18.8$, $^4J_{\text{HCH}_2} = 1.5$, $\text{CH}=\text{CH-Si(OEt)}_3$), 6.47 (дт, $^3J_{\text{HH}} = 18.8$, $^3J_{\text{HCH}_2} = 5.9$, $\text{CH}=\text{CH-Si(OEt)}_3$).

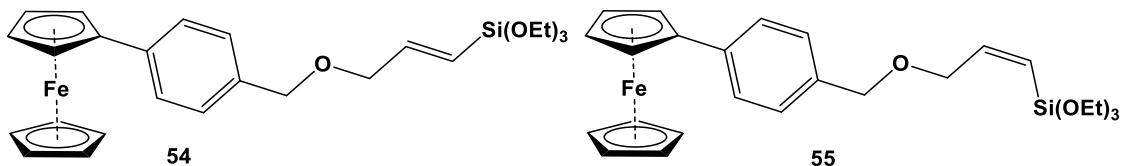
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 18.24 (OCH_2CH_3), 28.36 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=$), 37.94 ($\text{CH}_2\text{CH}=$), 58.44 (OCH_2CH_3), 67.09, 67.98 (CH в C_5H_4), 68.44 (Cp), 88.47 (C в C_5H_4), 119.19 (=CHSi), 153.16 ($\text{CH}_2\text{CH}=$).

53: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma\text{ц}$): 1.26 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 2.39, 2.46 (оба м, 2H, CH_2CH_2), 3.86 (кв, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.04, 4.06 (оба м, 2H, C_5H_4), 4.11 (5H, Cp), 5.66 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$, $^4J_{\text{HCH}_2} = 0.9$, $\text{CH}=\text{CH-Si(OEt)}_3$), 5.76 (дт, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$, $^3J_{\text{HCH}_2} = 1.5$, $\text{CH}=\text{CH-Si(OEt)}_3$).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 18.09 (OCH_2CH_3), 28.92 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=$), 37.19 ($\text{CH}_2\text{CH}=$), 59.13 (OCH_2CH_3), 66.95, 67.87 (CH в C_5H_4), 68.38 (Cp), 89.16 (C в C_5H_4), 129.32 (=CHSi), 143.34 ($\text{CH}_2\text{CH}=$).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 402.1309 [M^+]; вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{FeO}_3\text{Si}^+$ 402.1308.

$\text{FcC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHSi(OEt)}_3$ (*транс*-) (**54**) и $\text{FcC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHSi(OEt)}_3$ (*цис*-) (**55**)



По общей методике из 100 мг (0.420 ммоль) **34** и 78 мкл (0.420 ммоль) HSi(OEt)_3 , 6.9 мкл (0.00084 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 129 мг (86%) смеси изомеров **54** и **55** (соотношение до очистки – 1: 1.3, после очистки – 1 : 1.3), при этом **34** экстрагировали толуолом. Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

54: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma\text{ц}$): 1.24 (т, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 3.85 (кв, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.04 (с, 5H, Cp), 4.13 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$, $^4J_{\text{HCH}_2} = 1.8$,

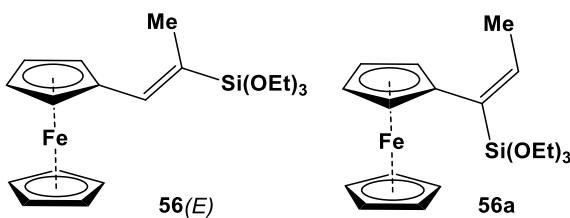
$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHSi}$), 4.31, 4.64 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 4.50 (с, 2H, ArCH_2O), 5.78 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 19.0$, $^4J_{\text{HCH}_2} = 1.8$, $=\text{CHSi}$), 6.52 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 19.0$, $^3J_{\text{HCH}_2} = 4.5$, $\text{CH}_2\text{CH} =$), 7.36-7.41 ($\text{AA}'\text{BB}'$ -система, 4H, C_6H_4).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 18.22 (OCH_2CH_3), 58.51 (OCH_2CH_3), 66.45, 68.86 (CH в C_5H_4), 69.54 (Cp), 72.19, 72.27 (CH_2OCH_2), 85.10 (C в C_5H_4), 120.20 ($=\text{CHSi}$), 126.07, 127.84 (CH в Ar), 135.63, 138.68 (C в Ar), 140.38 ($=\text{CHCH}_2$).

55: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 1.23 (т, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 3.85 (кв, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.03 (с, 5H, Cp), 4.16 (т, 2H, $^3J_{\text{HCH}_2} = 4J_{\text{HCH}_2} = 1.7$, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHSi}$), 4.30, 4.64 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 4.52 (с, 2H, ArCH_2O), 5.81 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$, $^4J_{\text{HCH}_2} = 1.6$, $=\text{CHSi}$), 6.07 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$, $^3J_{\text{HCH}_2} = 1.8$, $\text{CH}_2\text{CH} =$), 7.38, 7.45 (оба м, 2H, $\text{AA}'\text{BB}'$, C_6H_4). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 18.19 (OCH_2CH_3), 58.56 (OCH_2CH_3), 66.42, 68.82 (CH в C_5H_4), 69.53 (Cp), 72.19, 72.73 (CH_2OCH_2), 85.20 (C в C_5H_4), 125.96, 127.74 (CH в Ar), 129.51 ($=\text{CHSi}$), 136.04, 138.39 (C в Ar), 148.70 ($=\text{CHCH}_2$).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 494.1572 [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{FeO}_4\text{Si}^+$ 494.1570.

$\text{FcCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**56(E)**) и $\text{Fc}(\text{Si}(\text{OEt})_3)\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$ (**56a**)

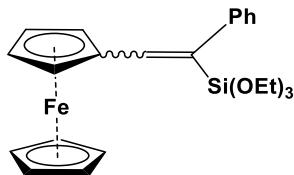


По общей методике из 100 мг (0.446 ммоль) **35** и 78 мкл (0.446 ммоль) $\text{HSi}(\text{OEt})_3$, 10.2 мкл (0.00089 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 142 мг (82%) смеси изомеров **56(E)** и **56a** (соотношение до очистки – 4.9: 1, после очистки – 5.5 : 1). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

56(E): ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 1.27 (т, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 1.92 (д, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$, CH_3), 3.86 (кв, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.10 (с, 5H, Cp), 4.25, 4.43 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 6.76 (кв, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$, $\text{CH} =$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 16.35 ($=\text{CCH}_3$), 18.28 (OCH_2CH_3), 58.46 (OCH_2CH_3), 68.94, 70.00 (CH в C_5H_4), 69.09 (C_5H_5), 81.83 (C в C_5H_4), 126.03 ($=\text{CSi}$), 140.59 ($\text{CH} =$).

56a: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 1.24 (т, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 2.07 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, CH_3), 3.83 (кв, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, OCH_2CH_3), 4.11 (с, 5H, Cp), 4.20, 4.45 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 6.47 (кв, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $\text{CH} =$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 17.36 ($=\text{CCH}_3$), 18.18 (OCH_2CH_3), 58.46 (OCH_2CH_3), 67.66, 69.65 (CH в C_5H_4), 69.04 (C_5H_5), 69.31, 69.65 (CH в C_5H_4), 140.73 ($\text{CH} =$).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 388.1156 [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{FeO}_3\text{Si}^+$ 388.1152.

FcCH=C(Ph)Si(OEt)₃ (**57**(*E,Z*)) (смесь изомеров)

По общей методике из 100 мг (0.350 ммоль) **36** и 65 мкл (0.350 ммоль) HSi(OEt)₃, 8.0 мкл (0.0007 ммоль) раствора Pt₂[(Me₂SiCH=CH₂)₂O]₃ получили 143 мг (91%) смесь изомеров **57**(*E,Z*) (соотношение до очистки – 2.2: 1, после очистки – 2.2 : 1). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

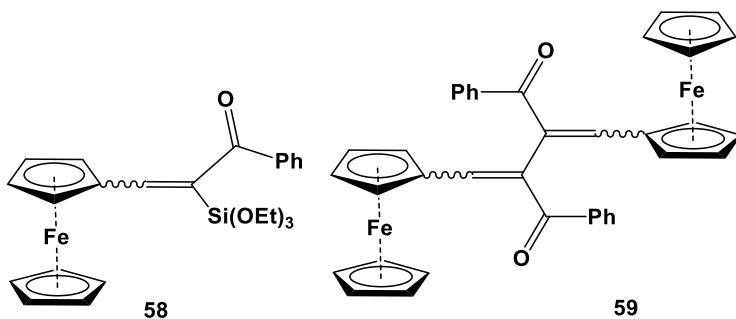
Основной изомер: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.21 (т, 9H, ³J_{HH} = 7.0, OCH₂CH₃), 3.83 (кв, 6H, ³J_{HH} = 7.0, OCH₂CH₃), 4.06 (с, 5H, Cp), 4.08, 4.11 (оба м, 2H, C₅H₄), 6.92 (с, 1H, CH=), 7.17-7.36 (набор м, 5H, Ph).

¹³C ЯМР (δ , м.д.): 18.18 (OCH₂CH₃), 58.67 (OCH₂CH₃), 69.21, 70.10 (CH в C₅H₄), 69.28 (C₅H₅), 80.52 (C в C₅H₄), 125.88 (CH^p), 128.24, 128.26 (CH^{o,m}), 132.52 (=CSi), 141.70 (CH=), 142.05(Cⁱ).

Минорный изомер: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.34 (т, 9H, ³J_{HH} = 7.0, OCH₂CH₃), 3.99 (кв, 6H, ³J_{HH} = 7.0, OCH₂CH₃), 4.14 (с, 5H, Cp), 7.17-7.36 (набор м, 6H, Ph, CH=).

¹³C ЯМР (δ , м.д.): 18.26 (OCH₂CH₃), 58.77 (OCH₂CH₃), 67.83, 69.64 (CH в C₅H₄), 69.30 (C₅H₅), 83.46 (C в C₅H₄), 126.77 (CH^p), 127.91, 128.67 (CH^{o,m}), 132.07 (=CSi), 139.41 (Cⁱ), 141.73 (CH=).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 450.1314 [M]⁺; вычислено для C₂₄H₃₀FeO₃Si⁺ 450.1308.

FcCH=C(C(O)Ph)Si(OEt)₃ (**58**) и [FcCH=C(C(O)Ph)]₂ (**59**)

По общей методике из 100 мг (0.318 ммоль) **37** и 59 мкл (0.318 ммоль) HSi(OEt)₃, 7.3 мкл (0.00064 ммоль) раствора Pt₂[(Me₂SiCH=CH₂)₂O]₃ получили смесь соединений **58** и **59** (соотношение – 4 : 1). Смесь дополнительно не очищали.

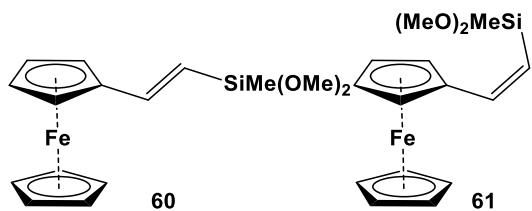
58: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.20 (т, 9H, ³J_{HH} = 7.0, OCH₂CH₃), 3.88 (кв, 6H, ³J_{HH} = 7.0, OCH₂CH₃), 4.10 (с, 5H, C₅H₅), 4.14 (м, 4H, C₅H₄), 7.05 (с, 1H, CH=), 7.40-7.70 (набор м, 3H, H^{m,p}), 8.01 (д, 2H, ³J_{HH} = 8.0, H^o).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 478.1260 [M]⁺; вычислено для C₂₅H₃₀FeO₄Si⁺ 478.1257.

59: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.19 (с, 10H, C_5H_5), 4.49, 4.61 (оба вирт. т, 4H, C_5H_4), 7.40-7.70 (набор м, 4H, $\text{CH}=\text{}$, $\text{H}^{m,p}$), 7.99 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, H^o).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 630.0940 $[\text{M}]^+$; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{O}_2^+$ 630.0941.

$\text{FcCH}=\text{CHSiMe}(\text{OMe})_2$ (*транс*) (**60**) и $\text{FcCH}=\text{CHSiMe}(\text{OMe})_2$ (*цис*) (**61**)



По общей методике из 100 мг (0.476 ммоль) **32** и 59 мкл (0.476 ммоль) $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$, 10.9 мкл (0.00095 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 120 мг (80%) смеси изомеров **60** и **61** (соотношение до очистки – 1.8 : 1, после очистки – 1.1 : 1). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

60: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.24 (с, 3H, SiCH_3), 3.57 (с, 6H, OCH_3), 4.10 (5H, с, Cp), 4.27, 4.42 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 5.81, 6.91 (оба д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 19.2$, $\text{CH}=\text{CH}$).

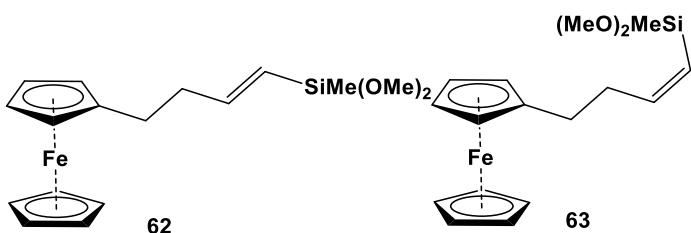
^{13}C ЯМР (δ , м.д.): - 5.02 (SiCH_3), 50.26 (OCH_3), 67.19, 69.39 (CH в C_5H_4), 69.33 (C_5H_5), 83.37 (C в C_5H_4), 117.73 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 147.20 ($\text{CH}=\text{CHSi}$).

61: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.34 (с, 3H, SiCH_3), 3.57 (с, 6H, OCH_3), 4.08 (с, 5H, Cp), 4.22, 4.47 (оба вирт. т, 2H, C_5H_4), 5.69, 6.16 (оба д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$, $\text{CH}=\text{CH}$).

^{13}C ЯМР (δ , м.д.): - 4.49 (SiCH_3), 50.38 (OCH_3), 66.89, 68.34 (CH в C_5H_4), 69.39 (C_5H_5), 85.37 (C из C_5H_4), 126.05 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 142.17 ($\text{CH}=\text{CHSi}$).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 316.0580 $[\text{M}]^+$; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{FeO}_2\text{Si}^+$ 316.0577.

$\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHSiMe}(\text{OMe})_2$ (*транс*) (**62**) и $\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSiMe}(\text{OMe})_2$ (*цис*) (**63**)



По общей методике из 100 мг (0.420 ммоль) **33** и 78 мкл (0.420 ммоль) $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$, 9.6 мкл (0.00084 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 69 мг (48%) смеси изомеров **62** и **63** (соотношение до очистки – 2.5: 1, после очистки – 2.3 : 1). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

62: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.19 (с, 3H, SiCH_3), 2.39, 2.46 (оба м, 2H, CH_2CH_2), 3.52 (с, 6H, OCH_3), 4.04, 4.06 (оба м, 2H, C_5H_4), 4.10 (с, 5H, C_5H_5), 5.55 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 19.0$, $^4J_{\text{HCH}_2} = 1.6$, $=\text{CHSi}$), 6.37 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 19.0$, $^3J_{\text{HCH}_2} = 6.0$, $\text{CH}=\text{CHSi}$).

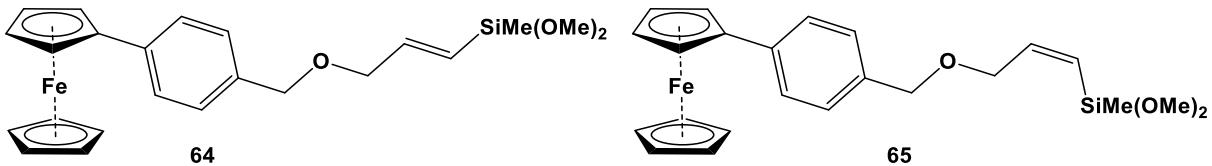
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): - 5.35 (SiCH_3), 28.44 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=$), 37.91 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=$), 50.25 (OCH_3), 67.08, 67.97 (CH в C_5H_4), 68.42 (C_5H_5), 88.44 (C в C_5H_4), 122.69 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 151.77 ($\text{CH}=\text{CHSi}$).

63: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 0.23 (c, 3H, SiCH_3), 2.39, 2.46 (оба м, 2H, CH_2CH_2), 3.54 (c, 6H, OCH_3), 4.04, 4.06 (оба м, 2H, C_5H_4), 4.11 (c, 5H, C_5H_5), 5.58 (м, 1H, $=\text{CHSi}$), 5.75 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$, $^3J_{\text{HCH}_2} = 1.4$, $\text{CH}=\text{CHSi}$).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): - 5.57 (SiCH_3), 28.88 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=$), 36.60 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=$), 50.31 (OCH_3), 66.98, 67.85 (CH в C_5H_4), 68.42 (C_5H_5), 88.97 (C в C_5H_4), 127.97 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 146.29 ($\text{CH}=\text{CHSi}$).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 344.0895 [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{FeO}_2\text{Si}^+$ 344.0890.

$\text{FcC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHSiMe}(\text{OMe})_2$ (*транс*-) (**64**) и $\text{FcC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHSiMe}(\text{OMe})_2$ (*цис*-) (**65**)



По общей методике из 100 мг (0.420 ммоль) **34** и 37 мкл (0.420 ммоль) $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$, 6.9 мкл (0.00084 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили 93 мг (70%) смеси изомеров **64** и **65** (соотношение до очистки – 1.2: 1, после очистки – 1.1 : 1), однако, **34** экстрагировали толуолом. Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

64: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 0.21 (c, 3H, SiCH_3), 3.54 (c, 6H, OCH_3), 4.04 (c, 5H, C_5H_5), 4.13 (дд, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=$, $^3J_{\text{HCH}_2} = 4.6$, $^4J_{\text{HCH}_2} = 1.8$), 4.31, 4.63 (оба м, 2H, C_5H_4), 4.50 (c, 2H, ArCH_2O), 5.88 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 19.1$, $^4J_{\text{HCH}_2} = 1.8$, $=\text{CHSi}$), 6.41 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 19.1$, $^3J_{\text{HCH}_2} = 4.6$, $\text{CH}=\text{CHSi}$), 7.26-7.29, 7.44-7.47 (набор м, 2H, CH в Ar).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.34 (SiCH_3), 50.32 (OCH_3), 66.45, 68.85 (CH в C_5H_4), 69.54 (Cp), 72.13, 72.29, 72.34, 73.20 (CH_2OCH_2 (**64** и **65**)), 85.17 (C в C_5H_4), 123.74 ($=\text{CHSi}$), 126.08, 127.85 (CH в Ar), 135.60, 138.70 (C в Ar), 143.34 ($=\text{CHCH}_2$).

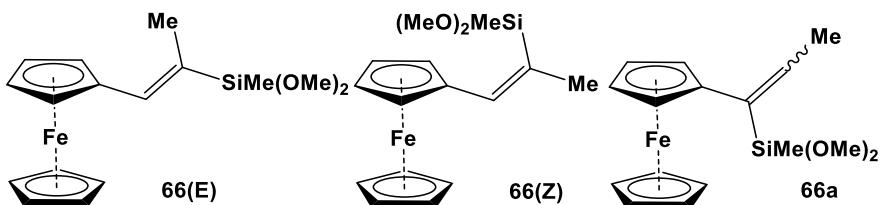
65: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\Gamma_{\text{Ц}}$): 0.24 (c, 3H, SiCH_3), 3.54 (c, 6H, OCH_3), 4.03 (c, 5H, C_5H_5), 4.16 (т, 2H, $^3J_{\text{HCH}_2} = 4J_{\text{HCH}_2} = 1.5$, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHSi}$), 4.31, 4.63 (оба м, 2H, C_5H_4), 4.51 (c, 2H, ArCH_2O), 5.71 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$, $^4J_{\text{HCH}_2} = 1.4$, $=\text{CHSi}$), 6.01 (дт, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$, $^3J_{\text{HCH}_2} = 1.4$, $\text{CH}=\text{CHSi}$), 7.26-7.29, 7.44-7.47 (набор м, 2H, CH в Ar).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.21 (SiCH_3), 50.39 (OCH_3), 66.43, 68.83 (CH в C_5H_4), 69.54 (Cp), 72.13, 72.29, 72.34, 73.20 (CH_2OCH_2 (**64** и **65**)), 85.09 (C в C_5H_4), 128.73 ($=\text{CHSi}$), 126.00, 127.76 (CH в Ar), 135.92, 138.46 (C в Ar), 147.32 ($=\text{CHCH}_2$).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 436.1155 [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{FeO}_3\text{Si}^+$ 436.1152.

FcCH=C(CH₃)SiMe(OMe)₂ (**66(E)**, **66(Z)**) (смесь изомеров) и Fc(SiMe(OMe)₂)C=CH(CH₃)

(**66a**)



По общей методике из 100 мг (0.446 ммоль) **35** и 55 мкл (0.446 ммоль) HSiMe(OMe)₂, 10.2 мкл (0.00089 ммоль) раствора Pt₂[(Me₂SiCH=CH₂)₂O]₃ получили 60 мг (41%) смеси изомеров **66(E)**, **66(Z)** и **66a** (соотношение до очистки – 8.0 : 1.0 : 1.0, после очистки – 8.1 : 1.0 : 1.0). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

66(E): ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.232 (с, 3H, SiCH₃), 1.91 (д, 3H, ⁴J_{HH} = 1.7, CH₃), 3.57 (с, 6H, OCH₃), 4.10 (с, 5H, C₅H₅), 4.25, 4.43 (оба вирт. т, 2H, C₅H₄), 6.65 (кв, 1H, ⁴J_{HH} = 1.7, CH=).

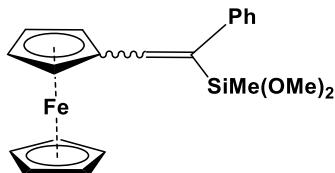
¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): -6.13 (SiCH₃), 15.91 (=CCH₃), 50.32 (OCH₃), 68.88, 69.91 (CH в C₅H₄), 69.09 (C₅H₅), 81.82 (C в C₅H₄), 129.19 (=CCH₃), 139.09 (CH=).

66(Z): ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.228 (с, 3H, SiCH₃ (**66(Z)** или **66a**), 1.89 (д, 3H, ⁴J_{HH} = 1.7, =CCH₃), 3.54 (с, 6H, OCH₃ (**66(Z)** или **66a**), 4.10 (с, 5H, C₅H₅ (**66(Z)** или **66a**), 4.22, 4.35 (оба вирт. т, 2H, C₅H₄), 6.60 (кв, 1H, ⁴J_{HH} = 1.7, CH=).

66a: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.25 (с, 3H, SiCH₃ (**66a** или **66(Z)**), 2.08 (д, 3H, ³J_{HH} = 7.0, =CCH₃), 3.57 (с, 6H, OCH₃ (**66a** или **66(Z)**)), 4.11 (с, 5H, C₅H₅ (**66a** или **66(Z)**)), 4.20, 4.41 (оба вирт. т, 2H, C₅H₄), 6.36 (кв, 1H, ³J_{HH} = 7.0, CH=).

Масс-спектр (APPI): найдено m/z 330.0736 [M]⁺; вычислено для C₁₆H₂₂FeO₂Si⁺ 330.0733.

FcCH=C(Ph)SiMe(OMe)₂ (**67(E,Z)**)



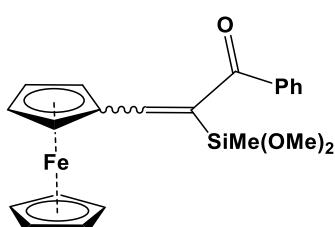
По общей методике из 100 мг (0.350 ммоль) **36** и 43 мкл (0.350 ммоль) HSiMe(OMe)₂, 8.0 мкл (0.0007 ммоль) раствора Pt₂[(Me₂SiCH=CH₂)₂O]₃ получили 103 мг (75%) смеси изомеров **67(E,Z)** (соотношение до очистки – 2.0 : 1, после очистки – 2.0 : 1). Конечная смесь – масло оранжевого цвета.

Основной изомер: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.17 (с, 3H, SiCH₃), 3.57 (с, 6H, OCH₃), 3.79, 4.08 (оба вирт. т, 4H, C₅H₄), 4.06 (с, 5H, Cp), 6.82 (с, 1H, CH=), 7.11-7.38 (набор м, 5H, Ph).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): - 5.79 (SiCH_3), 50.41 (OCH_3), 69.20, 69.98 (CH в C_5H_4), 69.25 (C_5H_5), 80.40 (C в C_5H_4), 125.89 (CH^p), 127.88, 128.44 ($\text{CH}^{o,m}$), 135.47 (=CSi), 140.20 ($\text{CH}=$), 141.93 (C^i).

Минорный изомер: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.49 (с, 3H, SiCH_3), 3.64 (с, 6H, OCH_3), 4.04, 4.13 (оба вирт. т, 4H, C_5H_4), 4.10 (с, 5H, Cp), 7.11-7.38 (набор м, 6H, Ph, $\text{CH}=$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): - 4.20 (SiCH_3), 50.33 (OCH_3), 67.92, 69.38 (CH в C_5H_4), 69.22 (C_5H_5), 83.47 (C в C_5H_4), 126.75 (CH^p), 127.88, 128.58 ($\text{CH}^{o,m}$), 134.24 (=CSi), 139.39 ($\text{CH}=$), 141.40 (C^i).

Масс-спектр (APPI): найдено $m/z = 392.0893$ [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{FeO}_2\text{Si}^+$ 392.0890.



По общей методике из 100 мг (0.318 ммоль) **37** и 39 мкл (0.318 ммоль) $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$, 7.3 мкл (0.00064 ммоль) раствора $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ получили смесь изомеров **68** и **59** (соотношение – 2.6 : 1). Смесь дополнительно не очищали.

68: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): = 0.27 (с, 3H, SiCH_3), 3.57 (с, 6H, OCH_3), 4.10 (с, 5H, C_5H_5), 4.13, 4.14 (оба м, 2H, C_5H_4), 6.97 (с, 1H, $\text{CH}=$), 7.40-7.70 (набор м, 3H, $\text{H}^{m,p}$), 7.99 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, H^o).

Масс-спектр (APPI): найдено $m/z = 420.0838$ [M] $^+$; вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{FeO}_3\text{Si}^+$ 420.0839.

4.4. Получение аэрогелей

Методика сушики №1

В реактор высокого давления, снабженный тefлоновой вставкой, перфорированный тefлоновой вставкой и магнитной мешалкой (*Рис. 13*), помещали гель и нагнетали давление CO_2 100 бар при комнатной температуре с помощью насоса высокого давления. Через 20 минут открывали кран для сброса давления и экстрагировали образец жидким диоксидом углерода при комнатной температуре в течение 4 часов, поддерживая давление в реакторе равным 100 бар (скорость потока 1 мл/мин). Реактор нагревали до 45°C , поместив его в глицериновую баню и экстрагировали образцы сверхкритическим диоксидом углерода в течение 2,5 часов. Реактор охлаждали до комнатной температуры и в течение 3 часов проводили дегазацию, после чего реактор вскрывали и извлекали образцы аэрогеля.

Методика сушки №2

В реактор высокого давления, снабженный тефлоновой вставкой, перфорированный тефлоновой вставкой и магнитной мешалкой (*Рис. 13*), помещали гель и нагнетали давление CO_2 150 бар при комнатной температуре с помощью насоса высокого давления. Реактор нагревали до 45°C, поместив его в глицериновую баню и экстрагировали образцы сверхкритическим диоксидом углерода в течение 4 часов. Одновременно с началом нагрева открывали выходной кран для сброса избыточного давления. После достижения заданной температуры поддерживали давление 150 бар и скорость потока 2 мл/мин. Реактор охлаждали до комнатной температуры и в течение 3 часов проводили дегазацию, после чего реактор вскрывали и извлекали образцы аэрогеля.

Получение аэрогелей в ацетонитриле на основе 1 и 2

В пробирку помещали 0,19 г (1,52 моль) **1**, 4 мл ацетонитрила и 25,3 мкл 1М раствора соляной кислоты, тщательно перемешивали, предварительно закрыв пробирку. К полученному раствору прибавляли 0,25 г 37% водного раствора **2** и тщательно перемешивали в течение 1 минуты. При стоянии через 15 минут происходило образование геля. Реакционную смесь оставляли на трое суток для окончания формирования структуры полимера, затем извлекали из формы и помещали в ацетон. Промывку ацетоном проводили при комнатной температуре в течение 7 дней, ежедневно меняя растворитель на свежий. Гели были высушены в сверхкритическом CO_2 по общей методике №1.

Получение аэрогелей в ацетонитриле на основе 1, 2 и 3

В пробирку помещали 0,17 г (1,368 ммоль) **1**, 2,5 мл ацетонитрила и 25,3 мкл 1М раствора соляной кислоты, тщательно перемешивали. Отдельно готовили раствор 0,028 г (0,152 ммоль) **3** в 1,5 мл ацетонитрила и прибавляли его к раствору **1**, полученному реакционную смесь тщательно перемешивали. К полученному раствору прибавляли 0,25 г 37% водного раствора **2** и тщательно перемешивали в течение 1 минуты. При стоянии через 20 – 35 минут происходило образование геля. Реакционную смесь оставляли на трое суток для окончания формирования структуры полимера, затем извлекали из формы и помещали в ацетон. Промывку ацетоном проводили при комнатной температуре в течение 7 дней, ежедневно меняя растворитель на свежий. Гели были высушены в сверхкритическом CO_2 по общей методике №1.

Общая методика получения аэрогелей в этаноле на основе 1, 2 и 6

В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали рассчитанное количество **6**, 37% водного раствора **2** и 4 мл этанола. После полного растворения **6** прибавляли 315 мкл 1М раствора

соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 3 часов, после чего остужали, прибавляли необходимое количество **1**, перемешивали в течение 5 минут и переливали в форму для гелеобразования. Реакционную смесь выдерживали при 65°C до гелеобразования и 7 дней при комнатной температуре, затем извлекали из формы и помещали в ацетон. Промывку ацетоном проводили при комнатной температуре в течение 7 дней, ежедневно меняя растворитель на свежий. Гели были высушены в сверхкритическом CO₂ по общей методике №1.

Аэрогель **1a**. Аэрогель по общей методике получали из 135 мг (1,092 ммоль) **1**, 281 мг (3,45 ммоль) раствора **2** и 17 мг (0,058 ммоль) **6**.

Аэрогель **2a**. Аэрогель по общей методике получали из 121 мг (0,977 ммоль) **1**, 281 мг (3,45 ммоль) раствора **2** и 30 мг (0,173 ммоль) **6**.

*Общая методика получения аэрогелей в этаноле на основе **1**, **2** и **4***

В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали рассчитанное количество **1**, **4** и 3 мл этанола. После полного растворения **1** и **4** прибавляли 235 мкл 1M раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 3 часов, после чего остужали, прибавляли необходимое количество 37% водного раствора **2**, перемешивали в течение 5 минут и переливали в форму для гелеобразования. Реакционную смесь выдерживали при 65°C до гелеобразования и 7 дней при комнатной температуре, затем извлекали из формы и помещали в ацетон. Промывку ацетоном проводили при комнатной температуре в течение 7 дней, ежедневно меняя растворитель на свежий. Гели были высушены в сверхкритическом CO₂ по общей методике №1.

Аэрогель **1b**. Аэрогель по общей методике получали из 135 мг (1,092 ммоль) **1**, 277 мг (3,392 ммоль) раствора **2** и 12 мг (0,058 ммоль) **4**.

Аэрогель **2b**. Аэрогель по общей методике получали из 128 мг (1,035 ммоль) **1**, 272 мг (3,334 ммоль) раствора **2** и 25 мг (0,115 ммоль) **4**.

Аэрогель **3b**. Аэрогель по общей методике получали из 121 мг (0,977 ммоль) **1**, 267 мг (3,277 ммоль) раствора **2** и 37 мг (0,173 ммоль) **4**.

Получение аэрогелей на основе резорцина и формальдегида

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали 169 мг (1,533 ммоль) резорцина, 373 мг (4,599 ммоль) 37% раствора формальдегида и 4 мл свежеперегнанного диоксана. После полного растворения мономеров прибавляли 315 мкл 1M раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 15 минут, после чего переливали в форму для гелеобразования. Реакционную смесь выдерживали при 60°C до гелеобразования и 3 дня при комнатной

температуре, затем извлекали из формы и помещали в ацетон. Промывку ацетоном проводили при комнатной температуре в течение 7 дней, ежедневно меняя растворитель на свежий. Гели были высушены в сверхкритическом CO₂ по общей методике №2.

Общая методика получения аэрогелей в диоксане на основе 1, 2 и 4

В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали рассчитанное количество 1, 4 и 3 мл диоксана. После полного растворения 1 и 4 прибавляли 235 мкл 1M раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 3 часов, после чего остужали, прибавляли необходимое количество 37% водного раствора 2, перемешивали в течение 5 минут и переливали в форму для гелеобразования. Реакционную смесь выдерживали при 65°C до гелеобразования и 7 дней при комнатной температуре, затем извлекали из формы и помещали в ацетон. Промывку ацетоном проводили при комнатной температуре в течение 7 дней, ежедневно меняя растворитель на свежий. Гели были высушены в сверхкритическом CO₂ по общей методике №1.

Аэрогель 1c. Аэрогель по общей методике получали из 135 мг (1,092 ммоль) 1, 277 мг (3,392 ммоль) раствора 2 и 12 мг (0,058 ммоль) 4.

Аэрогель 2c. Аэрогель по общей методике получали из 128 мг (1,035 ммоль) 1, 272 мг (3,334 ммоль) раствора 2 и 25 мг (0,115 ммоль) 4.

Аэрогель 3c. Аэрогель по общей методике получали из 121 мг (0,977 ммоль) 1, 267 мг (3,277 ммоль) раствора 2 и 37 мг (0,173 ммоль) 4.

Общая методика получения аэрогелей в диоксане на основе 7, 2, 4 или 9

В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали рассчитанное количество 4 или 9, 7 и 4 мл свежеперегнанного диоксана. После полного растворения мономеров прибавляли 315 мкл 1M раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 15 минут, после чего остужали, прибавляли необходимое количество 37% водного раствора 2, перемешивали в течение 5 минут и переливали в форму для гелеобразования. Реакционную смесь выдерживали при 60°C до гелеобразования и 7 дней при комнатной температуре, затем извлекали из формы и помещали в ацетон. Промывку ацетоном проводили при комнатной температуре в течение 7 дней, ежедневно меняя растворитель на свежий. Гели были высушены в сверхкритическом CO₂ по общей методике №2.

Аэрогель 1d. Аэрогель по общей методике получали из 160 мг (1,456 ммоль) 7, 367 мг (4,522 ммоль) раствора 2 и 17 мг (0,077 ммоль) 4.

Аэрогель 2d. Аэрогель по общей методике получали из 152 мг (1,38 ммоль) 7, 361 мг (4,446 ммоль) раствора 2 и 33 мг (0,153 ммоль) 4.

Аэрогель **3d**. Аэрогель по общей методике получали из 143 мг (1,303 ммоль) **7**, 354 мг (4,369 ммоль) раствора **2** и 50 мг (0,23 ммоль) **4**.

Аэрогель **4d**. Аэрогель по общей методике получали из 135 мг (1,226 ммоль) **7**, 348 мг (4,292 ммоль) раствора **2** и 66 мг (0,307 ммоль) **4**.

Аэрогель **5d**. Аэрогель по общей методике получали из 127 мг (1,15 ммоль) **7**, 342 мг (4,216 ммоль) раствора **2** и 83 мг (0,383 ммоль) **4**.

Аэрогель **6d**. Аэрогель по общей методике получали из 118 мг (1,073 ммоль) **7**, 336 мг (4,139 ммоль) раствора **2** и 99 мг (0,46 ммоль) **4**.

Аэрогель **7d**. Аэрогель по общей методике получали из 110 мг (0,997 ммоль) **7**, 329 мг (4,062 ммоль) раствора **2** и 116 мг (0,537 ммоль) **4**.

Аэрогель **8d**. Аэрогель по общей методике получали из 101 мг (0,92 ммоль) **7**, 323 мг (3,986 ммоль) раствора **2** и 133 мг (0,613 ммоль) **4**.

Аэрогель **1e**. Аэрогель по общей методике получали из 160 мг (1,456 ммоль) **7**, 367 мг (4,522 ммоль) раствора **2** и 18 мг (0,077 ммоль) **9**.

Аэрогель **2e**. Аэрогель по общей методике получали из 152 мг (1,38 ммоль) **7**, 361 мг (4,446 ммоль) раствора **2** и 35 мг (0,153 ммоль) **9**.

Аэрогель **3e**. Аэрогель по общей методике получали из 143 мг (1,303 ммоль) **7**, 354 мг (4,369 ммоль) раствора **2** и 53 мг (0,23 ммоль) **9**.

Аэрогель **4e**. Аэрогель по общей методике получали из 135 мг (1,226 ммоль) **7**, 348 мг (4,292 ммоль) раствора **2** и 71 мг (0,307 ммоль) **9**.

Аэрогель **5e**. Аэрогель по общей методике получали из 127 мг (1,15 ммоль) **7**, 342 мг (4,216 ммоль) раствора **2** и 88 мг (0,383 ммоль) **9**.

Аэрогель **6e**. Аэрогель по общей методике получали из 118 мг (1,073 ммоль) **7**, 336 мг (4,139 ммоль) раствора **2** и 106 мг (0,46 ммоль) **9**.

Аэрогель **7e**. Аэрогель по общей методике получали из 110 мг (0,997 ммоль) **7**, 329 мг (4,062 ммоль) раствора **2** и 123 мг (0,537 ммоль) **9**.

Аэрогель **8e**. Аэрогель по общей методике получали из 101 мг (0,92 ммоль) **7**, 323 мг (3,986 ммоль) раствора **2** и 141 мг (0,613 ммоль) **9**.

*Общая методика получения аэрогелей в диоксане на основе **7**, **2,6** или **10***

В круглодонную колбу, снабженную входом и выходом аргона, магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали рассчитанное количество **6** или **10** и 37% водного раствора **2** и 4 мл свежеперегнанного диоксана. После полного растворения мономеров прибавляли 315 мкл 1M раствора соляной кислоты и кипятили реакционную смесь в течение 15 минут, после чего остужали, прибавляли необходимое количество **7**, перемешивали в течение 5 минут и переливали в форму для гелеобразования.

Реакционную смесь выдерживали при 60°С до гелеобразования и 7 дней при комнатной температуре, затем извлекали из формы и помещали в ацетон. Промывку ацетоном проводили при комнатной температуре в течение 7 дней, ежедневно меняя растворитель на свежий. Гели были высушены в сверхкритическом СО₂ по общей методике №2.

Аэрогель 1f. Аэрогель по общей методике получали из 160 мг (1,456 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 22 мг (0,077 ммоль) **6**.

Аэрогель 2f. Аэрогель по общей методике получали из 152 мг (1,38 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 45 мг (0,153 ммоль) **6**.

Аэрогель 3f. Аэрогель по общей методике получали из 143 мг (1,303 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 67 мг (0,23 ммоль) **6**.

Аэрогель 4f. Аэрогель по общей методике получали из 135 мг (1,226 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 90 мг (0,307 ммоль) **6**.

Аэрогель 5f. Аэрогель по общей методике получали из 127 мг (1,15 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 112 мг (0,383 ммоль) **6**.

Аэрогель 6f. Аэрогель по общей методике получали из 118 мг (1,073 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 134 мг (0,46 ммоль) **6**.

Аэрогель 7f. Аэрогель по общей методике получали из 110 мг (0,997 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 157 мг (0,537 ммоль) **6**.

Аэрогель 8f. Аэрогель по общей методике получали из 101 мг (0,92 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 179 мг (0,613 ммоль) **6**.

Аэрогель 1g. Аэрогель по общей методике получали из 118 мг (1,073 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 261 мг (0,46 ммоль) **10**.

Аэрогель 2g. Аэрогель по общей методике получали из 101 мг (0,92 ммоль) **7**, 373 мг (4,599 ммоль) раствора **2** и 348 мг (0,613 ммоль) **10**.

Общая методика получения аэрогелей на основе Si(OEt)₄ (Si(OMe)₄)

В виалу помещали 2,174 мл (2,33 мг, 0,011 моль) Si(OEt)₄ (или 1,644 мл (1,70 мг, 0,011 моль) Si(OMe)₄), 2,5 мл ацетона, 438 мкл воды и тщательно перемешивали, прибавляли 120 мкл BF₃*Et₂O и тщательно перемешивали. Раствор переливали в емкость для гелеобразования и выдерживали при комнатной температуре 2 суток. Гели перемещали в реактор высокого давления, заполненный ацетоном, затем высушивали в сверхкритическом СО₂ по общей методике №2, предварительно заполненным ацетоном.

Общая методика получения аэрогелей на основе Si(OMe)₄ и 13 или 24, или 25

В виалу помещали рассчитанное количество Si(OMe)₄, ацетона, воды, **13**, или **24** или **25** и тщательно перемешивали, прибавляли BF₃*Et₂O и тщательно перемешивали. Раствор переливали в емкость для гелеобразования и выдерживали при комнатной

температура 2 суток. Гели перемещали в реактор высокого давления, заполненный ацетоном, затем высушивали в сверхкритическом CO₂ по общей методике №2, предварительно заполненным ацетоном.

Аэрогель **1h**. Аэрогель по общей методике получали из 890 мкл (6,58 ммоль) Si(OMe)₄, 26 мг (0,12 ммоль) **24**, 1690 мкл ацетона, 272 мкл (15,11 ммоль) воды и 75 мкл (0,60 ммоль) BF₃*Et₂O.

Аэрогель **2h**. Аэрогель по общей методике получали из 1918 мкл (13,95 ммоль) Si(OMe)₄, 120 мг (0,56 ммоль) **24**, 3610 мкл ацетона, 628 мкл (34,90 ммоль) воды и 172 мкл (1,39 ммоль) BF₃*Et₂O.

Аэрогель **3h**. Аэрогель по общей методике получали из 484 мкл (3,29 ммоль) Si(OMe)₄, 18 мг (0,06 ммоль) **25**, 845 мкл ацетона, 148 мкл (8,22 ммоль) воды и 41 мкл (0,33 ммоль) BF₃*Et₂O.

Аэрогель **4h**. Аэрогель по общей методике получали из 967 мкл (6,58 ммоль) Si(OMe)₄, 73 мг (0,26 ммоль) **25**, 1695 мкл ацетона, 296 мкл (16,44 ммоль) воды и 81 мкл (0,66 ммоль) BF₃*Et₂O.

Аэрогель **5h**. Аэрогель по общей методике получали из 622 мкл (4,23 ммоль) Si(OMe)₄, 45 мг (0,08 ммоль) **13**, 1090 мкл ацетона, 190 мкл (10,57 ммоль) воды и 52 мкл (0,42 ммоль) BF₃*Et₂O.

Общая методика получения аэрогелей на основе Si(OMe)₄ и ферроценсодержащий аллоксисиланов

К Si(OEt)₄ или Si(OMe)₄ прибавляли ферроценсодержащий аллоксисилан, ацетон, воду и тщательно перемешивали, затем прибавляли BF₃*Et₂O и тщательно перемешивали. Раствор переливали в емкость для гелеобразования и выдерживали при температуре 60°C до гелеобразования, а затем еще 2 суток при комнатной температуре. Гели перемещали в реактор высокого давления, заполненный ацетоном, затем высушивали в сверхкритическом CO₂ по общей методике №2, предварительно заполненным ацетоном.

Аэрогель **Si-0**. Аэрогель по общей методике получали из 2174 мкл (9,73 ммоль) Si(OEt)₄, 2,5 мл ацетона, 438 мкл (24,33 ммоль) воды и 120 мкл (0,98 ммоль) BF₃*Et₂O.

Аэрогель **Si-1**. Аэрогель по общей методике получали из 609 мкл (2,73 ммоль) Si(OEt)₄, 114 мг (0,30 ммоль) смеси **38** и **39**, 880 мкл ацетона, 133 мкл (7,38 ммоль) воды и 36 мкл (0,29 ммоль) BF₃*Et₂O.

Аэрогель **Si-2**. Аэрогель по общей методике получали из 814 мкл (3,65 ммоль) Si(OEt)₄, 343 мг (0,91 ммоль) смеси **38** и **39**, 1275 мкл ацетона, 195 мкл (10,82 ммоль) воды и 53 мкл (0,43 ммоль) BF₃*Et₂O.

Аэрогель **Si-3**. Аэрогель по общей методике получали из 530 мкл (2,38 ммоль)

Si(OEt)_4 , 385 мг (1,19 ммоль) смеси **38** и **39**, 840 мкл ацетона, 147 мкл (8,17 ммоль) воды и 40 мкл (0,33 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-4**. Аэрогель по общей методике получали из 762 мкл (3,41 ммоль) Si(OEt)_4 , 142 мг (0,38 ммоль) смеси **50** и **51**, 1100 мкл ацетона, 166 мкл (9,25 ммоль) воды и 46 мкл (0,37 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-5**. Аэрогель по общей методике получали из 348 мкл (1,59 ммоль) Si(OEt)_4 , 146 мг (0,39 ммоль) смеси **50** и **51**, 540 мкл ацетона, 83 мкл (4,63 ммоль) воды и 23 мкл (0,19 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-6**. Аэрогель по общей методике получали из 398 мкл (1,78 ммоль) Si(OEt)_4 , 334 мг (0,89 ммоль) смеси **50** и **51**, 735 мкл ацетона, 110 мкл (6,13 ммоль) воды и 30 мкл (0,25 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-7**. Аэрогель по общей методике получали из 190 мкл (0,85 ммоль) Si(OEt)_4 , 47 мг (0,095 ммоль) смеси **41**, 230 мкл ацетона, 42 мкл (2,31 ммоль) воды и 11 мкл (0,09 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-8**. Аэрогель по общей методике получали из 571 мкл (2,56 ммоль) Si(OEt)_4 , 113 мг (0,28 ммоль) смеси **52** и **53**, 710 мкл ацетона, 125 мкл (6,92 ммоль) воды и 34 мкл (0,28 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-9**. Аэрогель по общей методике получали из 222 мкл (1,00 ммоль) Si(OEt)_4 , 55 мг (0,11 ммоль) смеси **54** и **55**, 270 мкл ацетона, 49 мкл (2,71 ммоль) воды и 13 мкл (0,10 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-10**. Аэрогель по общей методике получали из 699 мкл (3,14 ммоль) Si(OEt)_4 , 117 мг (0,35 ммоль) смеси **56(E)** и **56a**, 870 мкл ацетона, 152 мкл (8,47 ммоль) воды и 43 мкл (0,35 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-11**. Аэрогель по общей методике получали из 763 мкл (3,42 ммоль) Si(OEt)_4 , 171 мг (0,38 ммоль) смеси **57(E, Z)**, 910 мкл ацетона, 167 мкл (9,25 ммоль) воды и 46 мкл (0,37 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-12**. Аэрогель по общей методике получали из 578 мкл (2,94 ммоль) Si(OEt)_4 , 113 мг (0,29 ммоль) смеси **67(E, Z)**, 695 мкл ацетона, 123 мкл (6,85 ммоль) воды и 34 мкл (0,27 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

Аэрогель **Si-13**. Аэрогель по общей методике получали из 415 мкл (2,73 ммоль) Si(OMe)_4 , 119 мг (0,30 ммоль) смеси **67(E, Z)**, 730 мкл ацетона, 130 мкл (7,21 ммоль) воды и 36 мкл (0,29 ммоль) $\text{BF}_3^*\text{Et}_2\text{O}$.

5. Заключение

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

В работе предложена, опробована и доказана своей практической применимостью стратегия синтеза композитных металлокомплексов, 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 аллоксисиланов в присутствии катализатора Карстедта из ферроценсодержащих алкинов и терминальных алканов, являющихся прекурсорами композитных аэрогелей.

Разработана методика получения дииминов из 1,1'-дикаетилферроцена 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 ферроценсодержащий 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 алkenов и алкинов исследована в реакциях гидросилирования с использованием HSi(OEt)_3 и HSiMe(OMe)_2 в присутствии катализатора Карстедта. Установлено, что в реакцию гидросилирования вступают только монозамещенные терминальные алkenы, при этом присоединение силанов протекает с доминированием продукта анти-Марковниковского присоединения, побочным процессом является гидрирование. Терминальные алкины силирируются по терминальному атому углерода (т.е., против правила Марковникова), давая смесь цис- и транс-изомеров; интернальные алкины дают смеси регио- и стерео-изомеров силированных алkenов. Разделения изомеров на данном этапе работы не осуществлялось; продуктов восстановления исходных алкинов и образующихся силированных алkenов не обнаружено.

4. Разработан метод получения композитных ферроценсодержащих силоксановых гелей путем совместной поликонденсации смесей сильильных производных ферроцена с тетраэтоксисиланом. Полученные гели сверххитической 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 ферроценсодержащих 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 катализитическими свойствами.

6. Список литературы

1. Smirnova I., Gurikov P. Aerogels in chemical engineering: strategies toward tailor-made aerogels. // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017. V. 8. P. 307–334.
2. Solid carbon, springy and light // *Nature*. 2013. V. 494. P. 404.
3. Pierre A. C., Pajonk G. M. Chemistry of aerogels and their applications. // *Chem. Rev.* 2002. V 102, P. 4243–4265.
4. Aegerter M., Leventis N., Koebel M. Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies). New York: Springer. 2011. 932 p.
5. Pekala P. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. // *J. Mater. Sci.* 1989. V. 24. P. 3221–3222.
6. L. Keshavarz, M. Reza Ghaani, N.J. English. The Importance of Precursors and Modification Groups of Aerogels in CO₂ Capture. // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 5023.
7. Чернышев А. К., Гумеров Ф. М., Цветинский Г. Н. Диоксид углерода: свойства, улавливание (получение), применение. М.:ИНФОХИМ. 2013. 903 с.
8. Kistler S. Coherent expanded aerogels and jellies. // *Nature*. 1931. V. 127. P. 741.
9. Al-Muhtaseb S. A., Ritter G.A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 101–114.
10. Peikolainen A. Organic aerogels based on 5 - methylresorcinol. Tallinn:TUT Press. 2011. 112 p.
11. Peikolainen A. L., Volobujeva O., Aav R., Uibu M., Koel M. Organic acid catalyzed synthesis of 5-methylresorcinol based organic aerogels in acetonitrile. // *J. Porous Mater.* 2012. V. 19. P. 189–194.
12. Tamon H., Ishizaka H. Influence of gelation temperature and catalysts on the mesoporous structure of resorcinol – formaldehyde aerogels. // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 15. P. 305–307.
13. Perez Caballero F., Peikolainen A. L., Koe M., Herbert M., Galindo A., Montilla F. Preparation of the catalyst support from the oil-shale processing by-product. // *Open Pet. Eng. J.* 2008. V. 1. P. 42–46.
14. Li X., Liu L., Meng Q., Cao B. Synthesis and characterization of carbon aerogels doped with the anatase form of titanium oxide. // *J. Appl. Electrochem.* 2012. V. 42, P. 249–255.
15. Leventis N., Chandrasekaran N., Sadekar A., Mulik S., Sotiriou-Leventis C. The effect of compactness on the carbothermal conversion of interpenetrating metal oxide/resorcinol-formaldehyde nanoparticle networks to porous metals and carbides. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 7456–7471.

16. Leventis N., Chandrasekaran N., Sadekar A., , Sotiriou-Leventis C., Lu H. One-Pot Synthesis of Interpenetrating Inorganic/Organic Networks of CuO/Resorcinol-Formaldehyde Aerogels: Nanostructured Energetic Materials. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V.131, P. 4576–4577.
17. Leventis N., Chandrasekaran N., Sadekar A., Sotiriou-Leventis C., Mulik S. Smelting in the age of nano: iron aerogels. // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 63–65.
18. Baumann T., Fox G., Satcher J., Yoshizawa N., Fu R., Dresselhaus M. Synthesis and Characterization of Copper-Doped Carbon Aerogels. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 7073–7076.
19. Bekyarova E., Kaneko K. Structure and Physical Properties of Tailor-Made Ce,Zr-Doped Carbon Aerogels. // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. N. 21. P. 1625–1628.
20. Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Mendez-Díaz J., Lopez-Penalver J. Metal-Doped Carbon Aerogels. New Materials for Water Treatments. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 6001–6005.
21. Bolobajev J., Kask M., Kreek K., Kulp M., Koel M., Goi A., Metal-doped organic aerogels for photocatalytic degradation of trimethoprim. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 357. P. 120–128.
22. Verma N. K., Khare P., Verma N. Synthesis of iron-doped resorcinol formaldehyde-based aerogels for the removal of Cr(VI) from water. // *Green Process. Synth.* 2015. Vol. 4. P. 37–46.
23. K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka. Structure Design of Double-Pore Silica and Its Application to HPLC. // *J. Sol Gel Sci. Technol.* 1998. V. 13. P. 163-169.
24. P.B. Wagh, R. Begag, G.M. Pajonk, R.A. Venkateswara, D. Haranath. Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors. // *Mater. Chem. Phys.* 1999. V. 57. P. 214-218.
25. M.A. Einarsrud, E. Nilsen, A. Rigacci, G.M. Pajonk, S. Buathier, D. Valette, M. Durant, P. Chevalier, P. Nitz, F. Ehrburger-Dolle. Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 285. P. 1-7.
26. R.A. Venkateswara, S.D. Bhagat, H. Hirashima, G.M. Pajonk. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. // *J. Colloid. Interface Sci.* 2006. V. 300. P. 279-285.
27. J.H. Harreld, T. Ebina, N. Tsubo, G. Stucky. Manipulation of pore size distributions in silica and ormosil gels dried under ambient pressure conditions. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. V. 298. P. 241-251.
28. C. Allie, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.P. Pirard. Preparation of low-density xerogels through additives to TEOS-based alcogels. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 246. P. 216-228.
29. S.A. Rodriguez, L.A. Colon. Investigations of a sol-gel derived stationary phase for open tubular capillary electrochromatography. // *Anal. Chim. Acta*. 1999. V. 397. P. 207-215.

30. B. Zhou, J. Shen, W. Yuehua, G. Wu, X. Ni. Hydrophobic silica aerogels derived from polyethoxydisiloxane and perfluoroalkylsilane. // *Mater. Sci. Eng. C*. 2007. V. 27. P. 1291-1294.
31. Mazrouei-Sebdani Z., Begum H., Schoenwald S., Horoshenkov K., Malfait W. A review on silica aerogel-based materials for acoustic applications. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. V. 562. P. 120770.
32. Zhang F., Su D., He J., Sang Z., Liu Y., Maa Y., Liu R., Yan X. Methyl modified SiO_2 aerogel with tailored dual modal pore structure for adsorption of organic solvents. // *Materials Letters*. 2019. V. 238. P. 202–205.
33. Soleimani Dorcheh A., Abbasi M. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. // *J. Mater. Process. Technol.* 2008. V. 199. P. 10–26.
34. Mezza P., Phalippou J., Sempere R. Sol-gel derived porous silica films. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. V. 243. P. 75–79.
35. Askwar Hilonga A., Kim J., Sarawade P., Kim H. Low-density TEOS-based silica aerogels prepared at ambient pressure using isopropanol as the preparative solvent. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 487. P. 744–750.
36. Rao A.V., Bhagat S. Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid–base) sol–gel process. // *Solid State Sci.* 2004. V. 6. P. 945–952.
37. Gurav J., Rao A.V., Bangi U. Hydrophobic and low density silica aerogels dried at ambient pressure using TEOS precursor. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 471. P. 296–302.
38. Dominguez M., Taboada E., Idriss H., Molins E., Llorca J. Fast and efficient hydrogen generation catalyzed by cobalt talc nanolayers dispersed in silica aerogel. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 4875–4883.
39. Kholodkov D., Arzumanyan A., Novikov R., Kashin A., Polezhaev A., Vasil'ev V., Muzafarov A. Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient BF_3 -Catalyzed Preparation and Look inside Their Structure. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. P. 1961–1975.
40. Rao A. V., Haranath D. Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels. // *Microporous Mesoporous Mater.* 1999. V. 30. P. 267–273.
41. Rao A.V., Bhagat S., Hirashima H., Pajonk G. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 300. P. 279–285.
42. Liu S., Wu X., Li Y., Cui S., Shen X., Tan G. Hydrophobic in-situ SiO_2 - TiO_2 composite aerogel for heavy oil thermal recovery: Synthesis and high temperature performance. // *Appl. Therm. Eng.* 2021. V.190. P. 116745.

43. Hou X., Zhang R., Fang D. An ultralight silica-modified $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ aerogel compositewith ultra-low thermal conductivity and enhanced mechanical strength. // *Scripta Mater.* 2018. V. 143. P. 113–116.
44. Jia L., Phule A., Yu Z., Zhang X., Zhang Z. Ultra-light poly(lactic acid)/ SiO_2 aerogel composite foam: A fully biodegradable and full life-cycle sustainable insulation material. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 192. P. 1029–1039.
45. Chen X., Yang S., Song H., Preparation and Characterization of RF/ SiO_2 Hybrid Aerogel by Sol-Gel Method. // *Adv. Mater. Res.* 2006. V. 11-12. P. 619–622.
46. Wang L., Chen T., Zhang J., Jiao Y., Wang J., Zhu Q., Li X. High catalytic activity and stability quasi homogeneous alkali metal promoted Ni/ SiO_2 aerogel catalysts for catalytic cracking of n-decane. // *Fuel.* 2020. V. 268. P. 117384.
47. Wang L., Liu L., Gong X., Jiao Y., Zhang J., Wang J., Zhu Q., Li X. Combined strategy and Ni NPs/ SiO_2 aerogel catalyst for cracking hydrocarbon fuels. // *J. Power Sources.* 2021. V. 506. P. 230172.
48. Ettekali N., Allahyari S., Rahemi N., Abedini F. One-pot oxidative-adsorptive desulfurization of model and real fuel using micro-mesoporous SiO_2 aerogel supported MoO_3 . // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. V. 326. P. 111376.
49. Prokic-Vidojevic D., Glisic S., Krstic J., Orlovic A. Aerogel Re/Pd-TiO₂/ SiO_2 and Co/Mo-Al₂O₃/ SiO_2 catalysts for hydrodesulphurisation of dibenzothiophene and 4,6-dimethylbenzothiophene. // *Catal. Today.* 2021. V. 378. P. 10–23.
50. Sanz-Moral L.M., Romero A., Holz F., Rueda M., Navarrete A., Martín A. Tuned Pd/ SiO_2 aerogel catalyst prepared by different synthesis techniques. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2016. V. 65. P. 515–521.
51. Yu Y., Li L., Huang Y., Huang L., Zhang S. Preparation and properties of low-density and high-temperature resistant yttrium doped silica aerogels. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 590. P. 121572.
52. Grau A., Baeza A., Serrano E., García-Martínez J., Nájera C. Mesoporous Metal Complex–Silica Aerogels for Environmentally Friendly Amination of Allylic Alcohols. // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 87–93.
53. Sipyagina N.A., Malkova A.N., Straumal E.A., Yurkova L.L., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Lermontov S.A. Novel aminophosphonate ligand for the preparation of catalytically active silica aerogels with finely dispersed palladium. // *Journal of Porous Materials.* 2023. V. 30. P. 449–457.

54. Al-Oweini R., Aghyarian S., El-Rassy H. Immobilized polyoxometalates onto mesoporous organically-modified silica aerogels as selective heterogeneous catalysts of anthracene oxidation. // *J Sol-Gel Sci Technol.* 2012. V. 61. P. 541–550.
55. Yegane A., Khalili H., Talebi Z. Synthesis of engineered silica aerogel containing SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} to improve luminescence efficiency, thermal and water stability and optical properties. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 585. P. 121521.
56. Yorov K.E., Kottsov S.Y., Baranchikov A.E. Photoluminescent porous aerogel monoliths containing ZnEu-complex: the first example of aerogel modified with a heteronuclear metal complex. // *J Sol-Gel Sci Technol.* 2019. V. 92. P. 304–318.
57. Ulker Z., Erucar I., Keskin S., Erkey C. Novel nanostructured composites of silica aerogels with a metal organic framework. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 170. P. 352–358.
58. Prabhu A., Shoaibi A., Srinivasakannan C. Preparation and characterization of silica aerogel-ZIF-8 hybrid materials. // *Mater. Lett.* 2015. V. 146. P. 43–46.
59. L. D. de Almeida, H. Wang, K. Junge, X. Cui, M. Beller. Recent Advances in Catalytic Hydrosilylations: Developments Beyond Traditional Platin Catalysts. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020.
60. Brook M.A. Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry. New York.: Wiley. 1999. P. 704.
61. R. J. H. Voorhoeve. Organohalosilanes: Precursors to Silicones. // Elsevier. 1967. Print.
62. R. West, T.J. Barton. Organosilicon chemistry: Part I. // *Journal of Chemical Education.* 1980. V. 57(3). P. 165-169.
63. LibreTexts Chemistry: [сайт]. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Web_sites_\(Inorganic_Chemistry\)/Catalysis/Catalyst_Examples/Hydrosilylation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Web_sites_(Inorganic_Chemistry)/Catalysis/Catalyst_Examples/Hydrosilylation)
64. A.J. Chalk, J.F. Harrod. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. P. 16-21.
65. D. Troegel, J. Stohrer. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view. // *Coordination Chemistry Reviews.* 2011. V. 255. P. 1440-1459.
66. B. Iciniec. Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances. // Springer. 2009. Print.
67. Y. Nakajima, S. Shimada. Hydrosilylation Reaction of Olefins: Recent Advances and Perspective. // *RSC Adv.* 2015. V. 5(26). P. 20603-20616.

68. B. Marciniec, J. Gulinski, W. Urbaniak, Z.W. Kornetka. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation. // *Pergamon Press*. 1992. P. 754
69. A.M. Tondreau, C.C.H. Atienza, K.J. Weller, S.A. Nye, K.M. Lewis, J.G.P. Delis, P.J. Chirik. Iron Catalysts for Selective Anti-Markovnikov Alkene Hydrosilylation Using Tertiary Silanes. // *Science*. 2012. V. 335. P. 567-570.
70. S. Stadler. Combination of Free Radical Addition with Insertion Chain Growth. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften. Konstanz. Universität Konstanz. 2020. 236 p.
71. Lewis L.N., Stein J., Gao Y., Colborn R.E., Hutchins G. Platinum catalysts used in the silicones industry. // *Platinum Metals Review*. 1997. V. 41. P. 66-74.
72. Zh. Pan, M. Liu, C. Zheng, D. Gao, W. Huang. Study of Karstedt's Catalyst for Hydrosilylation of a Wide Variety of Functionalized Alkenes with Triethoxysilane and Trimethoxysilane. // *Chin. J. Chem.* 2017. V. 20. P. 1-10.
73. T.K. Meister, K. Riener, P. Gigler, J. Stohrer, W.A. Herrmann, F.E. Kuhn. Platinum Catalysis Revisited-Unraveling Principles of Catalytic Olefin Hydrosilylation. // *ACS Catalysis*. 2016. V. 6. P. 1274-1284.
74. H. Shin, B. Moon. Careful Investigation of the Hydrosilylation of Olefins at Poly(Ethylene Glycol) Chain Ends and Development of a New Silyl Hydride to Avoid Side Reactions. // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2017.
75. H.S. Hilal, W. Jondi, S. Khalaf, R. Abu-Halawa. Olefin hydrogenation and isomerization catalyzed by Ru₃(CO)₁₂ and its derivatives. Cluster vs. non-cluster catalysis. // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 452(1-2). P. 161-165.
76. M. Tanaka, T. Hayashi, Z.-Y. Mi. Ruthenium complex-catalyzed hydrosilylation of allyl chloride with trimethoxysilane. // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 81. P. 207-214.
77. M. Zaranek, B. Marciniec, P. Pawluc. Ruthenium-catalysed hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds. // *Org. Chem. Front.* 2016. V. 3. P. 1337-1344.
78. C.S. Arico, L.R. Cox. Regio- and stereoselective hydrosilylation of terminal alkynes using Grubbs' first-generation olefin-metathesis catalyst. // *Org. Biomol. Chem.* 2004. V. 2. P. 2558-2562.
79. W.-G. Zhao, R. Hua. Highly Regioselective Rhenium-Catalyzed Hydrosilylation of Styrenes. // *Eur. J. Org. Chem. Sci.* 2006. P. 5495-5498.
80. A. Marinetti. An investigation into a palladium catalyzed hydrosilylation of olefins. // *Tetrahedron Lett.* 1994. V. 35(32). P. 5861-5864.

81. Y. Sumida, T. Kato, S. Yoshida, T. Hosoya. Palladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Hydrosilylation of Electron-Deficient Alkynes. // *Organic Letters*. 2012. V. 14(6). P. 1552-1555.
82. T.I. Gountchev, T. Don Tilley. Hydrosilylation Catalysis by C2-Symmetric Bis(silylamido) Complexes of Yttrium. // *Organometallics*. 1999. V. 18. P. 5661-5667.
83. H.S. Hilal, W. Jondi, S. Khalaf. Cluster versus non-cluster catalysis in olefin thermal isomerization and hydrosilylation in the presence of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 452(1-2). P. 167-173.
84. G.A. Molander, J. Winterfeld. Organolanthanide catalyzed hydrogenation and hydrosilylation of substituted methylenecycloalkanes. // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 524(1-2). P. 275-279.
85. T. Sakakura, H. Lautenschlager, M. Tanaka. Hydrosilylation catalysed by organoneodymium complexes. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991. P. 40-41.
86. T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C.J. Rousset, P.E. Fanwick, E. Negishi. Zirconium-Catalyzed, Highly Regioselective Hydrosilylation Reaction of Alkenes and X-Ray Structures of Silyl(hydrido)zirconocene Derivatives. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 8564-8566.
87. M.-Y. Hu, P. He, T.-Z. Qiao, W. Sun, W.-T. Li, J. Lian, J.-H. Li, S.-F. Zhu. Iron-Catalyzed Regiodivergent Alkyne Hydrosilylation. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142(39). P. 16894-16902.
88. F.R. Hartley. Supported Metal Complexes. // *D. Reidel Publ.* 1985. Print.
89. R. Fiedorow, A. Wawrzynczak. Catalysts for Hydrosilylation in Heterogeneous Systems. // *Education in Advanced Chemistry*. 2006. V. 10. P. 327-344.
90. Hudson R. Ferrocene polymers: current architectures, syntheses and utility. // *J. Organomet. Chem.* 2001. V. 637-639. P. 47-69.
91. Gallei M., Rettiger C. Recent Trends in Metallocopolymer Design: Redox-Controlled Surfaces, Porous Membranes, and Switchable Optical Materials Using Ferrocene-Containing Polymers. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 10006–10021.
92. Evans D.H. One-Electron and Two-Electron Transfers in Electrochemistry and Homogeneous Solution Reactions. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 2113–2144.
93. Ma Q., Qi Y., Li J., Wang W., Sun, X. A ferrocene-containing porous organic polymer linked by tetrahedral silicon-centered units for gas sorption. // *Appl. Organomet. Chem.* 2017. V. 32. P. 3935.
94. Khan A., Wang L., Yu H., Haroon M., Ullah R., Nazir A., Elshaarani T., Usman M., Fahad S., Haq F. Research advances in the synthesis and applications of ferrocene-based electro

- and photo responsive materials. // *Appl. Organometal. Chem.* 2018. V. 32. P. 4575.
95. Lindsay J., Hauser C. Some Reactions of the Methiodide of N,N-Dimethylaminomethylferrocene. // *J. Org. Chem.* 1957. V. 22. P. 717-718.
96. Šebesta R., Plevová K., Mudráková B.A. Practical Three-Step Synthesis of Vinylferrocene. // *Synthesis*. 2017. V. 50. P. 760–763.
97. Osgerby J.M., Pauson P.L. Ferrocene derivatives. Part VI. DL-ferrocenylalanine. // *J. Chem. Soc.*, 1968. P. 656–660.F
98. Lindsay J., Hauser C.R., Aminomethylation of ferrocene to form N,N-dimethylaminomethylferrocene and its conversion to the corresponding alcohol and aldehyde. // *J. Org. Chem.* 1957. V. 22. P. 355–358.
99. Несмиянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Устинюк Ю. А., Синтез производных ферроцена с помощью йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена. // *ДАН СССР*. 1959. Т. 124, С. 331.
100. Greenwood, N.N.; Gibb, T.C. Mössbauer Spectroscopy; Chapman Hall: London, UK, 1971.
101. Herber, R.H. Hyperfine interactions and metal atom dynamics in a number of t-butyl ferrocene derivatives: The counter intuitive effects of ring substitution. // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. V. 495. P. 118972.
102. Herber, R.H.; Hanusu, T.P. Hyperfine interactions and lattice dynamics of ferrocene, ring-substituted ferrocenes and their oxidation products. // *Hyperfine Interact.* 1997. V. 108. P. 563–575.
103. Herber, R.H.; Felner, I.; Nowik, I. Lattice dynamics, phase transitions and spin relaxation in $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$. // *Hyperfine Interact.* 2016. V. 237. P. 100–107.
104. Nowik, I. Mössbauer studies of valence fluctuations. // *Hyperfine Interact.* 1983. V. 13. P. 89–118.
105. Qian C., Gao F., Chen Y., Gao L. Silica-alumina catalyst support, an efficient catalyst for synthesis of halogen substituted 2,6-bis(imino)pyridines. // *Synlett*. 2003. V. 10, P. 1419–1422.
106. Love B. E., Boston T.S., Nguyen B.T., Rorer J. R. A comparison of imine forming methodologies. // *Org. Prep. Proced. Int.* 1999. V. 31. P. 399–405.
107. Bosque R., Lopez C., Solans X., Font-Bardia M. Heterodi- and heterotrimetallic compounds containing five-membered rings and $\sigma(\text{Pd}-\text{Csp}^2, \text{ferrocene})$ bonds. X-ray crystal structure of the meso-form of $[\text{Pd}_2\{\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]\}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. // *Organometallics*. 1999. V. 18. P. 1267–1274.
108. Жижко П. А. Оксо/имидный гетерометатезис, катализируемый иммобилизованными на силикагеле комплексами переходных металлов. Диссертация

- канд. хим. наук. Химический факультет МГУ. Москва. 2012.
109. Wang H., Gao R., Yang X., Wan L., Wu H., Geng F., Jin R. Synthesis and characterization of 1,1'-bis[(N-methyl-N-phenyl)aminomethyl(ethyl)]ferrocenes. Crystal structures of $[\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{double bond N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4\}_2]$ and $2[\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4\}_2]*1/4\text{H}_2\text{O}$. // *Polyhedron*. 2007. V. 26. P. 1037–1044.
110. Williams J. C., Meador M. A. B., McCorkle L., Mueller C., Wilmoth N., Synthesis and properties of step-growth polyamide aerogels cross-linked with triacid chlorides. // *Chem. Mater.* 2014. V. 26, P. 4163–4171.
111. He S., Zhang Y., Shi X., Bi Y., Luo X., Zhang L. Rapid and facile synthesis of a low-cost monolithic polyamide aerogel via sol-gel technology. // *Mater. Lett.* 2015. V. 144. P. 82–84.
112. Meador M. A. B., Aleman C. R., Hanson K., Ramirez N., Vivod S.L., Wilmoth N., McCorkle L., Polyimide aerogels with amide cross-links: A low cost alternative for mechanically strong polymer aerogels. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. P. 1240–1249.
113. Теренин В. И., Ливанцова Л. И., Ивченко П. В., Нифантьев И. Э., под ред. Зефирова Н. С. Практикум по органической химии. Москва: Бином. 2010. 568 с.
114. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. Москва: Мир, 1976, 538 с.
115. Синтезы органических препаратов. 1964. Т 12. С. 73.
116. Chen P., Liu C., Hu J., Zhang H., Sun R. Design, synthesis, and fungicidal activity studies of 3-ferrocenyl-N-acryloylmorpholine. // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 854. P. 113-121.
117. Титов А.И., Лисицына Е.С., Шемтова М.Р. Несколько наблюдений по химии ферроцена. // ДАН СССР. 1960. Т. 130. С. 341.
118. Грандберг К.И., Кабачник М.М., Новикова З.С., Теренин В.И., Толстая Т.П. Практические работы по органической химии (методическое пособие). М.: МГУ. 2001
119. Rausch M., Siegel A. Organometallic π -complexes XIV. Vinylmetallocenes. // *Organomet. Chem.* 1968. V. 11. P. 317.
120. K.R. Berger, E.R. Biehl, P.O. Reeves. The reaction of vinylferrocenes with tetracyanoethylene. // *J. Org. Chem.* 1974. V. 39(4). P. 477–479.
121. Okada Y., Hayashi T. Studies on ferrocene derivatives. IX. The steric effect for ^{13}C -NMR of 1-1'-bis(o-substituted phenyl)ferrocenes). // *Nippon Kagaku Kaishi (Journal of the Chemical Society of Japan)*. 1993. P. 1383–1386.
122. Imrie C., Loubser C., Engelbrecht P., McCleland C., Zheng Y. The synthesis and liquid crystal behaviour of monosubstituted ferrocenomesogens. // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 665. P. 48–64.
123. Окулов В. Н. Синтез ферроценсодержащих лигандов со стержнеобразной структурой и получение цитотоксичных комплексов рутения на их основе. Диссертация

канд. хим. наук. Химический факультет МГУ. Москва. 2015.

124. Polin J., Schottenberger H. Conversion of methyl ketones into terminal acetylenes: ethynylferrocene (ferrocene ethynyl). // *Org. Synth.* 1996. V. 73. P. 262–269.
125. Guk D., Krasnovskaya O. New ferrocene-based 2-thio-imidazol-4-ones and their copper complexes. Synthesis and cytotoxicity. // *Dalton Transactions*. 2018. V. 47. P. 17357–17366.
126. Doisneau G., Balavoine G., Fillebeen-Khan T. Synthesis and some reactions of ferrocenylacetylenes. // *J. Organomet. Chem.* 1992. V. 425(1-2). P. 113-117.
127. Karadeniz E., Zora M. One-pot synthesis of 2-ferrocenyl-substituted pyridines. // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57(44). P. 4930-4934.