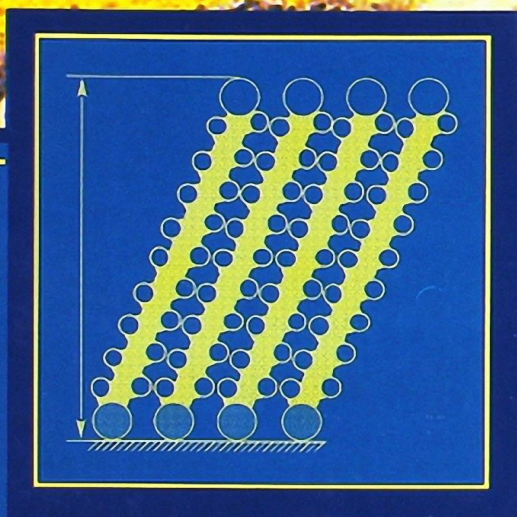


ХИМИЯ ПРИВИТЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Лисичкин Г.В.
Фадеев А.Ю.
Сердан А.А.
Нестеренко П.Н. и
др.

Химия привитых поверхностных соединений



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ ®

УДК 546.2
ББК 24.12
Х 46

Авторский коллектив:

Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Миндалев,
Д.Б. Фурман

Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 592 с. — ISBN 5-9221-0342-3

Книга посвящена систематическому изложению методов синтеза, особенностей строения, и исследованию привитых поверхностных соединений, определяющих свойства поверхностно-модифицированных материалов. Такие материалы представляют собой твердый носитель, на поверхности которого зафиксирован тонкий (обычно молекулярный) слой химических соединений.

Рассмотрена химия поверхности различных носителей, свойства и способы получения модификаторов, процессы взаимодействия модификаторов с поверхностными функциональными группами, строение, свойства и методы исследования привитых слоев.

Детально изложены основные направления практического применения поверхностно-модифицированных материалов: селективные сорбенты, хроматографические материалы, химические и биосенсоры, катализаторы, самоочищающиеся, бионезагрязняемые и антикоррозионные покрытия, имплантанты, адгезивы и антиадгезивы, носители ферментов и клеток и т. д.

Книга адресована студентам химических и химико-технологических вузов, аспирантам, преподавателям, а также широкому кругу научных работников.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Глава 1. Химия привитых поверхностных соединений как часть науки о поверхности	10
1.1. Краткий исторический очерк	11
1.2. Основные понятия и терминология	14
1.3. Химия привитых поверхностных соединений	18
1.4. Специфические особенности химии привитых поверхностных соединений	19
Список литературы	22
Вопросы и задания к главе 1	24
Глава 2. Химия поверхности носителей	25
2.1. Выбор носителя. Общие и специальные требования к носителю	25
2.2. Химия поверхности оксидов	28
2.3. Удельная поверхность и пористость	31
2.4. Фракталы в химии поверхности	33
2.5. Структура кремнезема	38
2.5.1. Строение поверхности кремнезема (46). 2.5.2. Типы силанольных групп на поверхности кремнезема и методы их определения (49). 2.5.3. Химия поверхности оксида алюминия (56).	
2.6. Химия поверхности оксидов титана и циркония	57
2.7. Химия поверхности углеродных материалов	59
Список литературы	62
Вопросы и задания к главе 2	66
Глава 3. Модификаторы поверхности	68
3.1. Задача выбора модификатора. Якорная группа	68
3.2. Синтез кремнийорганических модификаторов	70
3.2.1. Реакции гидридсиланов с олефинами (71). 3.2.2. Реакции металлоорганических соединений с галогенсиланами (73). 3.2.3. Синтез гидридсиланов (74).	
3.3. Оловоорганические модификаторы поверхности	76
3.4. Фосфорорганические модификаторы поверхности	78
3.5. Борорганические модификаторы поверхности	81
3.6. Тиольные модификаторы поверхности	83
Список литературы	85
Вопросы и задания к главе 3	87
Глава 4. Взаимодействие модификаторов с поверхностью носителей	88
4.1. Модифицирование кремнезема органическими и кремнийорганическими соединениями	88
4.1.1. Модифицирование неактивированного кремнезема функциональными органическими соединениями с образованием системы связей Si—O—Si (88).	

4.1.2. Метод иммобилизации (90). 4.1.3. Механизм модифицирования поверхности кремнезема (100). 4.1.4. Стехиометрия взаимодействия модификаторов с поверхностью кремнезема (102). 4.1.5. Метод поверхностной сборки (105). 4.1.6. Синтез активированных носителей (116).	
4.2. Модифицирование некремнеземных носителей	118
4.2.1. Модифицирование металлических поверхностей тиолами (118).	
4.2.2. Модифицирование углеродных материалов (119). 4.2.3. Химическое модифицирование поверхности диоксидов титана и циркония (124).	
4.2.4. Химическое модифицирование поверхности оксида алюминия (130).	
4.3. Модифицирование поверхности оксидных носителей олово-, фосфор-, и борорганическими соединениями	133
4.3.1. Оловоорганические соединения (133). 4.3.2. Применение соединений фосфора как модификаторов поверхности оксидных носителей (137).	
4.3.3. Модифицирование поверхности борорганическими соединениями (138).	
4.4. Молекулярное наслаивание неорганических соединений	140
4.5. Модифицирование металлокомплексными соединениями	143
4.6. Модифицирование полимерами	153
4.7. Химические реакции дефектов поверхности	158
4.8. Получение химически модифицированных материалов золь-гель методом	161
Список литературы	165
Вопросы и задания к главе 4	173
Глава 5. Структура и свойства привитых слоев	175
5.1. Основные типы привитых слоев кремнийорганических соединений	175
5.2. Высокоупорядоченные (самособирающиеся) монослои	180
5.2.1. Получение и свойства монослоев (180). 5.2.2. Монослой кремнийорганических соединений (183). 5.2.3. Монослой сераорганических соединений (188).	
5.2.4. Угол наклона и ориентация привитых молекул (189).	
5.3. Толщина привитого слоя	191
5.4. Распределение модификатора в привитом слое	196
5.4.1. Виды распределений и их методы исследования (196). 5.4.2. Бинарные привитые слои (209).	
5.5. Динамические свойства привитых молекул	212
5.6. Привитые слои и температура (конформационные и фазовые переходы)	218
5.7. Взаимодействие привитых слоев с жидкостью. Смачивание привитых слоев	221
5.8. Привитый слой в порах	240
5.8.1. Геометрия привитого слоя в порах (240). 5.8.2. Смачивание привитых слоев в порах (245).	
5.9. Дизайн привитых слоев	251
5.9.1. Литография и микроконтактная печать (251). 5.9.2. Метод «молекулярных отпечатков» (256). 5.9.3. Дизайн гидрофобных и гидрофильных поверхностей (262).	
Список литературы	269
Вопросы и задания к главе 5	278
Глава 6. Методы исследования состава и строения привитых слоев	279
6.1. Химические методы исследования	279

6.1.1. Элементный анализ (279). 6.1.2. Титриметрические методы (282).	
6.2. Спектральные методы исследования	286
6.2.1. Колебательная спектроскопия (286). 6.2.2. Электронная спектроскопия (289). 6.2.3. ЭПР-спектроскопия (290). 6.2.4. ЯМР-спектроскопия (291). 6.2.5. Мессбауэровская спектроскопия (295). 6.2.6. Термолинзовая спектрометрия (297). 6.2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (297).	
6.3. Адсорбционные и хроматографические методы	299
6.3.1. Исследование адсорбционных равновесий в статических условиях (299). 6.3.2. Исследование адсорбционных равновесий методом газовой хроматографии (306). 6.3.3. Количественная оценка свойств поверхности (311).	
6.4. Эллипсометрия	320
6.5. Пьезокварцевое микровзвешивание	322
6.6. Краевые и контактные углы. Критическое поверхностное натяжение смачивания	325
6.7. Ртутная порометрия	328
6.8. Исследование гидрофобных пористых тел при помощи вдавливания воды: метод водяной порометрии	329
Список литературы	337
Вопросы и задания к главе 6	344
Глава 7. Сорбционно-хроматографические свойства поверхностно-модифицированных материалов	346
7.1. Кислотно-основные свойства привитых поверхностных соединений	346
7.2. Взаимодействие неорганических ионов с комплексообразующими химически модифицированными материалами. Модели связывания ионов . .	356
7.3. Механизмы удерживания и разделения в ВЭЖХ	361
7.4. Механизмы разделения энантиомеров в ВЭЖХ	365
7.5. Сорбция ионов из неводных растворов	368
7.6. Адсорбция из газовой фазы на химически модифицированных поверхностях	370
Список литературы	376
Вопросы и задания к главе 7	378
Глава 8. Применение поверхностно-модифицированных материалов	379
8.1. Применение в сорбции	379
8.1.1. Сорбция из воздуха (380). 8.1.2. Сорбция из воды (382). 8.1.3. Сорбция из других сред (387).	
8.2. Применение поверхностно-модифицированных материалов в хроматографии	390
8.2.1. Газовая хроматография (390). 8.2.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) (397). 8.2.3. Ионная хроматография (416). 8.2.4. Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов (423). 8.2.5. Хроматография биополимеров (436). 8.2.6. Хиральные неподвижные фазы (439). 8.2.7. Промышленная хроматография (451).	
8.3. Гибридные сорбционно-инструментальные методы анализа	462
8.4. Применение привитых поверхностных соединений в сенсорах	466

8.4.1. Типы сенсоров и их классификация (466).	8.4.2. Электрохимические сенсоры (467).	8.4.3. Оптические сенсоры (470).	8.4.4. Массчувствительные сенсоры (471).	8.4.5. Биосенсоры (472).
8.5. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы на основе минеральных носителей	473			
8.5.1. Реакции, протекающие с активацией связей Н—Н (475).	8.5.2. Асимметрическое гидрирование (477).	8.5.3. Восстановление оксидов азота (481).	8.5.4. Ди-, олиго- и полимеризация олефинов (481).	8.5.5. ГМК в окислении олефинов (484).
8.5.6. Реакции олефинов с участием СО (489).	8.5.7. Метатезис олефинов (492).	8.5.8. Активация связей С—Х и Х—Х (Х=О, N, S, Hal) (493).	8.5.9. Оптимизация условий проведения каталитических реакций в присутствии ГМК (495).	
8.6. Химия поверхности и биоматериалы: управление адсорбцией биополимеров и адгезией клеток	496			
Список литературы	507			
Вопросы и задания к главе 8	523			
Глава 9. Гетероповерхностные сорбенты и их применение	526			
9.1. Классификация гетероповерхностных сорбентов	526			
9.2. Сорбенты Пинкертонa	529			
9.3. Двухзонные сорбенты	531			
9.4. Сорбенты с полиэтиленгликольной защитой	531			
9.5. Цвиттер-ионные динамически модифицированные обращенно-фазовые сорбенты	532			
9.6. Сорбенты с «полупроницаемой» поверхностью	533			
9.7. Смешанные иммобилизованные фазы	534			
9.8. Гетероповерхностные сорбенты с защитным экраном из микрочастиц . .	534			
9.9. Сорбенты с иммобилизованными белками	541			
9.9.1. Основные вопросы, связанные с иммобилизацией белков (542).	9.9.2. Иммобилизованные овомукоиды (544).	9.9.3. Свойства бычьего сывороточного альбумина и некоторые примеры иммобилизации (545).		
9.10. Хроматографическое изучение экранирующей роли гетероповерхности и примеры применения гетероповерхностных сорбентов	556			
Список литературы	561			
Вопросы и задания к главе 9	564			
Предметный указатель	565			

Предисловие

Предлагаемая читателю книга посвящена синтезу, исследованию и применению поверхностно-модифицированных материалов. Это относительно новый класс материалов, представляющих собой твердое тело, на поверхности которого зафиксирован чрезвычайно тонкий, обычно молекулярный, слой химических соединений. Привитые поверхностные соединения преимущественно определяют химические свойства материала, тогда как его физические свойства определяются, в основном, природой и свойствами подложки. Такие объекты находят все более широкое применение в самых различных областях современной науки, техники и технологии благодаря наличию у них комплекса уникальных свойств.

Так, закрепление органических лигандов на поверхности пористых оксидных носителей позволяет получать эффективные сорбенты, способные селективно извлекать из сложных растворов нужные компоненты, например благородные металлы из сточных вод или фармацевтические препараты из биологических жидкостей. Такие сорбенты не подвержены набуханию и отличаются весьма высокой скоростью массообмена. Равновесие между раствором и сорбентом устанавливается за десятки секунд против нескольких часов в случае обычных органополимерных материалов.

Оксидные и цеолитные носители, модифицированные комплексными соединениями переходных металлов, являются гетерогенными катализаторами, сочетающими селективность гомогенных металлокомплексов с технологическими преимуществами традиционных гетерогенных катализаторов.

Химически модифицированные оксиды, прежде всего кремнезем, незаменимы в качестве стационарных фаз для жидкостной хроматографии высокого разрешения – наиболее мощного и универсального метода инструментального анализа и одновременно промышленного метода разделения и очистки близких по свойствам компонентов сложной биологической природы.

Привитые поверхностные соединения и материалы на их основе все шире используются в качестве химических и биосенсоров, защитных покрытий (в том числе антикоррозионных), адгезивов и антиадгезивов, самоочищающихся и био-незагрязняемых покрытий, биоматериалов (имплантантов, покрытий медицинских зондов), носителей для иммобилизованных ферментов и клеток, матриц для твердофазного органического синтеза, катализаторов, ненабухающих ионообменников, наполнителей полимеров, загустителей пластичных смазок и др.

Намечаются и новые перспективные направления применения привитых поверхностных соединений в таких областях как нанотехнология, микромеханика, лазерная техника, медицина, фармакология и химия биологических поверхностей раздела.

Все это обуславливает необходимость разработки общего систематического подхода к проблемам синтеза, строения и исследования привитых поверхностных соединений, чему и посвящена настоящая книга. Она предназначена для широкого круга химиков и материаловедов, в первую очередь для специалистов в области химии поверхности, сорбции, катализа, экологического мониторинга, хроматографии и аналитической химии в целом.

Книга может быть использована в качестве учебного пособия для студентов химических и химико-технологических вузов по курсам биотехнологии, материаловедения, коллоидной и аналитической химии. Студентам и аспирантам предназначены вопросы и задания, завершающие каждую главу книги.

Цитируемый библиографический материал охватывает публикации до конца 2001 г. В связи со все возрастающим потоком информации и ограниченным объемом книги нами приведены только ключевые оригинальные работы.

Следует иметь в виду, что мы не могли охватить все аспекты химии привитых поверхностных соединений. Почти не отражена тематика, связанная с использованием поверхностно-модифицированных материалов в органическом синтезе, слабо представлены исследования по математическому моделированию поверхности, мало внимания уделено химическому модифицированию жестких полимерных матриц. По-видимому, имеются и другие пробелы. Мы будем благодарны читателям за любые замечания и рекомендации.

Книга является плодом коллективного труда. Иначе, вероятно, и не могло бы быть, так как излагаемый материал касается одновременно многих областей химии. Основной вклад каждого из авторов связан с личными научными пристрастиями.

К. х. н. А. Ю. Фадеев (профессор Университета Сетон-Холл, Нью-Джерси, США), продуктивно занимающийся фундаментальными проблемами физической химии привитых поверхностных соединений, написал главу 5 и разделы 2.6; 2.8; 4.2.3; 4.2.4; 6.4–6.6; 6.8; 7.6; 8.5. Д. х. н. А. А. Сердан (вед. научн. сотр. МГУ им. М. В. Ломоносова), будучи специалистом по хроматографии и хроматографическим сорбентам, подготовил главу 9 и разделы 2.3; 2.5; 6.1; 6.2.1–6.2.4; 6.3; 6.7; 8.1; 8.2.1; 8.2.2; 8.2.5. Д. х. н. П. Н. Нестеренко (вед. научн. сотр. МГУ им. М. В. Ломоносова), разрабатывающему новые поверхностно-модифицированные сорбенты и методы их применения в химическом анализе, принадлежат разделы 6.1.2; 7.1–7.5; 8.2.3; 8.2.4; 8.2.6; 8.4; 8.6. К. х. н. П. Г. Мингалёв (ст. научн. сотр. МГУ им. М. В. Ломоносова), научные интересы которого связаны, главным образом, с синтезом новых поверхностно-модифицированных материалов, изложил разделы 3.2–3.6; 4.1.1 (частично); 4.1.3; 4.1.4; 4.1.6; 4.2.1; 4.3; 6.2.5. К. х. н. Д. Б. Фурман (ст. научн. сотр. Ин-та органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН), специалист в области металлокомплексного катализа, подготовил раздел 8.3 и частично 4.5.

Автор этих строк несет ответственность за общую структуру книги, подбор материала, формулировку основных положений химии привитых поверхностных соединений, а также за главу 1 (совместно с А. Ю. Фадеевым) и разделы 2.1; 2.2; 2.5.3; 3.1; 4.1.2; 4.1.5 (частично); 4.4; 4.5 (совместно с Д. Б. Фурманом); 4.6; 4.7; 6.2.6 и, разумеется, за все имеющиеся в книге недочеты и упущения.

Авторский коллектив выражает искреннюю признательность коллегам:

д. х. н. **Т. М. Рощиной** и **Р. В. Копылову**, труд которых способствовал написанию этой книги: в разделах 6.3 и 8.2 использованы материалы докторской диссертации Т. М. Рощиной, а в главе 9 — кандидатской диссертации Р. В. Копылова;

к. х. н. **И. И. Кулаковой**, принявшей деятельное участие в написании разделов 2.7 и 4.2.2, относящихся к химии поверхности углеродных материалов.

Считаем своим долгом поблагодарить соавторов нашей предыдущей книги в области химии поверхности докторов хим. наук **Г. В. Эрлиха (Кудрявцева)**, **С. М. Старовойрова** и **А. Я. Юффу** за плодотворные дискуссии и предоставленную возможность воспользоваться некоторыми материалами и идеями, реали-

зованными в нашей совместной монографии «Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии» — М.: Химия, 1986. 248 с.

Благодарим также председателя Секции «Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем» Научного совета РАН по неорганической химии проф. **А. А. Малыгина** за включение этого издания в план деятельности Секции, за просмотр и конструктивную критику отдельных разделов рукописи, за внимание и постоянную поддержку.

Профессор Г. В. Лисичкин
Химический факультет МГУ, август 2002 г.

Глава 1

ХИМИЯ ПРИВИТЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ЧАСТЬ НАУКИ О ПОВЕРХНОСТИ

Поверхность остается пока одним из самых загадочных объектов живой и неживой природы. Неудивительно поэтому, что наряду с молекулярной биологией наука о поверхности в настоящее время является весьма энергично развивающейся областью естествознания.

Поверхность представляет собой междисциплинарный объект, изучение которого имеет собственную специфику в каждой из естественных наук. Отсюда вытекает деление науки о поверхности на такие области, как физика, химия, биология и механика поверхности. В каждой из этих частных областей можно выделить приоритетные направления. К таким направлениям, на наш взгляд, относятся: в области биологии — мембранология, поверхность живой клетки, биоаффинные взаимодействия, молекулярное распознавание; в области физики — аппаратные методы исследования поверхности (РФЭ-, Оже-, ЯМР-спектроскопия, атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопия, зондовые методы), нанотехнология и нанoeлектроника, физика поверхности полупроводников и пленочных материалов; в области вычислительной математики и информатики — математическое моделирование поверхности; в геологии — течение флюидов в порах породы; в химии — избирательная сорбция, катализ, коррозия и, наконец, химическое модифицирование поверхностей. Этому последнему направлению и посвящена настоящая книга.

Поглощение газов, паров и растворенных веществ твердыми телами и жидкостями — сорбция — издавна привлекала внимание практиков и исследователей. Процессы адсорбции — концентрирования вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними, и хемосорбции — сорбции, сопровождающейся образованием химических связей, широко применяются для очистки газов и жидкостей, в хроматографии, в физико-химических исследованиях. Со времени открытия явления сорбции изучаются ее закономерности, термодинамические и кинетические характеристики, зависимость величины сорбции от различных факторов, стехиометрия образующихся при хемосорбции соединений.

Понятно, что при сорбции происходит в той или иной степени изменение свойств сорбента и сорбата. Система «вещество на носителе» зачастую представляет собой новый материал с рядом свойств, которыми не обладали ни носитель, ни сорбированное соединение. В различных областях науки, техники и технологии появились работы, посвященные изучению свойств таких материалов, а сами материалы получают все более широкое распространение. Явление хемосорбции, лежащее в основе получения систем «вещество на носителе», отошло на второй план, в центре внимания оказался сам материал и его свойства. Конечно, и в этом случае исследователей и потребителей интересует, например, прочность связывания нанесенного вещества с поверхностью, но уже в свете дальнейшего использования полученного материала.

Фиксация активного компонента на поверхности носителя может осуществляться за счет физических или химических взаимодействий. Последние предпочтительнее, так как они позволяют добиться существенно большей устойчивости

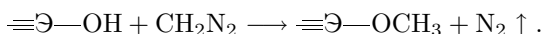
получаемых материалов к различным воздействиям внешней среды и, следовательно, большей стабильности действия поверхностно-модифицированных материалов. При химическом закреплении можно снизить количество наносимого на поверхность активного компонента при сохранении, а иногда даже при улучшении характеристик продукта.

В качестве носителей для закрепления различных соединений используют как органополимерные, так и минеральные подложки. К преимуществам последних относятся химическая стойкость, механическая прочность, ненабухаемость в различных растворителях, термостабильность, радиационная устойчивость, высокая скорость массообмена.

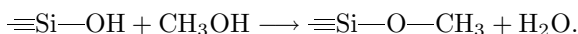
Таким образом, одним из наиболее перспективных путей получения систем «активный компонент на носителе» является химическое закрепление различных соединений на твердых подложках. Действительно, высокоселективные сорбенты, иммобилизованные ферменты, сенсоры, гетерогенные металлокомплексные катализаторы, неподвижные фазы для жидкостной и газовой хроматографии, наполнители полимеров, стабилизаторы эмульсий и многие другие материалы получают путем хемосорбции того или иного активного компонента на подходящем носителе. Химические свойства таких *поверхностно-модифицированных материалов* (ПММ) определяются природой закрепленного соединения, тогда как физико-механические — природой носителя.

1.1. Краткий исторический очерк

Разумно предположить, что мысль о возможности проведения химических реакций между функциональными группами, принадлежащими поверхности твердого тела, и внешним реагентом впервые возникла в первой трети XX столетия у специалистов в области ионного обмена. В самом деле, химическое модифицирование поверхности представляет собой логическое продолжение и развитие идеи ионного обмена. Г. Бергер (1941 г.), изучавший способные к ионному обмену глинистые минералы, в первую очередь монтмориллонит, провел реакцию между поверхностными группами этого минерала и эфирным раствором диазометана [1]:



В последующие годы, по-видимому независимо друг от друга, в разных странах начали проводиться экспериментальные работы по взаимодействию между функциональными группами поверхности твердых тел и специально подобранным реагентом. В нашей стране пионером в области химического модифицирования является А. В. Киселев [2], который, изучая адсорбцию метанола на силикагеле, обнаружил, что пары этого спирта адсорбируются на силикагеле необратимо, и их не удается удалить с поверхности даже при длительном вакуумировании. А. В. Киселев объяснил (1950 г.) наблюдаемый эффект тем, что при адсорбции происходит химическая реакция между силанольными группами силикагеля и метанолом:



В том же 1950 г. появилась публикация швейцарского ученого Г. Дойеля [3], который установил, что под действием таких активных реагентов как тионилхлорид, пропиленоксид, диазометан и др. поверхностные группы ряда алюмосиликатных минералов претерпевают превращения.

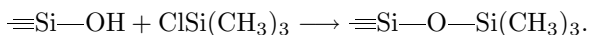
В США в 1947 г. группа исследователей под руководством Р. К. Витта сообщила в секретном отчете Артиллерийскому комитету ВМФ США, что при использовании стекловолокна, обработанного аллилтриэтоксисиланом, прочность стеклополиэфирных композитов увеличивается вдвое по сравнению со стекловолокном, обработанным этилтрихлорсиланом [4]. Понятно, что речь шла о химической реакции между гидроксилами поверхности стекла и силаном, т. е. налицо был типичный случай химического модифицирования поверхности. Интересно, что аллилтриэтоксисилан и по нынешним меркам весьма эффективен как реагент, обеспечивающий тесный контакт между матрицей и полимером (аппрет).

Дальнейшее развитие химии поверхности в США происходило под влиянием двух событий, произошедших в 1963 г. Первым было образование Оперативного комитета по вопросам межфазных границ в волоконных композитах, который признал, что принципы химии поверхности игнорировались и добился финансирования 50-ти исследовательских групп, занимающихся этой областью науки. Вторым событием стала закрытая конференция по межфазным проблемам, организованная ВМФ США, на которой были выработаны основные направления исследований, финансирующихся государством в последующие годы [4].

Таким образом, уже в 1950-е гг. стало ясно, что химическое модифицирование, в принципе, может быть использовано для направленного изменения химических свойств поверхности, прежде всего ее гидрофильности и гидрофобности. Однако еще не было речи об использовании этого приема обработки поверхности для получения материалов и изделий, обладающих заданными химическими свойствами. Проведение поверхностных реакций использовалось тогда для определения природы и концентрации функциональных групп на кремнеземах, алюмосиликатах, графите, саже. Необходимо было исследовать химическую природу поверхности твердых тел. Поэтому в 50–60-е гг. основные усилия специалистов были направлены на детальное изучение состава и свойств функциональных групп поверхности, а также пористой структуры твердых тел (см., напр., обзорные работы [5–8]).

Систематическое исследование модифицирования поверхности кремнезема провела К. Д. Щербакова с сотр. (Дисс. ... докт. хим. наук. — М.: Хим. ф-т. МГУ, 1967). Базовыми методами исследования поверхности послужили адсорбционные и спектральные измерения [6, 9–11]. В качестве модифицирующих агентов в тот период преимущественно использовали спирты и карбоновые кислоты. Эти соединения образуют с гидроксильными группами поверхности легко гидролизующиеся связи, что, кстати, препятствовало использованию продуктов модифицирования в роли материалов.

Существенное продвижение в деле создания гидролитически прочных покрытий связано с работами И. Халаша, К. Унгера, Е. Ковача и др. [12–14], которые применили в качестве модификаторов кремнийорганические соединения. Задачей этих ученых была разработка эффективных сорбентов для хроматографии. Им, по-видимому, не было известно о закрытых работах американцев, использовавших кремнийорганические аппреты для повышения прочности стеклопластиков. Производные органосиланов типа R_nSiX_{4-n} образуют с поверхностными силанолами кремнеземных матриц достаточно устойчивую систему связей $Si-O-Si-C$:

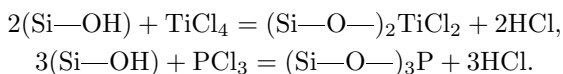


Использование длинноцепочечных алкилсиланов позволило, в частности, разработать эффективные методы гидрофобизации кремнезема и синтеза так называемых «обращенно-фазовых» сорбентов, являющихся основными в современной

жидкостной хроматографии. Таким образом, химическое модифицирование поверхности стало методом синтеза новых материалов.

Рассматривая историю развития химического модифицирования, необходимо упомянуть о блестящей идее Р. Б. Меррифилда, который в начале 1960-х гг. предложил, а затем реализовал сборку олигопептидов на функционализированных органических и минеральных матрицах [15]. В 70-е гг. метод Меррифилда (Нобелевская премия 1984 г.) был распространен на синтез олигонуклеотидов [16] и олигосахаридов [17]. В настоящее время применение реагентов, ковалентно закрепленных на носителе, прочно вошло в арсенал синтетических методов органической химии [18].

В 60-е гг. в области химического модифицирования возникло новое оригинальное направление — так называемое «молекулярное наслаивание». В. Б. Алесковский и С. И. Кольцов [19–21] предложили, а затем вместе с сотрудниками детально разработали процессы взаимодействия поверхностных гидроксильных групп с летучими и легко гидролизующимися галогенидами различных элементов:



Поскольку поверхностные элемент-хлоридные группы могут быть гидролизованы до гидроксидов, процесс молекулярного наслаивания может быть многократно повторен. Продолжить молекулярное наслаивание можно и в случае закрепленных на носителе соединений трехвалентного фосфора, которые надо подвергнуть окислению и последующему гидролизу. Активно развивающийся и в настоящее время метод молекулярного наслаивания позволил разработать методы синтеза большой группы поверхностно-модифицированных материалов, в которых используются самые разнообразные матрицы и ряд неорганических модификаторов.

Дальнейшее развитие химического модифицирования связано с решением задачи закрепления на поверхности носителей координационных соединений переходных металлов. Эти исследования были стимулированы потребностями в гетерогенных катализаторах, сочетающих достоинства гомогенных металлокомплексов и традиционных гетерогенных контактов [22, 23]. Пик развития этого направления пришелся на 70–80-е гг. В нашей стране центром работ по гетерогенным металлокомплексным катализаторам стал Институт катализа в Новосибирске, где под руководством проф. Ю. И. Ермакова (1934–1986) был выполнен весьма обширный комплекс исследований, получивший мировое признание. За рубежом это научное направление развивается и поныне, причем наиболее продуктивно работает группа проф. Бассэ (Лион, Франция), который является лидером в области металлорганической химии поверхности.

Параллельно с закреплением металлокомплексов была решена близкая по смыслу задача иммобилизации ферментов путем их ковалентного закрепления на инертных носителях [24].

В 80-е гг. начал бурно развиваться метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) — один из наиболее мощных инструментальных методов химического анализа. Достигнутые выдающиеся успехи этого метода обусловлены, с одной стороны, совершенствованием аппаратуры, с другой — применением химически модифицированных кремнеземных сорбентов, которые удовлетворяют набору жестких требований ВЭЖХ. Для решения конкретных хроматографических задач были синтезированы многочисленные сорбенты с заранее заданным функциональным покровом [13, 25–27], что, в свою очередь, потребовало разработки новых синтетических методов.

Химическое модифицирование поверхности широко и успешно используется при изготовлении химических и биологических сенсоров. В частности, в последние два десятилетия выполнено значительное число работ по синтезу материалов, представляющих собой электропроводящую основу, химически модифицированную электроактивными соединениями — металлокомплексами, полимерами, ферментами [28, 29].

Следует специально упомянуть о большом блоке исследований, посвященных химическому модифицированию металлических поверхностей. Развиваемые в этом направлении методы основываются на взаимодействии между модификатором и гидроксилами оксидной пленки на металле, а также на прямом взаимодействии поверхностных атомов металла, например, с меркаптанами. Эти работы преследуют как фундаментальные научные цели, так и направлены на решение прикладных задач, например, приготовление чувствительных элементов сенсоров, защита металлов от коррозии и т. д.

Как следует из приведенных выше сведений, наибольшие достижения в химическом модифицировании поверхностей достигнуты в области синтеза. Можно утверждать, что трудно найти класс химических соединений, представители которого не были бы закреплены на поверхности твердых носителей. Для различных практических целей или исходя из теоретических соображений разработаны способы химического модифицирования твердых тел самыми различными соединениями. Это кислоты и основания [30], органические красители [31], хиральные соединения [32], макроциклические комплексообразователи (краун-эфиры, циклодекстрины) [33], каркасные соединения [34], свободные радикалы [35, 36], комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли [36, 37], молекулярные металлические кластеры [38], комплексы переходных металлов [39], синтетические полимеры и олигомеры [41], жидкие кристаллы [41], природные полимеры, такие как ДНК, белки, ферменты, пептиды, сахара [42, 43], вирусы, клетки и даже минеральные частицы [44]. К настоящему времени опубликовано не менее 5 тыс. работ, посвященных химическому модифицированию твердых поверхностей. В этих работах описаны методы закрепления более тысячи различных соединений, использовано порядка сотни разнообразных носителей.

1.2. Основные понятия и терминология

Химическое модифицирование поверхности — интенсивно развивающаяся и формирующаяся область науки и поэтому не имеет устоявшейся и общепринятой терминологии. Зачастую в ней используются определения и понятия, заимствованные из пограничных областей. Так, для обозначения процесса фиксации соединения на поверхности носителя специалисты в различных областях науки употребляют разные термины: «иммобилизация» (в основном применительно к ферментам), «закрепление» и «гетерогенизация» в катализе, «прививка» в химии высокомолекулярных соединений, «хемосорбция» в классической физической химии. На наш взгляд, термин «гетерогенизация» предпочтительнее: он указывает на перевод вещества из гомогенной фазы на поверхность другой фазы — твердого носителя. Ясно, что использование нескольких терминов для обозначения одного и того же процесса или объекта иногда приводит к путанице и неточностям. Однако для того, чтобы излагаемый материал был понятен специалистам разных направлений, привыкшим к своей терминологии, в настоящей книге используются различные варианты названий. Ниже даны определения [45], которые, по нашему мнению,

наиболее полно отражают специфику предмета и могут быть рекомендованы к использованию.

Химическое модифицирование поверхности — химические превращения поверхностных функциональных групп, не затрагивающие остов носителя. Данное определение выражает суть «остовой» гипотезы, выдвинутой В. Б. Алесковским [46] и предусматривает четкое разграничение химического модифицирования и гетерогенных химических реакций, которые распространяются вглубь носителя (растворение, разложение) или приводят к наращиванию остова (образование новой фазы, осаждение и др.). Вероятно, все гетерогенные химические реакции начинающиеся с поверхности, включают в качестве начальной стадии реакцию химического модифицирования.

Носитель (подложка, матрица) — конформационно-жесткое, ненабухающее твердое тело. Носители могут различаться по химической природе (металлы, оксиды, силаноспшитые органические полимеры), по морфологии (кристаллические, аморфные), по структуре (высокодисперсные, планарные, пористые) и т. п. Принципиальным является лишь требование конформационной жесткости носителя.

На практике в большинстве случаев в качестве носителей для химического модифицирования используются неорганические оксиды или металлы, поверхность которых в результате взаимодействия с активными компонентами атмосферы (кислород, водяной пар) покрыта оксидной пленкой. На поверхности оксидов имеются кислородсодержащие (чаще всего гидроксильные) группы, связанные с атомами остова носителя, это так называемые *структурные* функциональные группы. Не менее 80 % всех работ по химическому модифицированию выполнено с применением кремнеземных носителей, что обусловлено «мягкостью» поверхностных гидроксидов — силанолов — и доступностью и широким выбором выпускаемых промышленностью кремнеземов.

В случае благородно-металлических носителей в качестве структурных функциональных групп следует рассматривать атомы металла, локализованные в поверхностном слое. Эти атомы (Au, Ag, Pt) способны вступать во взаимодействие с такими реагентами, как меркаптаны.

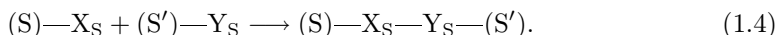
В органических полимерных носителях в роли структурных групп выступают функциональные группы основной или боковых цепей полимера. У некоторых носителей, например, на основе углерода (графит, алмаз, сажа, активные угли), поверхностные функциональные группы образуются при окислении атомов остова кислородом воздуха.

Природа структурных функциональных групп и их поверхностная концентрация зависят от природы носителя, его кристаллической или аморфной структуры и предистории образца. Наличие структурных функциональных групп поверхности твердых тел является ее фундаментальным свойством, на котором базируется *химия привитых поверхностных соединений* (ППС).

Модификатор (прививаемое вещество) — участник процесса химического модифицирования (молекула, полимер, частица), реагирующий химически с поверхностными функциональными группами.

Ниже представлены основные типы реакций химического модифицирования (S — носитель; X , Y — модификаторы; X_S , Y_S — поверхностные привитые группы

(структурные группы поверхности не показаны):



Взаимодействие между молекулой модификатора и структурной поверхностной группой, приводящее к закреплению модификатора, называется реакцией *иммобилизации* (уравнение 1.1). Последующие превращения привитых групп с участием модификатора другой природы или без него называются реакциями *поверхностной сборки* (уравнения 1.2 и 1.3). Кроме того, возможны реакции между привитыми молекулами, закрепленными на различных носителях (уравнение 1.4).

Привитый слой — совокупность функциональных групп, привитых молекул, веществ, ковалентно закрепленных на поверхности. Его составляющими элементами являются собственно привитые молекулы, часть остова носителя и остаточные структурные группы поверхности.

Наряду с химическим составом, важнейшими свойствами привитого слоя являются *плотность прививки* и распределение привитых групп по поверхности. Последнее свойство особенно важно для привитых слоев с низкой плотностью прививки.

Несмотря на большое разнообразие встречающихся поверхностно-модифицированных материалов, в их строении всегда можно выделить общие составляющие элементы (рис. 1.1.):

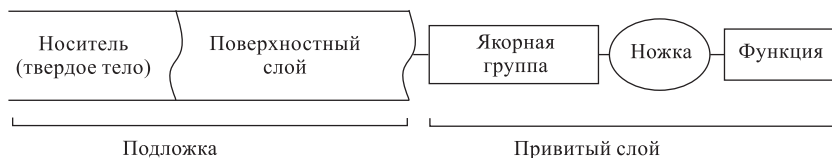


Рис. 1.1. Общая схема поверхностно-модифицированного материала

Наиболее точно приведенная схема соответствует мономолекулярным привитым слоям, однако практически в любом привитом слое более или менее строго можно выделить *якорную группу*, которая ответственна за фиксацию привитого соединения, *ножку* или, пользуясь зарубежной терминологией, *спейсер* или *линкер*, который представляет собой группу, отделяющую привитое соединение от поверхности, и обобщенную *функцию*, т. е. группу (или группы), в которой сосредоточены свойства привитого соединения (комплексообразующие, каталитические, адсорбционные и др.).

Поверхностная концентрация — параметр, характеризующий количество вещества, закрепленного на поверхности образца. Здесь необходимо сделать два замечания. Во-первых, количество привитого вещества следует относить к единице поверхности, а не к единице массы носителя:

$$C_s(\text{моль/м}^2) = m_s/S. \quad (1.5)$$

При таком определении можно сравнивать привитые соединения, закрепленные на разных подложках, от граней монокристаллов до высокодисперсных пористых носителей с площадью удельной поверхности в сотни квадратных метров на грамм. Во-вторых, поверхностная концентрация является информативной величиной только в том случае, когда известна площадь поверхности S , доступной для рассматриваемых молекул. На практике этим, как правило, пренебрегают и рассчитывают поверхностную концентрацию, исходя из удельной поверхности, определенной для какого-нибудь одного сорбата, чаще всего азота, S_{N_2} (БЭТ). В действительности это может приводить к существенным ошибкам, поскольку удельная поверхность, вообще говоря, зависит от размера молекул сорбата:

$$C_l = m_l/S_l \neq m_l/S_{N_2}. \quad (1.6)$$

Неучет этого обстоятельства приводит к завышению поверхностной концентрации. Только у геометрически однородных (молекулярно гладких) носителей будут равны величины поверхности, доступной для сорбатов разного размера, тогда как у многих пористых носителей величина удельной поверхности заметно уменьшается с ростом размера сорбата.

Удобным параметром, характеризующим количество вещества в привитом слое, является *плотность прививки* — число функциональных групп (молекул, частиц), закрепленных на поверхности. Плотность прививки выражают в группах или молекулах на единицу площади, обычно на квадратный нанометр поверхности. Для быстрого перехода от поверхностной концентрации c_s , выраженной в мкмоль/м², к плотности прививки ρ (групп/нм²) полезно запомнить следующее соотношение:

$$\rho = c_s \cdot 0,6. \quad (1.7)$$

Наряду с плотностью прививки для описания привитых слоев можно использовать *площадь, приходящуюся на одну молекулу в привитом слое* (σ), которая связана с плотностью прививки очевидным соотношением

$$\sigma = 1/\rho. \quad (1.8)$$

Следует отметить, что плотность прививки и площадь, приходящаяся на одну молекулу, имеют ясный физический смысл только для мономерных привитых слоев. Тем не менее указанные величины широко используются и для описания полимерных привитых слоев, однако в этих случаях следует говорить об эффективных ρ и σ .

Для сравнения различных мономерных привитых слоев полезным является понятие *максимальной плотности прививки* (ρ_{\max}), которая определяется как максимально теоретически возможное значение плотности прививки для привитого слоя данного типа. Максимальная плотность прививки определяется либо размером прививаемой молекулы (стерический контроль), либо расстоянием между реакционными центрами на поверхности (в зависимости от того, какая величина меньше). В подавляющем большинстве случаев химического модифицирования поверхности ρ_{\max} определяется размерами модификатора.

Степень заполнения поверхности (θ) — безразмерный параметр, характеризующий близость привитого слоя к максимально плотной упаковке:

$$\theta = \rho/\rho_{\max}. \quad (1.9)$$

Некоторые авторы предлагают определять степень заполнения по отношению к числу реакционных центров поверхности, например, к числу гидроксильных на

единице поверхности $N_{\text{ОН}}$:

$$\theta^* = \rho / N_{\text{ОН}}. \quad (1.10)$$

Такой выбор представляется неудачным, поскольку он указывает только степень замещения поверхностных групп модификатором и не отражает собственно плотности упаковки молекул в привитом слое. Пользуясь этим определением, мы получим, что для предельно упакованных монослоев триметилхлорсилана ($\rho = \rho_{\text{max}} = 2,8$ групп/нм²) степень заполнения по уравнению (1.10) будет $\theta^* = 0,58$ для кремнезема ($N_{\text{ОН}} \approx 4,8$ групп/нм²), $\theta^* = 0,35$ для диоксида титана ($N_{\text{ОН}} \approx 8$ групп/нм²) и $\theta^* = 0,23$ для диоксида циркония ($N_{\text{ОН}} \approx 12$ групп/нм²). Вместе с тем плотность упаковки молекул на поверхности во всех трех случаях одинакова и, пользуясь уравнением (1.9), получаем степень заполнения поверхности $\theta = 1$.

1.3. Химия привитых поверхностных соединений

Рассмотрение общей схемы привитого поверхностного соединения (см. рис. 1.1) приводит к важному выводу: *многообразие поверхностно-модифицированных твердых тел неисчерпаемо*. Действительно, к концу XX столетия было известно по разным оценкам от 12 до 15 миллионов химических соединений; понятно, что предела в синтезе новых веществ нет, т.е. множество химических соединений открыто. Нет принципиальных препятствий для закрепления на поверхности носителя практически любой молекулы. Следовательно, открытым является и множество привитых поверхностных соединений. Кроме того, в широких пределах может меняться ряд параметров поверхностно-модифицированных материалов: химическая природа закрепленного вещества, морфология и химическая природа носителя, строение и длина ножки-спейсера и, наконец, структура привитого слоя. Привитый слой может быть мономерным или полимерным, плотным или неплотным, моно- и полифункциональным. Различным может быть и распределение привитых молекул: статистически беспорядочным, островковым или регулярным. Возможен (и реализован!) вариант, когда внутренняя поверхность пор (в пористой матрице) модифицирована группами одной природы, а внешняя поверхность частиц — другой.

Таким образом, можно говорить о том, что на стыке нескольких фундаментальных научных дисциплин — неорганической, органической, коллоидной химии и химии высокомолекулярных соединений — сложилось новое научное направление: *химия привитых поверхностных соединений* (ППС). Это научное направление имеет свой объект исследования — твердое тело, представляющее собой носитель с химически закрепленным на его поверхности слоем молекул, их агрегатов или макроскопических частиц. Важно, что этот объект нельзя свести к объектам смежных разделов химии. Наличие носителя (пористого или непористого, органического или минерального, синтетического или природного) и химически привитого слоя делают рассматриваемый объект, с одной стороны, уникальным, с другой — чрезвычайно многообразным.

Легко показать, что объект химии привитых поверхностных соединений вследствие своей двойственной природы не попадает в ведение ни одной из классических химических дисциплин. Вместе с тем между химией ППС и соседними областями нет резких границ. Так, переход от жестких ненабухающих матриц к гелевым

структурам приводит в область полимераналогичных превращений, присущих высокомолекулярным соединениям; по мере уменьшения прочности химических связей между закрепляемыми молекулами и поверхностью происходит плавный переход в область адсорбционных явлений, относящуюся к классической коллоидной химии; увеличение дисперсности носителя неминуемо приведет в область молекулярной дисперсности, т. е. в рамки «обычной» органической или неорганической химии.

Основная задача химии ППС заключается в том, чтобы выявить закономерности, управляющие синтезом поверхностно-модифицированных материалов и научиться осуществлять направленный синтез веществ и материалов с заранее заданными свойствами.

1.4. Специфические особенности химии привитых поверхностных соединений

Итак, объект химии ППС состоит из носителя и привитого слоя. Привитый слой занимает центральное место в химии ППС. Без преувеличения можно сказать, что химия поверхностных соединений — это химия привитых слоев. Действительно, именно состав, структура и другие свойства привитого слоя в основном определяют свойства поверхностно-модифицированных материалов. Отметим специфические особенности привитого слоя как объекта исследования.

Привитый слой двумерен, т. е. представляет собой систему с пониженной размерностью. Двумерность привитого слоя вносит принципиальные особенности при количественном описании поверхностно-модифицированных материалов и некоторых процессов, происходящих на поверхности. Отметим, что полимолекулярные привитые слои, толщиной в десятки нанометров и более, могут рассматриваться как привитые слои, обладающие трехмерной структурой. Однако даже «толстые» привитые слои являются, по существу, границей раздела фаз (со всеми вытекающими особенностями) и вряд ли могут быть выделены в отдельную фазу. По определению привитый слой находится на границе раздела фаз, сам фазой не являясь.

Привитый слой макромолекулярен. Его следует рассматривать как своеобразную макромолекулу (надмолекулу), образованную поверхностным слоем подложки и привитыми группами и являющуюся носителем химических свойств модифицированных поверхностей.

Интересным является вопрос о минимальных размерах фрагмента привитого слоя (структурной единицы), отражающего свойства модифицированной поверхности. Минимальные размеры представительного фрагмента привитого слоя — так сказать, кванта привитого слоя — связаны с параметрами кристаллической структуры поверхностного слоя носителя, его пористой структурой, поверхностной концентрацией и размерами привитых молекул.

Характеристические размеры привитого слоя могут изменяться в широких пределах. Например, для поверхности монокристаллического кварца, в силанольных группах которого протоны замещены на дейтерий, полная информация о структуре и свойствах привитого слоя содержится на площадке, равной площади элементарной кристаллической ячейки кварца. Для высокоупорядоченных самособирающихся монослоев характеристическим будет размер домена. Для химически модифицированных пористых корпускулярных носителей характеристичным является размер первичной частицы носителя, а для привитых слоев, содержащих закрепленные макромолекулы, микроорганизмы, клетки и др. — размер закрепленных частиц.

В качестве следствия, вытекающего из макромолекулярности привитого слоя как объекта исследования, важно отметить, что классифицировать привитые поверхностные соединения следует именно по типу привитых слоев. Классификации, основанные только на химической природе молекул, являются недостаточными, поскольку в результате взаимодействия привитых молекул между собой и с носителем приобретаются новые свойства.

Привитый слой полифункционален. В привитом слое всегда присутствуют группы различной химической природы. Получение монофункционального привитого слоя — труднореализуемая, практически недостижимая задача. Пожалуй, единственным примером являются самособирающиеся монослои алкилтрихлорсиланов на кремнии и алкилтиолов на золоте, которые, благодаря близкой к идеальной упаковке молекул, подходят под определение монофункциональных поверхностей. В остальных случаях из-за стерических затруднений при реакциях на поверхности, вследствие неполноты протекания реакций, полифункциональности исходной поверхности, а также из-за неизбежного образования побочных продуктов поверхностных реакций привитый слой представляет собой набор нескольких типов функциональных групп. Таким образом, в химии привитых поверхностных соединений может быть сформулировано правило: *число типов привитых функциональных групп* $N \geq n + 1$, где n — число стадий синтеза на поверхности.

Многими авторами было показано, что при проведении реакций в привитом слое, наряду с основным продуктом на поверхности присутствуют продукты побочных реакций. Например, при взаимодействии первичных аминов с привитыми галогеналкильными группами кроме основного продукта — вторичного амина — на поверхности в значительном количестве присутствуют продукты многократного алкилирования (рис. 1.2).

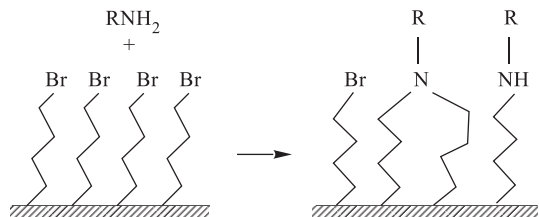


Рис. 1.2. Одно- и двухкратное алкилирование первичных аминов на поверхности с привитыми бромалкильными группами

В отличие от обычной «гомогенной» химии привитый слой нельзя очистить перегонкой или хроматографией. Для получения химически однородных привитых слоев в распоряжении исследователя остается только подбор реагентов и условий модифицирования поверхности.

Однако наиболее типичная ситуация — это неполное протекание реакции. Один из самых распространенных классов модификаторов — силаны — при реакции с поверхно-

стью пористого кремнезема взаимодействуют не более, чем с половиной силанольных групп поверхности кремнезема. Этот эффект объясняется пространственными ограничениями и тем сильнее проявляется, чем меньше размер пор носителя.

Взаимное влияние привитых молекул и их взаимодействие с носителем — еще одна специфическая особенность привитых слоев и поверхностных соединений. Благодаря этому фактору часто после прививки на поверхность химические свойства молекул значительно изменяются. Например, основность привитых аминосоединений на кремнеземе заметно уменьшается из-за их взаимодействия с силанольными группами поверхности по типу «арочных структур» (рис. 1.3).

Известны случаи значительного повышения стабильности нестойких соединений после их закрепления на носителе. Так, гетерогенизированные ион-радикальные

соли тетрацианхинодиметана устойчивы к окислению на воздухе в течение нескольких лет, тогда как их гомогенные аналоги окисляются на воздухе за несколько минут. Широко распространен эффект повышения термической устойчивости некоторых соединений, например ферментов, после их закрепления на поверхности.

Химия привитых поверхностных соединений — химия твердого состояния. Привитый слой образован иммобилизованными молекулами, что в буквальном переводе означает «лишенными подвижности». В действительности привитые молекулы лишены только возможности двигаться как целое, сохранив в значительной мере подвижность своих частей. С помощью спектроскопии ЭПР было показано, что время корреляции вращения спин-меченых привитых молекул составляет 10^{-7} – 10^{-8} с. Время корреляции — параметр, характеризующий вращательную подвижность спиновых меток. Для сравнения: время корреляции $\sim 10^{-7}$ с наблюдается для замороженных растворов нитроксильного радикала при температуре жидкого азота, тогда как при комнатной

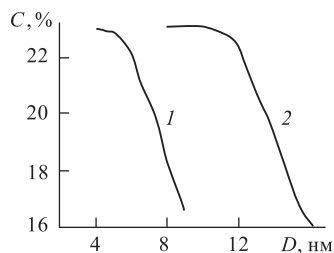


Рис. 1.4. Расчетная зависимость содержания привитого углерода от среднего диаметра пор силикагеля. Модель цилиндрических пор, нормальное распределение пор, дисперсия распределения 1 нм. Привитые цепи C_8H_{17} (1) и $C_{18}H_{37}$ (2)

температуре время корреляции составляет 10^{-11} с. Еще одной специфической особенностью привитого слоя как объекта исследования является его небольшое абсолютное содержание в образце, в особенности для носителей с низкой удельной поверхностью. С увеличением удельной поверхности доля поверхности носителя, приходящаяся на привитый слой, возрастает, однако и для высокодисперсных носителей существуют естественные ограничения максимального количества привитого вещества.

Так, для пористых носителей с ростом удельной поверхности (за счет уменьшения диаметра пор) содержание привитого вещества увеличивается лишь до определенного предела из-за стерических затруднений, возникающих в слишком маленьких порах (рис. 1.4). Например, из хроматографической практики хорошо известно, что невозможно получить сорбент на основе пористого кремнезема и монофункционального модификатора с содержанием привитого вещества более 24–25 %. Серьезные трудности воз-

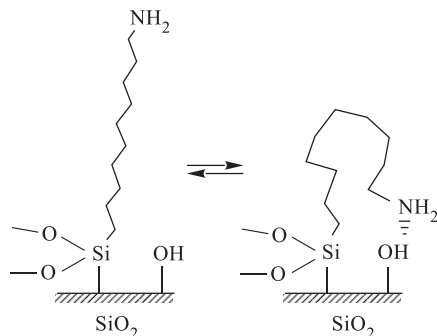


Рис. 1.3. Основность привитых аминогрупп на кремнеземе может быть понижена из-за взаимодействия с остаточными силаноллами

Список литературы

1. *Berger G.* // Chem. Weekblad. 1941. V. 38. P. 42.
2. *Джизигит О. М., Микос-Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Щербакова К. Д.* // ДАН СССР. 1950. Т. 70. С. 441.
3. *Deuel H., Huber G., Iberg R.* // Helv. Chim. Acta. 1950. V. 33. P. 1229.
4. *Plueddeman E. P.* Silane coupling agents. — NY-London, 1991.
5. Методы исследования структуры высокодисперсных пористых тел / Под ред. М. М. Дубинина. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. 1; 1958. Т. 2.
6. Поверхностные химические соединения и их роль в явлении адсорбции / Под ред. А. В. Киселева. — М.: Изд-во МГУ, 1957.
7. *Snyder L. R., Ward J. W.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3941.
8. *Неймарк И. Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. — Киев: Наукова думка, 1982.
9. *Киселев А. В., Лыгин В. И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. — М.: Наука, 1972.
10. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. — М.: Мир, 1984.
11. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. — М.: Мир, 1969.
12. *Sebastian I., Halasz I.* // Chromatogr. 1974. V. 7. P. 371.
13. *Unger K. K.* Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography // J. Chromatogr. Libr. Amsterdam: Elsevier, 1979. V. 16.
14. *Bokasanyi L., Liardon O., Kovats E.* // Adv. Coll. Int. Sci. 1976. V. 6. P. 95.
15. *Merrifield R. B.* // JACS. 1963. V. 85. P. 2149.
16. *Koster H.* // Tetr. Lett. 1972. V. 13. P. 1527.
17. *Eby R., Schuerch C.* // Carbohydrate Res. 1975. V. 39. P. 151.
18. Polymer-supported reaction in organic synthesis. / Ed. by P. Hodge, D. C. Sherrington. — Chichester: Wiley, 1980.
19. *Алесковский В. Б., Кольцов С. И.* // Тез. докл. науч.-техн. конф. — Л.: ЛТИ, 1965.
20. *Алесковский В. Б.* // Ж. прикл. хим. 1974. Т. 47, № 10. С. 2145.
21. *Алесковский В. Б.* // Вестн. АН СССР. 1975. № 6. С. 45.
22. *Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н.* Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. — Новосибирск: Наука, 1980.
23. *Лисичкин Г. В., Юффа А. Я.* Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. — М.: Химия, 1981.
24. Введение в прикладную энзимологию. Имобилизованные ферменты / Под ред. И. В. Березина и К. Мартинек. — М.: Изд-во МГУ, 1982.
25. Bonded stationary phases in chromatography. / Ed. by E. Grushka. — Ann Arbor Sci., 1974.
26. *Sander L. C., Wise S. A.* // CRC Anal. Chem. 1987. V. 18. Iss. 4. P. 299.
27. *Стыскин Е. Л., Ицксон Л. Б., Брауде Е. В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. — М.: Химия, 1986.
28. *Murray R.* // Electroanal. Chem. 1984. № 13. P. 191.
29. *Тарасевич М. Р., Богдановская В. А.* // ЖВХО. 1989. Т. 34, № 3. С. 349.
30. *Кудрявцев Г. В., Бернадюк С. З., Лисичкин Г. В.* // Усп. хим. 1989. Т. 58, № 4. С. 684.
31. *Маркин С. В., Кудрявцев Г. В., Юдин А. В. и др.* // ЖОХ. 1985. Т. 55. С. 2761.
32. *Pirkle W. H., Finn J. M., Scheiner J. L.* // JACS. 1981. V. 103. P. 3964.
33. *Armstrong D. W., DeMond W.* // J. Chrom. Sci. 1984. V. 22. P. 411.

34. *Yang S. S., Gilpen R. K.* // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 2750.
35. *Sistovaris N., Riede W. O., Sillescu H.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1975. V. 79. P. 882.
36. *Лисичкин Г. В., Староверов С. М., Голубев В. Б., Фадеев А. Ю.* // *ДАН СССР.* 1987. Т. 294. С. 1165.
37. *Староверов С. М., Фадеев А. Ю., Голубев В. Б., Лисичкин Г. В.* // *Хим. физика.* 1988. Т. 7. С. 93.
38. *Юффа А. Я., Лисичкин Г. В.* // *Усп. хим.* 1986. Т. 55, № 9. С. 1452.
39. *Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов.* / Пер. с англ. — М.: Мир, 1989.
40. *Кудрявцев Г. В., Вировец Ю. П., Лисичкин Г. В.* // *Направленный синтез твердых веществ. Вып. 3.* — СПб.: Изд-во СПб ун-та, 1992. С. 52.
41. *Taylor P. J., Sherman P. L.* // *J. Liq. Chromatogr.* 1979. V. 2. P. 1271.
42. *Туркова Я. Аффинная хроматография.* — М.: Мир, 1980.
43. *Хохлова Т. Д., Никитин Ю. С., Ворошилова О. И.* // *ЖВХО.* 1989. Т. 34, № 3. С. 363.
44. *Сердан А. А., Богословский С. Ю., Нестеренко П. Н.* // *ЖФХ.* 1991. Т. 65, № 10. С. 2638.
45. *Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю.* // *ЖВХО.* 1996. Т. 40, № 3. С. 65.
46. *Алесковский В. Б. Химия твердых веществ.* — М.: Высш. шк., 1978.

Вопросы и задания к главе 1

1. Перечислите специфические особенности привитых слоев как объектов исследования.
2. Какие компоненты включает структурная единица (минимальный фрагмент) привитого слоя?
3. Какая из характеристик: процентное содержание углерода в образце, количество привитых групп на квадратный метр поверхности или количество привитых групп на грамм носителя наиболее адекватно отражает степень экранирования поверхности?
4. Известно, что при увеличении удельной поверхности пористых носителей без изменения размера их частиц количество привитого материала сначала линейно растет, а после некоторого предела остается постоянным. Объясните это явление. Как будет изменяться количество материала, привитого к поверхности порошка, состоящего из непористых частиц, при увеличении удельной поверхности последнего?
5. Каков массовый процент углерода в образце монокристалла кварца, модифицированного избытком триметилхлорсилана (масса образца 1 г, поверхность 3 см^2)? Какими методами, по вашему мнению, следует изучать привитые слои на гладких поверхностях?
6. Известно, что предельная плотность прививки триметилсилильных групп на поверхности кремнезема составляет $2,8 \text{ нм}^{-2}$. Оцените предельную плотность прививки триметилсилильных групп на поверхности диоксида циркония, если известно, что поверхностная концентрация ОН-групп составляет для кремнезема $4,5 \text{ нм}^{-2}$, а для диоксида циркония — 12 нм^{-2} .
7. Почему, на ваш взгляд, образование однородных монослоев отмечено только в реакции алкилтрихлорсиланов с кремнием или алкилтиолов с золотом? Какими, по вашему мнению, должны быть алкильные радикалы для успешного образования однородных монослоев?
8. Почему метод поверхностной сборки обычно приводит к получению полифункциональных привитых слоев?
9. Известно, что золото и серебро могут быть модифицированы алкилтиолами. Что необходимо предпринять для образования привитого слоя алкилтиолов на поверхности алюминия или магния?
10. Как, на ваш взгляд, будет зависеть основность привитых на поверхность кремнезема первичных аминогрупп от длины ножки, отделяющей аминогруппу от поверхности?

Глава 2

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ

2.1. Выбор носителя.

Общие и специальные требования к носителю

Минеральные носители, применяемые в химии привитых поверхностных соединений для синтеза поверхностно-модифицированных материалов, весьма разнообразны по своим свойствам. Их применение зависит от поставленных задач и рабочих условий, они могут быть выбраны из широкого круга оксидов, металлов, цеолитов, углей и др. В настоящее время в качестве носителей наиболее широко используются аморфные пористые кремнеземы. По различным оценкам от 60 до 80 % всех поверхностно-модифицированных материалов изготавливают на основе кремнезёмов, что обусловлено их весьма существенными достоинствами. Прежде всего, это возможность варьирования в широких пределах их структурных характеристик (величина удельной поверхности, диаметр и объем пор, размер и форма частиц). Важным преимуществом кремнезема является его незначительная собственная каталитическая активность, что резко снижает вероятность протекания на нем нежелательных побочных реакций — обычно такие реакции характерны для носителей, обладающих высокой кислотностью. Каталитическая инертность кремнезема позволяет использовать для его модифицирования даже лабильные органические соединения. Необходимо также отметить хорошую изученность кремнезёмов, их доступность и относительную дешевизну.

Понятно, однако, что если стоит задача изготовления полупроводникового сенсора или, например, создания защитного покрытия на металлической поверхности, то исследователь оказывается вынужденным разрабатывать методы химического модифицирования диоксида олова или оксидной пленки на металлическом цинке. В таких случаях химическая природа носителя оказывается определяющей. Естественно, что химические свойства оксидных поверхностей сильно различаются, каждая из них имеет собственные особенности, и универсальных методик химического модифицирования не существует. Тем не менее, при решении любой задачи, связанной с химическим модифицированием поверхности, на первом этапе следует выяснить, как аналогичная задача решается на поверхности кремнезема.

В тех случаях, когда у исследователя имеется хотя бы ограниченный выбор химической природы носителя, необходимо учитывать следующие общие и специальные требования к ним. К общим требованиям относятся: жесткость каркаса, стойкость к растворителям, ненабухаемость, термическая и гидролитическая стабильность.

Жесткость каркаса необходима для сохранения формы частиц и структурных характеристик носителя. Понятно, что механически непрочные частицы легко разрушаются при работе в каталитических реакторах, при упаковке в хроматографические колонны или сорбционные ловушки, а это, в свою очередь, приводит к повышенной потере исходных веществ и катализаторов в реакциях, к увеличению сопротивления хроматографических колонн и падению эффективности разделения,

к невозможности пропускания больших объемов газов через сорбционные аппараты и т. д.

Стойкость к растворителям обычно не представляет проблемы при использовании минеральных носителей. Исключением является возможность образования растворимых комплексов переходных металлов, которые получаются при взаимодействии оксида переходного металла с комплексообразующим растворителем. Кроме того, следует учитывать возможность растворения поверхностного слоя оксидных носителей в галогеноводородных кислотах, образующихся при взаимодействии носителя с галогенсиланами или другими галогенсодержащими модификаторами.

Гидролитическая стабильность минеральных носителей сильно зависит от их химической природы и колеблется в широких пределах. Так, аморфные кремнеземы неустойчивы в сильноокислых и щелочных средах. Растворимость частиц кремнезема максимальна в кислых средах при $\text{pH} = 0,1$, примерно постоянна в области $\text{pH} = 2 \div 8$ и минимальна при $\text{pH} = 7$. В интервале $\text{pH} = 3 \div 6$ скорость растворения пропорциональна концентрации ионов OH^- в растворе; выше $\text{pH} = 9$ растворимость увеличивается экспоненциально, а выше $\text{pH} = 10,7$ весь твердый аморфный кремнезем переходит в растворимый силикат.

Интересно отметить, что растворимость кремнезема в деионизированной воде выше, чем в воде, бывшей в контакте с кремнеземом, что, впрочем, вполне объяснимо с физико-химической точки зрения.

Важно упомянуть, что химическое модифицирование поверхности минеральных материалов органическими веществами, в особенности гидрофобными (привитые углеводородные, а еще лучше полифторуглеводородные группы), сильно расширяет pH -интервал гидролитической устойчивости материалов.

Достоинством минеральных носителей является их ненабухаемость в растворителях. Исключение составляют некоторые сорта глин, подверженных набуханию в воде и сильнополярных растворителях.

Термическая стабильность минеральных носителей зависит от их химической природы и меняется в широких пределах. Она минимальна для оксидов благородных металлов и чрезвычайно велика для оксидов титана, циркония, алюминия, кремния. Это, конечно, не означает, что материалы, полученные путем химического модифицирования оксидов, будут так же стабильны термически, как и исходный носитель.

Кроме перечисленных выше общих параметров, к минеральным носителям предъявляются и специальные требования: наличие пор определенного размера, полностью или частично гидроксильированная поверхность, определенный размер и форма частиц, однородность по фракционному составу. Выбор этих параметров определяется функцией синтезируемого поверхностно-модифицированного материала. Так, в гетерогенном катализе целесообразно применять средне- и широкопористые носители (диаметр пор не менее десятков нанометров), чтобы обеспечить высокую скорость диффузии и доступность всей поверхности катализатора для молекул реагентов. В газовой хроматографии используют частицы средней пористости (диаметр пор 2–50 нм), тогда как в жидкостной — от 6 до сотен нанометров в зависимости от решаемой задачи. Для сорбционного поглощения примесей из газов (углеводородов, воды и др.) применяются тонкопористые сорбенты (диаметр пор — единицы нанометров).

Важным свойством носителей помимо среднего размера пор является степень насыщенности поверхности активными, чаще всего гидроксильными, группами.

Она определяет максимально возможное количество модифицирующих групп, которые могут быть химически связаны с поверхностью. Для кремнезема предельная концентрация поверхностных гидроксильных (силанольных) групп составляет $4,6\text{--}4,9 \text{ нм}^{-2}$.

Средний диаметр частиц $d_{\text{ч}}$ применяемого носителя должен быть оптимален для конкретной цели. Например, в аналитической газовой хроматографии применяют частицы с $d_{\text{ч}} = 100 \div 250 \text{ мкм}$, в препаративной газовой хроматографии $d_{\text{ч}} = 0,3 \div 0,6 \text{ мм}$, так как скорость диффузии молекул хроматографируемых веществ достаточно велика. В жидкостной хроматографии, а особенно в ВЭЖХ, размер частиц должен быть гораздо меньше, так как скорость диффузии молекул разделяемых веществ в жидкости на 2–3 порядка меньше, чем в газе. Поэтому в ВЭЖХ применяют частицы с $d_{\text{ч}} = 5\text{--}10 \text{ мкм}$ и менее. Наиболее высокая эффективность получена для хроматографических колонок, частицы насадки которых имеют $d_{\text{ч}} = 2 \text{ мкм}$. Особые требования предъявляются к размеру и форме частиц в промышленной жидкостной хроматографии (см. разд. 8.2.7).

Для некоторых областей применения поверхностно-модифицированных материалов существенным является однородность фракционного состава частиц. В ВЭЖХ наличие даже небольшого количества пылевидных частиц сильно снижает проницаемость колонн, что увеличивает перепад давления между узлом ввода пробы и детектором и ухудшает эффективность разделения. Это совершенно недопустимо в промышленной жидкостной хроматографии (разд. 8.2.7). Сопротивление сорбционных устройств также намного выше в том случае, когда диаметры частиц различаются на порядок и более, чем в случае частиц примерно одинакового размера.

Удельное сопротивление колонн, ловушек и патронов значительно повышается, когда частицы имеют неправильную форму. Для кремнезёмов задача промышленного получения сферических частиц с весьма узким распределением по размеру в настоящее время решена, тогда как для других оксидных носителей имеются лишь немногочисленные лабораторные разработки.

Таким образом, исходя из перечисленных выше общих и специальных требований, для решения почти каждой задачи может быть подобран соответствующий носитель.

Нередко перед исследователями, особенно перед специалистами в области катализа, встает вопрос о том, какой носитель имеет смысл выбрать для синтеза гетерогенных металлокомплексных катализаторов — органический или минеральный. При ответе на этот вопрос следует учитывать, что у каждого из этих двух классов носителей имеются свои особенности, достоинства и недостатки. Рассмотрим их.

Главное достоинство органических полимеров как носителей состоит в том, что концентрация функциональных групп, по которым может быть проведена прививка активных центров, почти на порядок выше, чем у минеральных подложек. В пределе каждая функциональная группа в полимерной цепочке может быть модифицирована. На практике столь высокой степени модифицирования добиться не удастся, поскольку, с одной стороны, возникают стерические препятствия — прививаемые объемистые металлосодержащие центры мешают друг другу. С другой стороны, во избежание чересчур сильного набухания в качестве носителей используют сшитые полимеры, в которых доступна лишь часть функциональных групп. Тем не менее, плотность прививки активных центров на полимерных носителях весьма высока. Поэтому, если критичной является концентрация активных

центров в единице объема катализатора, следует остановить выбор на органическом полимере. Однако более высокая по сравнению с минеральными носителями химическая активность органических полимеров ограничивает их использование в качестве носителей. Так, вряд ли целесообразно использовать органополимерные подложки для синтеза катализаторов окисления: наряду с основной реакцией в этом случае возможен процесс окисления и последующей деструкции носителя.

К преимуществам минеральных носителей относятся: ненабухаемость в различных растворителях (что позволяет не делать поправки на набухание при заполнении каталитического реактора), механическая прочность, термостабильность, высокая скорость массообмена.

Ясно, что минеральные и органические носители взаимно дополняют друг друга, и выбор носителя для каждой конкретной задачи должен проводиться с учетом их преимуществ и недостатков. Химическое модифицирование высокомолекулярных органических соединений, направленное на изменение их физико-химических свойств, относится к области полимераналогичных превращений химии ВМС и в настоящей книге не рассматривается. Напомним, что мы ограничиваемся описанием процессов, происходящих на поверхности ненабухающих твердых тел, тогда как полимераналогичные превращения происходят в объеме полимера*.

Применение высокомолекулярных соединений в качестве носителей детально рассмотрено в монографиях [1,2].

2.2. Химия поверхности оксидов

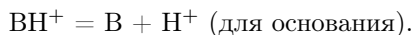
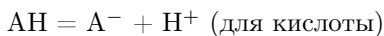
Оксидные поверхности наиболее распространены как носители для химического модифицирования. Действительно, помимо оксидов как таковых, оксидную поверхность имеет большинство металлов, которые при обычных условиях покрыты оксидной пленкой. Соли многих кислородных кислот, прежде всего алумосиликаты, можно представить в первом приближении как смешанные оксиды. Среди неорганических соединений — носителей поверхностно-модифицированных материалов — заведомо неоксидную поверхность имеют только благородные металлы, ионные кристаллы таких солей, как галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов, атомные кристаллы бинарных соединений (карбиды, силициды, бориды, нитриды и т. п.). Таким образом, доля оксидных поверхностей среди всего множества минеральных носителей весьма существенна. Отсюда вытекает проблема разработки общего подхода к отображению химических свойств поверхности оксидов.

Наибольших успехов в обобщенном описании кислотно-основных свойств поверхности добился Е. А. Паукштис [3]. Им разработана методология количественного измерения кислотно-основных характеристик поверхности, суть которой приведена ниже.

1. На поверхности имеется три типа центров — льюисовские, бренстедовские и основные. Применяемые методики должны однозначно идентифицировать эти типы центров. Наиболее эффективны для указанной цели методики, основанные на использовании ИК-спектроскопии.

* Между полимераналогичными превращениями и химическим модифицированием поверхности нет резкой границы. Действительно, сильно сшитые полимеры практически не набухают в растворителях и реагируют только своей поверхностью.

2. Силу центров необходимо определять в термодинамических шкалах. Для бренстедовских и основных центров предлагается использовать шкалу РА (Proton Affinity). РА определяется как энтальпия реакций в газовой фазе:



Сила льюисовских кислотных центров определяется энтальпией адсорбции основания-зонда. В качестве оптимального зонда предлагается использовать монооксид углерода.

С использованием изложенного подхода в Институте катализа СО РАН было изучено большое число твердых веществ. Исследование поверхности оксидов позволило выявить некоторые закономерности.

В ячейках фрагмента периодической таблицы (рис. 2.1) приведены следующие данные:

Ga	1445	34	1
		920	2
			3

1. Сила бренстедовских центров (в шкале РА, кДж/моль). При наличии нескольких типов центров выбирались ОН-группы, связанные с одним катионом металла в наиболее низкой координации.
2. Сила льюисовских центров (в шкале теплоты адсорбции СО, кДж/моль). Данные соответствуют центрам наибольшей концентрации.
3. Сила основных центров (в шкале РА, кДж/моль).
4. Затемнены ячейки элементов, поверхность оксидов которых не изучена с достаточной степенью достоверности.

Li 998	Be 1440 925	B 1440 —	C 1400 **	N 1320 **	O
Na 1030	Mg 1560 970	Al 1440 900	Si 1390 <	P 1300 <	S 1200 **
K 1095	Ca 1740 970	Sc	Ti 1380 860	V 1140 <	Cr
— —	Cu 80	Zn 1550 925	Ca 1445 920	Ge	As Se
Rb	Sr	Y 1470 930	Zr 1495 900	Nb 1245 870	Mo 1220 **

Рис. 2.1. Количественные характеристики активных центров поверхности оксидов. ** — отсутствие льюисовских центров; < — сила основных центров ниже 750 кДж/моль или центры отсутствуют

Из рис. 2.1 следует, что закономерности таблицы Менделеева воспроизводятся и для свойств поверхности. Сила основных центров возрастает при перемещении сверху вниз и справа налево. Граница перехода от амфотерных оксидов к кислотным соответствует исчезновению льюисовских центров. Граница перехода к основным оксидам от амфотерных связана с разницей в значениях $PA^{\text{кисл}}$ гидроксильных групп и $PA^{\text{осн}}$ основных центров. Для основных оксидов разница $PA^{\text{кисл}} - PA^{\text{осн}}$ превышает 550 кДж/моль.

Разумеется, реальный объект, в том числе и поверхность оксидных носителей, всегда богаче теоретической модели: набор активных центров на поверхности может быть более широким, чем это предусматривается; существенное значение имеет биография образцов; велика роль примесей, в том числе и неконтролируемых и т. д. Тем не менее, приведенный в [3] подход к оценке свойств оксидных поверхностей плодотворен и, что более важно, обладает прогностической силой.

Количественное исследование кислотно-основных свойств поверхности требует обширного и квалифицированного применения ИК-спектроскопии адсорбированных молекул. С помощью этого метода, подобрав соответствующее вещество-зонд и установив функциональные зависимости между частотами его нормальных колебаний, чувствительных к взаимодействию с поверхностными центрами, и термодинамическими характеристиками этого взаимодействия, можно определить силу протонных, апротонных и основных центров. При использовании комбинированных ИК-спектроскопических и адсорбционных экспериментов также можно определять концентрации кислотных центров поверхности.

Авторы [4] рекомендуют определенную последовательность паспортизации кислотно-основных свойств поверхности.

1. Провести адсорбцию бензонитрила и по положению ν_{CN} в ИК-спектрах определить число и тип катионов, являющихся апротонными центрами.
2. Провести низкотемпературную адсорбцию монооксида углерода, определить силу апротонных центров в шкале теплот адсорбции. Используя данные по A_0 для ν_{CO} , найти число апротонных центров.
3. По ИК-спектрам поглощения ОН-групп исследуемого вещества выявить число различных типов протонных центров.
4. Провести адсорбцию подходящего слабого основания и по зависимости [4, с. 443] найти значение PA протонного центра. Провести адсорбцию пиридина при различных температурах и по интенсивности полосы 1540 см^{-1} определить число Н-центров (если $PA \leq 1300 \text{ кДж/моль}$), а из температурной зависимости ее интенсивности — теплоту адсорбции и значения PA для Н-центров.
5. Провести адсорбцию дейтерохлороформа. Определить число типов основных центров, из величин $\Delta\nu_{\text{CD}}$ найти для них значения PA , а по интегральной интенсивности полос ν_{CD} определить относительное количество разных основных центров.

Понятно, что предлагаемая в [4] схема экспериментального изучения поверхности минеральных носителей трудоемка. Однако она позволяет достаточно детально охарактеризовать свойства поверхности, что совершенно необходимо при химическом модифицировании малоизученных носителей.

2.3. Удельная поверхность и пористость

Удельная поверхность является усредненной характеристикой пористости (дисперсности) соответствующих пористых или тонкоизмельченных (диспергированных) твердых тел. Удельная поверхность состоит из суммы внешней (видимой) поверхности и внутренней (невидимой) геометрической поверхности пор на единицу массы пористого тела. Поскольку для тел с развитой пористостью основная величина поверхности приходится на поверхность пор, то удельная поверхность прямо пропорциональна объему пор и обратно пропорциональна их диаметру или размеру частиц, составляющих твердое тело определенной массы. Предположим, что твердое тело составлено из частиц одинакового размера (сфер диаметром $d_{\text{ч}}$ или кубиков с длиной ребра $l = d_{\text{ч}}$ (мкм)). Тогда удельную поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) твердого тела можно рассчитать по уравнению

$$S_{\text{уд}} = 6/d_{\text{ч}}\rho,$$

где ρ — плотность твердого тела, $\text{г}/\text{см}^3$.

Например, если плотность кускового аморфного кремнезема примерно равна $2 \text{ г}/\text{см}^3$, а диаметр плотно упакованных непористых микросфер равен $0,1 \text{ мкм}$, то удельная поверхность такого твердого тела составит $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Конечно, в реальных аморфных телах или порошках, составленных из частиц неправильной формы и упакованных не плотнейшим, а случайным образом, это уравнение будет выглядеть сложнее, но оно вполне подходит для грубой оценки порядка величины удельной поверхности. То же относится к уравнению для оценки удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$), исходя из объема пор $V_{\text{п}}$, $\text{см}^3/\text{г}$ и их среднего диаметра $d_{\text{п}}$, нм:

$$S_{\text{уд}} = 4000V_{\text{п}}/d_{\text{п}}.$$

Определив из адсорбционных измерений (например, по адсорбции бензола из насыщенного пара при комнатной температуре) объем пор (пусть он равен $0,75 \text{ см}^3/\text{г}$), и, зная их диаметр хотя бы по паспортным данным (пусть он равен 7 нм), легко приблизительно оценить удельную поверхность, которая составит около $430 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наиболее распространенные методы определения удельной поверхности — это измерения адсорбции газов, жидкостей или каких-либо соединений из газовой или жидкой фаз и ртутная порометрия. Несмотря на большое число уравнений, предложенных для описания изотермы адсорбции, уравнение Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) широко используется уже на протяжении десятков лет:

$$\frac{P}{V_{\text{а}}(P_{\text{с}} - P)} = \frac{1}{V_{\text{м}}c} + \frac{(c - 1)P}{V_{\text{м}}cP_{\text{с}}}, \quad (2.1)$$

где P — равновесное давление, $P_{\text{с}}$ — давление насыщенного пара при температуре измерения, $S_{\text{а}}$ — количество адсорбированного газа (пара) при равновесном давлении, моль/г, $S_{\text{м}}$ — емкость монослоя на поверхности (количество молей адсорбата, требующиеся для покрытия поверхности плотным монослоем адсорбированных молекул, на 1 г адсорбента), c — константа, являющаяся функцией теплоты адсорбции и зависящая от природы поверхности.

При построении графика зависимости величины $P/[V_{\text{а}}(P_{\text{с}} - P)]$ (ось абсцисс) от относительного давления $P/P_{\text{с}}$ (ось ординат) получается прямая линия, наклон которой равен $(c - 1)/V_{\text{м}}c$, а отсекаемый на оси ординат отрезок равен $1/V_{\text{м}}c$. Если из известных данных рассчитать величину $S_{\text{м}}$, то удельную поверхность можно

определить по уравнению

$$S_{\text{БЭТ}} = V_{\text{м}} w_{\text{м}} N_{\text{А}} \cdot 10^{-18}$$

где $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная поверхность по методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$, $w_{\text{м}}$ — адсорбционная площадь, занимаемая молекулой на поверхности (для азота $0,162 \text{ нм}^2$), $N_{\text{А}}$ — число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$).

При определении удельной поверхности для кремнезёмов метод БЭТ дает сходящиеся (с погрешностью не более 5 %) результаты независимо от степени дегидратированности поверхности.

В большинстве случаев неорганические оксиды представляют собой пористые системы, пронизанные каналами между открытыми, связанными с внешней поверхностью порами. Основными структурными характеристиками любых пористых тел являются эффективный диаметр (радиус) пор $d_{\text{п}}(r_{\text{п}})$, удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ и удельный объем пор $V_{\text{п}}$ (на единицу массы). В одном и том же образце поры могут различаться как по своим размерам, так и по форме. Особое внимание следует уделить диаметру пор, так как от него зависят и удельная поверхность, и удельный объем пор. Если принять пору за цилиндр, то по классификации, предложенной Дубининым [5] и принятой ИЮПАК (IUPAC) в качестве официальной, поры диаметром менее 2 нм относятся к микропорам, от 2 до 50 нм — к мезопорам (т.е. промежуточным) и более 50 нм — к макропорам. Наиболее распространенным методом определения структурных характеристик пористых тел является метод низкотемпературной адсорбции.

В зависимости от размеров пор на них должны наблюдаться различные формы изотерм адсорбции газов [6]. Так как в микропорах расстояние между стенками наименьшее, то потенциал взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью будет в таких порах наибольшим, что сказывается на количестве адсорбированного вещества при одинаковом относительном давлении в газовой фазе. В мезопорах происходит капиллярная конденсация, поэтому на изотермах адсорбции наблюдается характерная петля гистерезиса между адсорбционной и десорбционной ветвями.

По классификации ИЮПАК петли гистерезиса делятся на 4 типа: Н1, Н2, Н3 и Н4. В петлях типа Н1 ветви адсорбции и десорбции почти вертикальны и практически параллельны друг другу, что характерно для ансамблей жестко связанных друг с другом глобул, однородно упакованных и одинаковых по размеру; в петлях типа Н4 они почти горизонтальны и тоже почти параллельны в широком интервале измеряемых относительных давлений, что указывает на щелевидность пор или наличие микропористости. В петлях типа Н2, наблюдаемом для некоторых силикагелей, так называемых корпускулярных систем, ветвь десорбции имеет довольно большой горизонтальный участок, и в типе Н3, характерном для адсорбентов, состоящих из плоскопараллельных частиц, ветви адсорбции и десорбции практически не имеют горизонтальных и вертикальных участков. В макропорах из-за их большой ширины невозможно исследовать изотерму адсорбции, так как она близка к прямой.

Границы пор между различными классами довольно размыты и зависят от формы пор, от природы и размера молекул адсорбата, поскольку для крупных молекул некоторые микропоры просто не будут доступны. Микропоры, в свою очередь, делятся на ультрамикропоры, в которых потенциал адсорбции значительно выше, чем в более широких порах, и супермикропоры, размер которых промежуточен между ультрамикропорами и мезопорами.

В твердых пористых телах обычно существует широкий набор пор по размерам — от самых узких, имеющих размеры меньше молекул адсорбата, до макропор. Некоторые методы получения пористых материалов позволяют избавиться от наличия микропор и получить довольно узкое распределение пор по размерам.

2.4. Фракталы в химии поверхности

Существует большое число математических объектов: ковер Серпинского, кривая Коха, губка Менге, аттракторы Лоренца и др., обладающих своеобразной геометрической структурой. Каждый фрагмент такого объекта повторяет всю конструкцию в целом. Данное свойство самоаффинности или самоподобия является ключевым свойством и одновременно одним из определений объектов, называемых *фракталами*. В природе фракталы описывают многие физические явления и процессы: горы и береговые линии, облака, молнии, снежинки, турбулентные течения, корни, ветви и листья деревьев, кровеносные сосуды, нейроны и др. Само слово фрактал происходит от латинского прилагательного «fractus», и в переводе означает «состоящий из фрагментов», а соответствующий латинский глагол «frangere» означает «разбивать», то есть создавать неправильные фрагменты. Понятия фрактал и фрактальная геометрия были предложены математиком Бенуа Мандельбротом в 1975 г. для обозначения нерегулярных структур, обладающих свойством самоподобия. В более поздних работах Мандельбротом были сделаны фундаментальные обобщения относительно фрактальной природы нашего мира [7–9].

Для химии поверхности и материаловедения важными примерами фракталов являются частицы некоторых порошков, поверхности пористых носителей, дендриты. Кристаллизация, коагуляция, коррозия, травление и химическое модифицирование поверхности часто протекают с образованием фрактальных структур. Фрактальность поверхности также оставляет заметный отпечаток на физических процессах, протекающих на носителях. Так, фракталы по сравнению с планарными носителями иначе адсорбируют и смачиваются, иначе растворяются и проводят электричество, по фракталам иначе происходит диффузия вещества. Для подробного ознакомления с методами исследования фракталов и их роли в химии поверхности, коллоидной химии и химии высокомолекулярных соединений см. [10]. В данном разделе будут кратко рассмотрены простейшие свойства фракталов, а также некоторые приложения фрактальной геометрии, важные для химии поверхности и химического модифицирования.

Чему равна величина поверхности твердых тел, изображенных на рис. 2.2? Правильный ответ — удельная поверхность зависит от размера молекул адсорбата (при измерении адсорбционными методами) или длины волны излучения (при измерении методами микроскопии и рассеивания). Данный результат надежно установлен экспериментально и достаточно тривиален: чем меньше

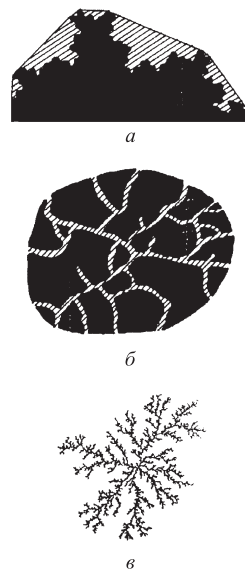


Рис. 2.2. Примеры нерегулярных объектов, обладающих свойствами фракталов: шероховатая поверхность (а); поровое пространство (б); дендрит (в)

размер адсорбируемой молекулы (или длины волны излучения), тем, как правило, больше величина доступной поверхности. Нетривиально, однако, что для ряда объектов, обладающих свойствами фракталов, данная зависимость свойств от размера «щупа» может быть выражена математически (2.2), (2.3). По существу, фракталы являются удобными моделями для описания неупорядоченных объектов. В отличие от существовавших ранее подходов, основанных на усреднении, метод фрактальной геометрии учитывает самоаффинную структуру и позволяет количественно описывать сложные, неоднородные объекты и протекающие в них процессы.

Фундаментальным параметром, характеризующим фрактальные структуры, является фрактальная размерность. Она показывает степень заполненности пространства данным объектом. Чтобы произвести такую оценку, объект следует (хотя бы мысленно) разбить на элементы, общее число которых N будет тем больше, чем меньше размер каждого элемента l . В общем случае справедливо уравнение

$$N \sim l^{-D}, \quad (2.2)$$

в котором показатель степени D является размерностью объекта.

В отличие от обычных геометрических фигур и тел — точки, линии, квадрата, куба, имеющих целочисленную размерность (0, 1, 2 и 3 соответственно), фрактальные структуры имеют дробную размерность. В качестве примера

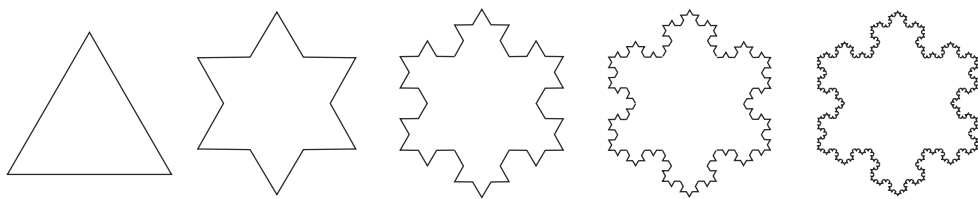


Рис. 2.3. Алгоритм построения двухмерного фрактала — снежинки Коха; $D \sim 1,26$

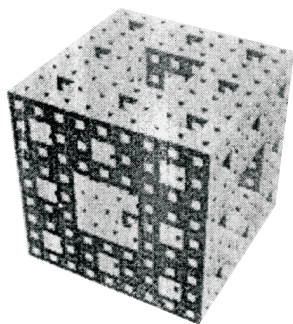


Рис. 2.4. Губка Менге, фрактал с $D \sim 2,73$

рассмотрим несколько простейших структур, обладающих дробной размерностью. На рис. 2.3 показан алгоритм построения снежинки Коха. Для получения данной структуры каждая сторона равностороннего треугольника разделяется на три равные части, и для каждой стороны центральный участок заменяется двумя ему равными. На следующей итерации все повторяется применительно к каждому прямому участку ломаной линии. При повторении данной операции бесконечное число раз возникает снежинка Коха. Примером фрактала в трехмерном пространстве является губка Менге (рис. 2.4). Данная структура получается при повторении операции разбиения граней куба на девять равных частей с последующей «выемкой» центральных частей.

Как нетрудно показать, объем губки Менге конечен, а удельная поверхность стремится к бесконечности при увеличении числа итераций. Фрактальная размерность данного объекта $D \sim 2,73$, т.е. он занимает промежуточное положение между поверхностью и объемом.

К настоящему времени в литературе исследовано большое число различных пористых носителей на предмет наличия фрактальных свойств, а также влияния фрактальности поверхности на адсорбцию, химическое модифицирование, поверхностную диффузию, катализ и др. В подавляющем большинстве работ авторы склоняются к выводу, что значительное число пористых минеральных и полимерных носителей проявляют свойства фракталов. Данные по фрактальной размерности поверхности для ряда носителей приведены в табл. 2.1. Следует отметить, что фрактальная размерность, как правило, зависит от метода получения носителя, его предыстории и т. п. и может меняться в широком диапазоне значений.

Таблица 2.1

Фрактальные размерности для некоторых поверхностей [10–12]

Носитель	Фрактальная размерность поверхности D	Метод определения
Графитированная сажа	2,0–2,1	Адсорбция
Активированный уголь (в зависимости от обработки)	2–3	Адсорбция, порометрия, рентгеновское рассеяние
Оксид алюминия	$2,98 \pm 0,03$	Адсорбция
Монтмориллонит	2,1–2,3	То же
Фожазит	$2,02 \pm 0,05$	— “ —
Золото (частицы)	2,1	Микроскопия
Ядерные фильтры	$2,24 \pm 0,02$	Адсорбция
Целлюлоза	$2,06 \pm 0,04$	То же
Желатин	3	Рентгеновское рассеяние
Лизоцим	2,2–2,5	Микроскопия

Среди экспериментальных методов определения фрактальной размерности твердых тел наибольшее распространение получили адсорбционные методы [11,13–15,17], метод вдавливания ртути [13,17], методы рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов [15,16], метод микроскопии с последующим анализом изображений [18]. Рассмотрим метод определения фрактальной размерности при помощи адсорбции более подробно. Метод основан на том, что монослойная адсорбция N_m и удельная поверхность S зависят от посадочной площадки адсорбата σ следующим образом:

$$N_m(\sigma) \sim \sigma^{-D/2},$$

$$S \sim N_m \cdot \sigma \sim \sigma^{(2-D)/2}.$$
(2.3)

Случай с $D = 2$ соответствует адсорбции на идеально гладкой поверхности. И только в данном случае величина поверхности не зависит от размера адсорбата. Случай с $D = 3$ описывает поглощение вещества всем объемом адсорбента. Фрактальной поверхности соответствует случай дробной размерности $2 < D < 3$. Таким образом, измеряя удельные поверхности для ряда адсорбатов с различными размерами, из наклона зависимости $\log S$ от $\log \sigma$ можно определить D (рис. 2.5). Наряду с физической адсорбцией паров удельную поверхность можно определять при

помощи прививки силианов. Авторы [17] использовали следующий ряд адсорбатов: N_2 , CH_3OH , C_6H_6 , $(CH_3)_3SiCl$, $(C_6H_5)_2C_2H_5SiCl$, $(C_6H_{13})_3SiCl$. Для паров удельная поверхность определялась методом БЭТ, а для силианов определение удельной поверхности проводилось по данным элементного анализа. Как отмечается в [17],

использование хемосорбции силианов позволяет расширить диапазон посадочных площадок, недоступных для адсорбции паров.

В табл. 2.2. приведены значения фрактальной размерности, определенные для различных кремнеземов. Как видно, экспериментально наблюдаются все возможные значения от $D = 2$ до $D \approx 3$. В целом, можно отметить определенную корреляцию между размером пор кремнезема и фрактальной размерностью поверхности: при уменьшении среднего размера пор размерность, как правило, увеличивается. Так, для силикагелей с диаметром пор ~ 6 нм и меньше определяемые значения фрактальной размерности близки к трем. Обратное, однако, неверно. Существуют широкопористые кремнеземы, обладающие высокой фрактальной размерностью. Таким образом, фрактальная размерность является дополнительным параметром,

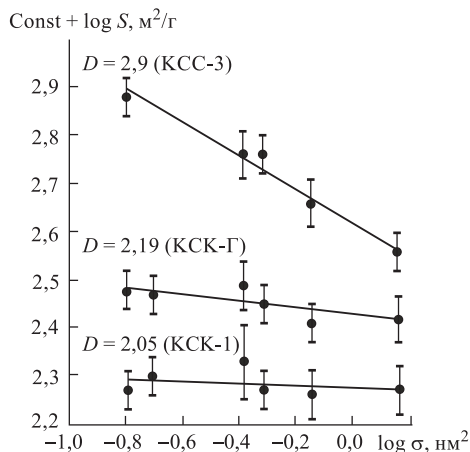


Рис. 2.5. Определение фрактальных размерностей силикагелей по адсорбции и хемосорбции молекул разного размера [17]

характеризующим однородность поверхности пористого носителя. Интересно отметить, что непористые кремнеземы (аэросил) обладают достаточно геометрически-однородной поверхностью ($D \approx 2$).

При экспериментальном определении фрактальной размерности, а также при интерпретации результатов важно помнить, что в отличие от теоретических фракталов, показанных на рис. 2.3 и 2.4, реальные фракталы, наблюдаемые в природе, могут существовать лишь в ограниченной области размеров, поскольку элементы их структуры не могут быть как бесконечно малыми, так и бесконечно большими. Таким образом, уравнение (2.3) справедливо только для $\sigma_{\min} < \sigma < \sigma_{\max}$. Например, в случае пористого тела, верхний предел (σ_{\max}) ограничен размером частиц, а нижний предел (σ_{\min}) размерами атомов и молекул на поверхности. В большинстве случаев, однако, данный диапазон еще более ограничен в силу особенностей метода исследования. Например, интервалы адсорбционного метода ограничены от $0,162 \text{ нм}^2$ (σ_{N_2}) до нескольких нм^2 (молекулы красителей, полимеров и др.). Реальные твердые тела могут проявлять свойства фракталов в одном диапазоне масштаба и быть нефрактальными в другом диапазоне масштабов [17].

Зачем нужно знать фрактальную размерность поверхности исследователю? Знание этого параметра необходимо для правильного определения практически любых количественных характеристик привитых и адсорбированных молекул, включая плотность прививки, расстояние между молекулами, концентрацию адсорбированных молекул и др. Для правильного определения перечисленных параметров

Таблица 2.2

Фрак탈ные размерности поверхности кремнезёмов [17,19,20]

Носитель	d_n , нм	Фрактальная размерность поверхности D
Silica 40	4	2,96
Silica 60	6	2,71–2,82
Silica Gel L	7,0	2,33
T-Sil	7,5	2,70
KCC-3	8	2,90
Silica 100	10	2,50–2,57
ШСМ	10,1	2,16
KCK-Г	10,5	2,19
KCK-1	17,5	2,05
Silica 200	20	2,30–2,37
Силохром C-120	35	2,14
Silica 500	50	2,36
Silica 1000	100	2,37
Silica 2500	250	2,23
Silica 5000	500	2,05
Аэросил		2,0–2,1

необходимо знать истинную величину поверхности, доступную для молекул данного размера. На практике, однако, это учитывается весьма редко, и для всех расчетов используются величины поверхности, определенные по одному адсорбату, как правило азоту (S_{N_2}). При этом молчаливо предполагается, что поверхность, определенная по адсорбции азота, равна поверхности, доступной для исследуемых молекул. Например, для поверхностной концентрации получим

$$C_1 = \frac{m_1}{S_1} \neq \frac{m_1}{S_{N_2}}.$$

Согласно соотношению (2.3), для всех случаев кроме $D = 2$ величина доступной поверхности уменьшается с увеличением размера адсорбата. Причем эта зависимость тем сильнее, чем выше фрактальная размерность. В общем виде соотношение удельных поверхностей, доступных для адсорбатов различного размера, выглядит следующим образом:

$$\frac{S_1}{S_2} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{(2-D)/2} \quad (2.4)$$

Рассчитанные по ур. (2.3) зависимости соотношения удельных поверхностей от соотношения посадочных площадок для носителей с различной фрактальной

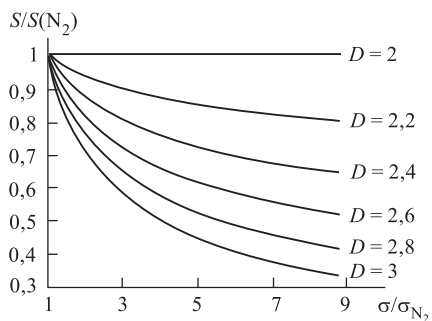


Рис. 2.6. Зависимость доли доступной поверхности от поверхности, определенной по адсорбции азота, от соотношения посадочных площадок для образцов с различной фрактальной размерностью

размерностью приведены на рис. 2.6. С учетом (2.4) правильное выражение для поверхностной концентрации

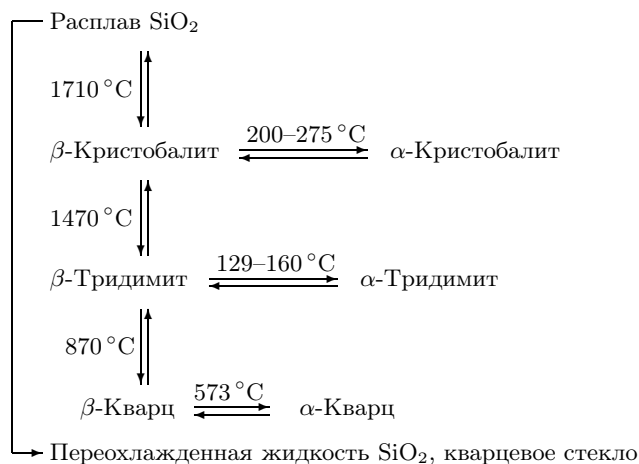
$$C_1 = m_1 \cdot \frac{(\sigma_{N_2}/\sigma_1)^{(1-D/2)}}{S_{N_2}}$$

Неучет данного обстоятельства может привести к серьезным ошибкам при вычислении параметров, перечисленных в начале данного раздела. Рассмотрим в качестве примера определение плотности прививки триметилхлорсилана для кремнезема с фрактальной размерностью поверхности $D = 2,8$. Пусть удельная поверхность, определенная по адсорбции азота ($\sigma_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$), составляет $350 \text{ м}^2/\text{г}$ (S_{N_2}). Тогда по уравнению (2.4) поверхность, доступная для триметилхлорсилана ($\sigma_{TMS} = 36 \text{ \AA}^2$), равна всего $255 \text{ м}^2/\text{г}$ (S_{TMS}). Таким образом, использование S_{N_2} для расчетов плотности прививки приведет к заниженным результатам (в 1,37 раза). Ошибка увеличивается с увеличением соотношения между размерами молекул и фрактальной размерностью поверхности. В указанной связи необходимо отметить некоторые преимущества бензола как адсорбата для измерения удельной поверхности по сравнению с азотом. Посадочная площадка бензола на кремнеземе составляет около 41 \AA^2 , что близко к посадочным площадкам силанов, используемых для химического модифицирования кремнезема ($\sigma \sim 40\text{--}60 \text{ \AA}^2$). Таким образом, поверхности, доступные для бензола и силанов, имеют близкие значения независимо от фрактальной размерности образца.

2.5. Структура кремнезема

Диоксид кремния SiO_2 существует в кристаллическом и аморфном состоянии. Кристаллические формы кремнезема могут находиться как в безводном, так и в гидратированном состоянии. Аморфный кремнезем может иметь безводные формы с микропористым анизотропным (волоконистый или пластинчатый кремнезем) или с микропористым изотропным строением, но изотропные формы могут также содержать воду (сюда относятся золи, гели и тонкодисперсные порошки). Кроме того, аморфный кремнезем может существовать в виде массивного кварцевого стекла. Строение поверхности кремнезема обычно аппроксимируют сочетанием различных типов поверхности кристаллических форм кремнезема, рассмотренных ниже.

К кристаллическим модификациям кремнезема относятся наиболее распространенные формы — кварц, тридимит и кристобалит, которые могут самопроизвольно претерпевать температурные превращения друг в друга. Интересно, что тридимит, вероятно, не является самостоятельной модификацией чистого кремнезема, так как высокотемпературный кварц в отсутствие примесей или минерализаторов (прежде всего, ионов щелочных металлов) при нагревании выше $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$ превращается одновременно и непосредственно в высокотемпературный кристобалит и в кварцевое стекло, минуя форму тридимита [21, с. 28; 29]. Температуры переходов из одной модификации в другую [22, с. 5] приведены ниже.



α -Кварц — наиболее стабильная модификация SiO_2 при комнатной температуре.

В табл. 2.3 (с. 40) приведены характеристики наиболее распространенных модификаций кремнезёмов. При высоких температурах и давлениях могут образовываться и другие кристаллические модификации: китит, коэсит, стишовит.

Кристаллические формы диоксида кремния в основном состоят из одинаковых структурных элементов — тетраэдров SiO_4 (исключение составляют стишовит и таумасит)*, которые расположены в трехмерной структуре упорядоченным образом.

Интересной разновидностью кристаллического кремнезема является силикалит, обладающий тонкими порами и высокоразвитой поверхностью (около $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) [24]. Его получают из золя кремнекислоты в присутствии органических оснований, например, тетрапропиламмония. Как показывают данные рентгеноструктурного анализа, элементарная ячейка силикалита имеет орторомбическую симметрию и содержит 96 кремний-кислородных тетраэдров. Эти тетраэдры образуют скелет с пересекающимися прямыми и зигзагообразными каналами, причем в прямых каналах сечения близки к круглому, а в зигзагообразных — к эллиптическому. Диаметр этих каналов равен примерно $0,55 \text{ нм}$.

Так как силикалит не имеет ионов в своей структуре, то он более термически устойчив, чем цеолиты, и его можно регенерировать нагреванием до более высокой температуры, чем цеолиты. Силикалит гидрофобен из-за высокой степени насыщенности ($d-p$) π -сопряженных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, поэтому он адсорбирует органические вещества сильнее, чем воду. Силикалит удобно применять для поглощения небольших по размеру органических молекул из водных растворов и из влажной атмосферы. Аморфный кремнезем также состоит из тетраэдров SiO_4 , но они не

* В минералах стишовите и таумасите атом кремния координирует шесть атомов кислорода [21, с. 21; 28]. О синтезе при высоком давлении модификации кремнезема с плотностью $4,35 \text{ г/см}^3$, что на 60 % плотнее фазы кварца, сообщили С. М. Стишов и С. В. Попова в журнале «Геохимия» № 10 в 1961 г. Менее чем через полгода Чао, Фейхи и Литтлер (Е. С. Т. Chao, J. J. Fahey and J. Littler) сообщили об открытии плотной фазы кремнезема в породах Аризонского метеоритного кратера и назвали новый минерал «стишовит» [23]. Стишовит пока обнаружен лишь в крупных взрывных кратерах. Таумасит — силикат, имеющий состав $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6][\text{SO}_4][\text{CO}_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

образуют сетки параллельных плоскостей в его трехмерной структуре, а отдельные тетраэдры или совокупности тетраэдров SiO_4 ориентированы в пространстве случайным образом. По сравнению с кристаллическими формами, приведенными в табл. 2.3, аморфный кремнезем в состоянии, когда физически сорбированная вода удалена, имеет плотность $1,9 \text{ г/см}^3$ и $7,1$ атомов кремния на 1 нм^2 .

Таблица 2.3

Некоторые характеристики различных кристаллических форм SiO_2

Модификация	Кристаллическая система	Интервал стабильности, °C	Область метастабильности, °C	Угол связи Si—O—Si, град	Плотность, г/см ³	Число атомов Si на 1 нм^2	Число силанольных групп на 1 нм^2
α -Кварц	Тригональная	Ниже 575	—	142	2,65	8,9	—
β -Кварц	Гексагональная	575–870	Ниже 575	150	2,53	8,6	4,3
α -Тридимит	Ромбическая	—	Ниже 117	—	—	—	—
β_1 -Тридимит	Гексагональная	—	Ниже 163	180	2,19	7,8	4,6
β_2 -Тридимит	Гексагональная	870–1470	Ниже 870	180	2,19	7,8	4,6
α -Кристобалит	Тетрагональная	—	Ниже 230–260	150	2,33	8,2	—
β -Кристобалит	Кубическая	1470–1705	Ниже 1470	180	2,19	7,8	7,9

Величина силанольного числа, т.е. число OH-групп на единицу поверхности ($\alpha_{\text{ОН}}$), когда поверхность гидроксильрована максимально, рассматривается как физико-химическая константа. Эта константа имеет численное выражение: $\alpha_{\text{ОН, средн}} = 4,6$ (метод наименьших квадратов) и $\alpha_{\text{ОН, средн}} = 4,9$ OH-групп/ нм^2 (среднее арифметическое) и известна в литературе как константа Киселева–Журавлева [25].

Механизм образования каркаса аморфного пористого кремнезема подробно освещен в монографиях Айлера [21, гл. 3–5], Неймарка [26, гл. 2] и Унгера [22, гл. 2].

Структурные характеристики кремнезема зависят от способа его получения. Формирование структуры рассмотрим на примере силикагеля — наиболее распространенного типа аморфного пористого кремнезема. Силикагель получают из золя кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$. На первой стадии процесса, независимо от способа приготовления, образуется истинный раствор кремнекислоты, из молекул которой в процессе поликонденсации образуются цепочки поликремниевых кислот. Эти цепочки быстро становятся разветвленными, отдельные фрагменты цепочек удлиняются (может происходить и циклизация), и макромолекулы поликремниевой кислоты достигают коллоидных размеров, образуя глобулярные частицы. С ростом образовавшихся мицелл вязкость золя увеличивается. В зависимости от pH среды, добавок солей, концентрации кремниевой кислоты и т.д. [21, гл. 4], получают частицы золя размером от единиц до десятков нанометров. Золь может

быть устойчив в течение длительного времени за счет образования сольватных оболочек или существования заряда на поверхности мицелл, но при разрушении сольватных оболочек или при потере поверхностного заряда мицеллы связываются друг с другом, образуя каркасную трехмерную сетку. Происходит застудневание золя в гидрогель. При созревании и синерезисе гидрогеля происходит укрупнение частиц, их ориентация, а иногда и кристаллизация [26, гл. 2, с. 14].

Гидрогель необходимо отмыть от солей и высушить, в результате чего он превращается в ксерогель, представляющий собой так называемую «корпускулярную» систему [27], состоящую из сферических частиц, связанных друг с другом в пространственном каркасе [26, с. 19]. Размером этих сферических частиц, числом контактов друг с другом, т.е. плотностью их упаковки, определяются такие характеристики ксерогеля, как удельная поверхность, объем и диаметр пор, механическая прочность. Нужно отметить, что первичные сферические частицы золя, представляющие собой сетки из беспорядочно ориентированных кремнекислотных тетраэдров, сохраняют свои размеры при переходе от золя к гидрогелю и затем к ксерогелю [28], если дополнительно не проводилось наращивание их размеров путем осаждения «активного» кремнезема [21, с. 423–428] или в процессе термической или гидротермальной обработки. Обнаружено, что наиболее развитая удельная поверхность и наиболее высокое содержание «связанной» воды получается при низких значениях pH.

Отметим, что «связанная» вода — это не только поверхностные группы SiOH , но и вода, захватываемая внутрь образований из цепочек Si—O—Si («подповерхностная» вода) [30]. Когда содержание воды в силикагеле примерно пропорционально удельной поверхности, количество «связанной» воды определяется именно OH-группами, которых больше на развитой поверхности (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Зависимость удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ и содержания воды от pH образования силикагеля [29]

pH	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$		Содержание воды, %
	эксперимент	расчет*	
3,7	592	785	6,5
4,0	578	605	5,0
4,63	505	508	4,2
5,76	335	387	3,2

*Расчетные значения получены в предположении, что вся вода присутствует в виде групп SiOH на поверхности; для предельно гидроксильрованных аморфных кремнезёмов концентрация силанольных групп на поверхности равна $\sim 5 \text{ OH-групп}/\text{нм}^2$.

Как видно из данных табл. 2.4, чем выше значение pH, тем меньше удельная поверхность, т.е. размер первичных сферических частиц, из которых образуется гидрогель, больше [21, с. 711] (в приведенных примерах гели были промыты и высушены, но дальнейшее старение или какая-либо дополнительная обработка не проводились).

Агрегацию и синерезис частиц кремнезема во время полимеризации гидрогеля наблюдали *in situ* [31] при разрешении, близком к ангстремному, по анизотропии флуоресценции сольватированных и привитых молекул красителя. Обнаружено, что первичные частицы среднего гидродинамического диаметра $\sim 1,5$ нм присутствуют в первые 20 мин после смешивания раствора силиката натрия и серной кислоты. После этого во время полимеризации с образованием силоксановых связей происходит кластеризация. После ~ 30 ч образуются вторичные частицы со средним диаметром до $\sim 4,5$ нм, причем скорость роста зависит от концентрации силиката и времени образования микрогеля t_g . Последующая конденсация до диаметра ~ 4 нм происходит в течение 1 нед., так как при этом процессе доминирует синерезис частиц. Обнаружено также увеличение размера частиц при добавлении D_2O и неорганических солей.

Сравнительно недавно (1992 г.) на фирме «Мобил» запатентован тип силикатных (и алюмосиликатных) пористых материалов, имеющих уникальные свойства: $S_{уд}$ достигает 1000–1200 м²/г при термической стабильности не ниже 700 °С. Об этих материалах опубликована популярная статья [32]. Получают такие материалы смешиванием растворимой формы силиката с поверхностно-активными веществами (ПАВ). Уже при незначительных концентрациях ионогенного ПАВ в воде его ионы образуют мицеллы, обращенные положительно заряженными частями к объему воды. При нахождении в водном растворе отрицательно заряженных комплексов (например, растворенный силикат) они закрепляются на поверхности мицелл, вытесняя противоионы ПАВ. При удалении воды находящиеся на поверхности мицелл неорганические комплексы полимеризуются и образуют трехмерный каркас из разупорядоченного, аморфного кремнезема, а при прокаливании органическая часть выжигается и получается материал с регулярной пористой структурой, напоминающей структуру пчелиных сот. Толщина стенок между каналами, если при образовании пористой структуры мицеллы имели цилиндрическую форму, составляет 0,6–0,8 нм, а диаметр каналов определяется химической природой ПАВ и режимом синтеза. Обычно диаметр составляет 3–10 нм, но может достигать и 50 нм. Получающийся материал имеет дальний порядок, определяемый при рентгеноструктурном анализе и под электронным микроскопом, и подобен цеолитам, но имеет более крупные поры, а также большую величину удельной поверхности (до 1200 м²/г) и большой объем пор. Число публикаций по получению и исследованию свойств таких мезопористых, мезоструктурированных материалов (в России предложено называть их МММ) довольно велико и уже превысило 1000.

Синтез МММ из ПАВ и растворимых форм неорганических оксидов напоминает синтез веществ в живой природе и поэтому называется биомиметическим. Уже получены мезофазы (т. е. фазы, промежуточные между твердыми кристаллическими и жидкими) на основе оксидов не только кремния, но и с добавками оксидов алюминия, циркония, титана и других элементов. Они применяются в катализе, сорбции; перспективны как оптические сенсоры и ячейки для нелинейной оптики, ячейки магнитной памяти для ЭВМ, сорбенты для хроматографии, для выделения и иммобилизации витаминов и белков и в других областях нанотехнологических процессов. В мировой литературе для отдельных типов мезопористых материалов существуют названия MCM-41, M41S, FSM-16, MFI/MCM-41 и т. д. [см., напр., 33–53].

Большое внимание привлекает получение силикагелей со сферическими частицами заданного размера и с определенными структурными характеристиками (удельной поверхностью $S_{уд}$, диаметром пор d_n и объемом пор V_n).

Силикагель с порами диаметром примерно 2 нм можно получить путем гидролиза сложных эфиров кремниевой кислоты, например, метил- или этилсиликата [54]. Образовавшиеся после гидролиза в спирте с ограниченным содержанием воды и кислотного катализатора частицы полиэтоксисилана доводят до желаемого размера путем эмульсионной полимеризации при добавлении гексана или какого-либо другого углеводорода и аммиака при быстром перемешивании [21, с. 707]. Ряд работ Унгера [55, 56 и пат. 2155281, 1973 г. (ФРГ)] посвящен приготовлению пористого сферического силикагеля для использования в ВЭЖХ. Диаметр пор составляет [56] от 11,6 до 16 нм, $S_{уд} = 420 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор V_n можно увеличить до $3,0 \text{ см}^3/\text{г}$ и более, но при этом однородность пор по диаметрам нарушается, появляются дополнительные макропоры диаметром от 100 до 300 нм. В процессе высушивания таких силикагелей поры не сплющиваются, что отличает их от силикагелей, полученных из силиката натрия и кислоты. Удельные поверхности всех силикагелей, полученных из полиэтоксисилана, близки, что говорит об однородности размеров первичных глобул, формирующих пространственный каркас.

Частицы силикагеля сферической формы могут быть получены и путем обработки гранулированных частиц в кипящем слое или непрерывным формованием мелких частиц геля со связующим. Для этой же цели в процессе образования геля можно применить следующие способы:

- формирование небольших капелек золя в процессе сушки распылением;
- выпрыскивание капелек золя в жидкость, с которой они не смешиваются, и последующее их застуднение при химическом воздействии или нагревании;
- связывание частично полимеризованного или коллоидного кремнезема с водорастворимым органическим соединением, после чего из раствора выпадают сферические частицы смешанного вещества, которые затем затвердевают.

Если деионизированный золь сушить распылением, то можно получить сферические гранулы размером несколько микрометров, но удельная поверхность будет определяться размером частиц исходного золя [пат. 3284369, 1966 г. (США)]. Сферические гранулы различных размеров образуются также при изменении размеров капелек золя кремнекислоты, эмульгируемого в масле. Эмульгатор добавляют до затвердевания капелек [21, с. 722, 723]. При полимеризации мочевины и формальдегида в кислом золе кремнезема получают однородные по размеру сферические частицы диаметром от 0,5 до 20 мкм. После выжигания органического полимера сферические частицы кремнезема приобретают пористую структуру, и их можно использовать в хроматографии [21, с. 544].

Получающиеся в процессе уплотнения геля сферические частицы диаметром 1 мкм могут быть спрессованы и подвергнуты обжигу таким образом, что внутри первичных сферических частиц кремнезем полностью спекается, образуя непористые ядра, а между сферами остаются макропоры, формирующие связанную трехмерную сетку каналов. Такая структура кремнезема придает изделиям прочность на поперечный разрыв в два раза выше, чем изделиям из плавленого кварца; эти поры действуют как ограничители трещин. Такой способ получения сферических частиц может оказаться перспективным при изготовлении носителей для катализаторов, где прочность носителя играет очень важную роль и зачастую сдерживает применение кремнезёмов.

В результате формирования геля из относительно больших однородных коллоидных частиц получается широкопористая однородная структура. Ее преимуществом является то, что при повышенной температуре (чего нередко требуют каталитические процессы) масса катализатора не может легко сжиматься и разрушаться или спекаться, а однородные поры, образованные одинаковыми сферическими частицами с однородной упаковкой, обеспечивают постоянное значение удельной поверхности и каталитической активности [пат. 3301635, 1967г. (США)].

Силы между отрицательно заряженными поверхностями частиц аморфного кремнезема в присутствии адсорбированного катионного сополимера акриламида и хлорида 2-метакрилоксиэтилтриметиламмония были исследованы с использованием атомно-силовой микроскопии. Результаты были сравнены с экспериментально полученными данными изотерм адсорбции, электрофоретической подвижности, стабильности и светорассеяния. Адсорбированное количество полиэлектролита и конформация адсорбированного слоя на поверхности раздела твердое тело/жидкость сильно зависят от концентрации полимера, из которого происходит начальная адсорбция. При низких концентрациях полиэлектролита наблюдались нестабильные суспензии кремнезема по тестам на стабильность; в экспериментах по измерению светорассеяния обнаружен большой размер агрегатов при одинаковых условиях. Адсорбированное количество полиэлектролита было также мало, заметно меньше, чем монослойное покрытие, и измерения с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) показывают, что полимер адсорбировался в плоской конформации. При более высоких концентрациях полиэлектролита наблюдалось увеличение адсорбированного количества, что приводило к более плотным поверхностным покрытиям, большей подвижности и стабильности суспензии [57].

Таблица 2.5

Отечественные пористые аморфные кремнеземы

Наименование, марка	V_n , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	d_n , нм
Силикагели			
КСК-1	1,00–1,25	250	20–50
КСК-2	1,00–1,25	260–350	12–15
КСК-2,5	0,90–1,10	350–450	9,0–11,2
КСС-3	0,76–0,90	450–600	5,6–8,0
КСС-4	0,60–0,75	550–650	4,0–5,0
КСС-4с	0,60–0,75	600–850	3,6–5,0
КСМ-5	0,45–0,60	580–680	3,2–4,0
КСМ-6	0,25–0,40	450–550	2,0–2,8
КСМ-6п	0,25–0,35	450–650	2,2
КСМ-6с	0,25–0,45	600–780	1,6–2,4
МСК(гранул.)	0,90–1,10	240–280	13,5–16,0
ШСК (– “ –)	0,90–1,05	200–250	15–20
ШСМ (– “ –)	0,35–0,40	510–590	2,8–3,0
АСК (– “ –)	0,90–1,00	210–260	15–19
КСК (– “ –)	0,75–0,95	250–270	12–15
КСМ (– “ –)	0,30–0,40	520–690	2,4–3,0
КСС (– “ –)	0,60–0,80	550–650	6,0
КСМ (кусковой)	0,35–0,40	760–820	2,2–2,6

Таблица 2.5 (продолжение)

Наименование, марка	V_n , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	d_n , нм
ШСМ (кусовой)	0,35–0,40	720	2,1–2,3
АСМ (— “ —)	0,35–0,40	720–800	2,1–2,6
С-3	0,90–1,05	350–500	7–12
С-4	0,28–0,45	450–600	2,0–3,6
КСК-А	1,00–1,25	270–300	12–14
КСКА-Н	0,92	250–450	12,5
Силикагели микросферические			
МСА-750	0,8	40–90	40–100
МСА-1500	0,8	20–38	110–180
МСА-2500	0,7	10–20	190–300
МСА-750-ХС	0,8	40–90	40–100
МСА-1500-ХС	0,8	20–38	110–180
МСА-2500-ХС	0,7	10–20	190–300
Силохромы			
СХ-1	1,00–1,50	13–26	180–360
СХ-1,5	1,35–1,85	27–43	130–260
СХ-2	1,40–1,90	45–59	100–160
СХ-2,5	1,45–2,00	60–89	65–120
СХ-3	1,50–2,10	90–115	52–84
СХ-750	1,44	90–120	50–90
СХ-1500	1,60	40–85	110–190
СХ-2500	1,24	25–40	170–270
СХ-750 ХС	1,44	90–120	50–90
СХ-1500 ХС	1,60	40–85	110–190
СХ-2500 ХС	1,24	25–40	170–270
СХ-1500-В	1,50–2,00	30–60	130–190
С-80	1,22–1,44	~ 80	45–55
С-120	1,22–1,44	~ 120	40–45
Макропористые стекла			
МПС-250 ГХ	0,5–0,8		20–30
МПС-750 ГХ	1,2–1,8		60–80
МПС-1150 ГХ	1,2–1,8		100–130
МПС-1600 ГХ	1,2–1,8		145–175
МПС-2000 ГХ	1,2–1,8		180–220
МПС-1000 ВГХ	1,6–2,3	50–100	90–120
МПС-2000 ВГХ	1,7–2,5	25–55	180–200
МПС-8000 В	0,5–0,9	2–6	600–1000

В России сравнительно давно выпускают как сферические (шариковые или гранулированные), так и кусковые силикагели. Оба типа могут быть крупно- или мелкопористыми. Шариковые мелкопористые силикагели обычно упрочняют добавкой глинозема, чтобы они меньше растрескивались при соприкосновении с водой. Перечень промышленно выпускаемых силикагелей приведен в [21, с. 35–41; 56; 58, с. 11–12; 59, с. 228] (табл. 2.5).

2.5.1. Строение поверхности кремнезема.* Кристаллические формы кремнезема обычно имеют неразвитую поверхность, поэтому здесь в основном рассматривается аморфный кремнезем, который используют для модифицирования.

Поверхность аморфного кремнезема имеет весьма сложное строение. Наличие беспорядочно расположенных тетраэдров и ОН-групп, соединенных с атомами кремния и находящихся на разных расстояниях друг от друга, затрудняет изучение свойств поверхности аморфного кремнезема в любой его форме — будь он предельно гидроксильрован или обезвожен (прокален). Трудность изучения поверхности аморфного кремнезема связана также с тем, что большую часть поверхности частицы составляет поверхность пор внутри нее.

Например, если имеется фракция сферических кремнеземных частиц со средним диаметром 10 мкм, а удельная площадь поверхности кремнезема составляет $300 \text{ м}^2/\text{г}$, то при насыпной плотности порошка (с утряской) $0,4 \text{ г}/\text{см}^3$ внешняя поверхность частиц равна $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ (0,5 %). Следовательно, в данном случае 99,5 % общей поверхности частицы приходится на внутреннюю поверхность.

Свойства поверхности, создаваемой стенками пор внутри частицы, могут в некоторых случаях отличаться от свойств внешней поверхности. Так, в узких порах теплота адсорбции различных адсорбатов выше, чем на плоской поверхности. Кроме физических свойств кремнеземной поверхности (адсорбция, капиллярная конденсация) в узких порах меняются и химические свойства, так как отдельные стоящие ОН-группы могут сближаться настолько, что между ними возникают водородные связи. При этом реакционная способность силанольных групп изменяется.

Наличие связанных и отдельно стоящих гидроксильных групп, их расположение на поверхности аморфного кремнезема, степень дегидроксильрования поверхности, степень ее упорядоченности обуславливают различие свойств кремнеземов при их дальнейшем химическом модифицировании.

Делая определенные допущения при описании строения поверхности аморфного кремнезема, можно считать за исходную каждую из трех кристаллических форм SiO_2 (кварц, тридимит или кристобалит), так как рентгенографические методы не позволили пока достоверно определить, какая именно структурная форма ответственна за наличие в аморфном кремнеземе 4,8 ОН-групп на 1 нм^2 . Поэтому одни исследователи исходят из структуры кварца, другие — из β -форм кристобалита или тридимита [21, гл. 6].

В диссертации Г. Берендсена (Нидерланды, 1980) кремнезем рассматривается как очень сильно деформированный кристалл, в котором большое число связей Si—O разорвано, причем на каждую разорванную связь возникают две добавочные

* Иногда при обсуждении свойств кремнезема говорят о его текстуре, что, на наш взгляд, не совсем верно. В зарубежной литературе под термином «текстура» подразумевается удельная поверхность, диаметр, объем и форма пор, распределение пор по размерам, т. е. текстура — индивидуальная структура с соответствующим расположением связанных друг с другом частиц, включая открытые полости между частицами. Иначе говоря, под термином «текстура» понимаются структурно-геометрические характеристики пористого объекта.

Вообще же текстура, по определению, — это преимущественная ориентация структурных единиц в аморфных телах, приводящая к анизотропии свойств материалов. Мы отказались от термина «текстура» при описании структуры аморфного кремнезема, так как наличие тетраэдров SiO_4 , ориентированных в пространстве случайным образом, и ОН-групп, беспорядочно расположенных на поверхности и в объеме первичных частиц кремнезема, не позволяет установить какой-либо анизотропии свойств.

ОН-группы, образующие водородную связь. Таким образом, поверхностный слой кремнезема приравнивается к усредненному поверхностному слою гипотетического кристалла, в котором сохраняется то же число свободных ОН-групп, а число связанных ОН-групп равно удвоенному числу разорванных связей Si—O. Тогда число атомов кремния на 1 нм^2 в поверхностном слое можно рассчитать по формуле

$$n_{\text{Si}_{\text{нов}}} = \left(\frac{N_A d}{M} \right)^{2/3} = \left(\frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot d}{60,1} \right)^{2/3}, \quad (2.5)$$

где N_A — число Авогадро; d и M — плотность и молекулярная масса SiO_2 соответственно.

Принимая, что на каждый поверхностный атом кремния в β -кристобалите приходится одна гидроксильная группа, а в кварце и тридимите одна ОН-группа на каждый второй атом кремния, Берендсен получил значения 7,8; 4,3 и 3,9 ОН-групп/ нм^2 соответственно. Из табл. 2.3 видно, что эти значения, за исключением β -тридимита, находятся в хорошем соответствии с точной поверхностной концентраций ОН-групп, рассчитанной для заданной кристаллической грани. Поэтому мало вероятно, чтобы аморфный кремнезем в целом напоминал β -кристобалит, так как общая поверхностная концентрация гидроксильных групп в аморфном кремнеземе равна 4,6–4,9 ОН-групп/ нм^2 .

Иными словами, поверхность аморфного кремнезема можно рассматривать как набор микроучастков, обладающих различной поверхностной структурой, тем более, что плотность, угол Si—O—Si и количество ОН-групп на 1 нм^2 отличаются для всех трех форм.

С таким предположением согласуются данные работы [60], где принимается, что 25 % общей поверхности состоит из маленьких областей со структурой β -тридимита, 4 % атомов кремния исходной решетки β -кристобалита с относящимися к ним силанольными группами отсутствуют, а 17,5 % исходных силанольных групп на плоскости поверхности $\{100\}$ β -кристобалита необратимо сконденсированы в силоксановые (Si—O—Si) группы. Важно иметь в виду, что на поверхности кремнезема находятся также силанольные группы, расположенные друг относительно друга на расстоянии менее 0,3 нм, и между ними существуют водородные связи [22, 27, 61–63].

Формальный расчет вклада силанольных групп, характерных для каждой из трех кристаллических модификаций кремнезема, в общее значение 4,8 ОН-групп/ нм^2 приведен в [64]. При этом для кварца, тридимита и кристобалита число поверхностных силанольных групп принято равным 4,3; 4,6 и 7,9 соответственно. Тогда можно записать, что

$$4,3x + 4,6y + 7,9z = 4,8, \quad (2.6)$$

где x , y и z — доли микроучастков поверхности с кристаллическими структурами кварца, тридимита и кристобалита, причем

$$x + y + z = 1. \quad (2.7)$$

Система этих двух линейных уравнений является аналитическим выражением прямой в пространстве:

$$\begin{cases} A_1x + B_1y + C_1z + D_1 = 0, \\ A_2x + B_2y + C_2z + D_2 = 0. \end{cases} \quad (2.8)$$

Расчет очень прост, если построить треугольную диаграмму, в вершинах которой отложить значения, соответствующие содержанию только одной из кристаллических форм. Тогда для точки на стороне xz должно выполняться условие

$$\begin{cases} A_1x + C_1z = D_1, \\ x + z = 1, \end{cases} \quad (2.9)$$

$$x = (D - C)/(A - C). \quad (2.10)$$

Решая систему двух уравнений с двумя неизвестными, легко найти состав смеси при нулевом содержании третьего компонента. Найдя вторую точку на другой стороне треугольной диаграммы и соединив эти две точки прямой линией, получают

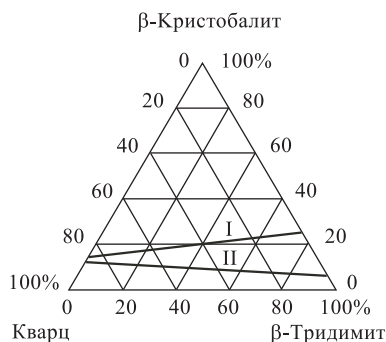


Рис. 2.7. Диаграмма для расчета возможного содержания микроучастков различной структуры в аморфном кремнеземе

геометрическое место точек, отвечающих суммарному составу трехкомпонентной смеси. По этой диаграмме, зная содержание лишь одного компонента, легко определить содержание двух остальных компонентов (рис. 2.7).

По расчету, проведенному таким образом, получается, что не более 13,9 % микроучастков поверхности кремнезема могут иметь структуру β -кристобалита (микроучастки со структурой β -тридимита при этом отсутствуют), а максимально возможное значение доли микроучастков поверхности со структурой β -тридимита равно 93,9 % (в этом случае отсутствуют микроучастки со структурой кварца). При расчете по данным Берендсена получаются значения 14,3 и 76,9 % соответственно. По любым данным при таком расчете наиболее вероятны микроучастки с поверхностной структурой кварца или тридимита, но при этом обязательно имеются микроучастки

с поверхностной структурой β -кристобалита, хотя их доля невелика (по данным Берендсена, $14,3\% \leq \beta\text{-кристобалит} \leq 23,1\%$; по данным, приведенным в табл. 2.3, $6,1\% \leq \beta\text{-кристобалит} \leq 13,9\%$).

Вероятно, концентрацию ОН-групп нужно рассчитывать не для грани $\{100\}$, а для октаэдрической грани $\{111\}$ β -кристобалита, поскольку он кристаллизуется в виде октаэдра [34]. Термически стабилизированная поверхность аморфного кремнезема действительно очень напоминает октаэдрическую грань β -кристобалита, а рассчитанное значение концентрации ОН-групп для этой грани составляет 4,55 ОН-групп/нм². Интересно, что базальная и призмная грани β -тридимита также содержат по 4,6 атома Si на 1 нм². Обычно экспериментально наблюдаемым значением для предельно гидроксированной поверхности кремнезема (с последующим полным удалением физически сорбированной воды) стало значение $4,6 \pm 0,2$ ОН-групп/нм² [22, с. 878].

В работе [25] при анализе процессов дегидратации (удаление физически адсорбированной воды), дегидроксирования (удаление силанольных групп с поверхности кремнезема) и регидроксирования (восстановление гидроксильного покрытия) показано, что при любой десорбции с поверхности кремнезема решающее значение имеет гидроксирование поверхности. Результаты экспериментальных и теоретических исследований позволили сконструировать оригинальные модели

поверхности аморфного кремнезема (модели Журавлева 1-я и 2-я). Основным преимуществом этих физико-химической моделей является возможность определения концентрации и распределения различного рода силанольных и силоксановых групп и характеристики энергетической гетерогенности поверхности кремнезема как функции температуры предварительной обработки образцов SiO_2 . Модели дают возможность определить тип хемосорбции воды (быстрый, слабо активированный, или медленный, сильно активированный) при восстановлении гидроксильного покрытия, а также оценить содержание ОН-групп внутри скелета SiO_2 . Величина силанольного числа (константа Киселева – Журавлева), как сказано выше, равна 4,6–4,9 ОН-групп/нм². Адсорбция и другие свойства поверхности на единицу площади поверхности кремнезема идентичны (за исключением очень тонких пор). Показано, что метод Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) корректен и дает возможность измерить реальную физическую величину площади удельной поверхности $S_{\text{Кт}}$ (с использованием низкотемпературной адсорбции криптона), для кремнезёмов и других дисперсных твердых оксидов.

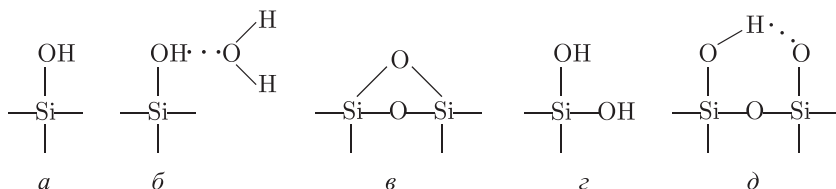
2.5.2. Типы силанольных групп на поверхности кремнезема и методы их определения. На поверхности кремнезема имеются силанольные и силоксановые группы; в зависимости от степени дегидроксилирования поверхности их соотношение может сильно изменяться. Оптимизация условий синтеза наносистем и слоев на поверхности кремнезёмов требует знания распределения и свойств поверхностных силанольных и силоксановых структур [65]. Как уже отмечалось, в предельно гидроксильном кремнеземе на поверхности имеется 4,6–4,9 ОН-групп/нм² или около 8 мкмоль/м². Предполагается, что вся физическая сорбированная вода количественно удалена с поверхности. Для удаления физически сорбированной воды достаточно длительного прогрева непористого кремнезема на воздухе при 120–130 °С или в вакууме при 100 °С, а в случае мелкопористых, а тем более микропористых кремнезёмов температуру обработки в вакууме надо повысить до 200 °С. При этом будет происходить частичная потеря гидроксильных групп за счет их конденсации [66]. Обнаружено, что при прогревании кремнезема в вакууме в течение 6 ч при 110 °С с его поверхности удалялась не только адсорбированная вода, но и часть силанольных групп. Методом ЯМР изучены структуры силанольных и силоксановых групп [67] и показано, что происходит удаление воды не только с поверхности, но и из внутреннего объема кремнезема [68]. Эта так называемая «внутренняя» вода находится в частицах кремнезема в виде внутренних групп SiOH , которые образуются (при получении, например, силикагеля) в процессе агрегирования начальных частиц кремниевой кислоты, а затем при старении гидрогеля. Предполагается также, что внутренние группы SiOH могут образоваться в результате диффузии молекул воды внутрь твердой структуры аморфного кремнезема на расстояние до 15 нм, причем такие группы SiOH являются спаренными [69], т. е. две ОН-группы находятся у одного атома кремния (эти группы иначе называют геминальными силанольными группами).

Основное значение для дальнейшего модифицирования кремнезема имеют, конечно, реакционноспособные силанольные группы на поверхности кремнезема, а не содержащиеся глубоко в его структуре. Силанольные группы значительно более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые группы, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена (в нейтральном растворе наблюдается медленный обмен однозарядных катионов на ионы водорода поверхностных групп SiOH) [21, с. 800]. Уни-

кальность кремнезема состоит в том, что он, в отличие от других неорганических оксидов, имеет точку нулевого заряда (ТНЗ) при $\text{pH} = 2$, которая отстоит на 4–5 единиц pH от значения, соответствующего начальной ионизации поверхностных силанольных групп ($\text{p}K_a = 6\text{--}7$, при кулонометрическом титровании собственная кислотность поверхностных силанольных групп, при постоянной ионной силе в 0,1 М растворе NaClO_4 при 25°C , находится в диапазоне $\text{pH} = 6,8 \pm 0,2$). Для других твердых оксидов эта разность составляет в лучшем случае три единицы pH [21, с. 913–921]. Изоэлектрическая точка (ИЭТ) для дегидратированного образца SiO_2 находится при $\text{pH} = 2,4$, а для гидратированной поверхности pH равно 1,8. Отличие точки нулевого заряда от изоэлектрической точки (соответственно, и в величинах pH) состоит в том, что эти точки определяются разными способами. Если ИЭТ определяют методом электрофореза, и получаемое значение pH соответствует моменту, когда заряд вблизи плоскости скольжения отсутствует, то ТНЗ определяют по кривым титрования и фиксируют то значение pH , при котором на образование заряда на поверхности не расходуются ни кислота, ни основание. Поэтому, изменяя ионную силу, можно увеличить адсорбцию противоионов внутри слоя Штерна, находящегося очень близко к поверхности, то есть будет происходить адсорбция дополнительных гидроксидов. Суммарное число заряженных центров при этом увеличивается, но при электрофорезе заряд снаружи плоскости скольжения снижается, поэтому при добавлении соли ТНЗ и ИЭТ могут перемещаться в противоположных направлениях. В разбавленных растворах обе точки находятся очень близко друг от друга.

По данным Снайтера [70] на поверхности кремнезема в различных соотношениях может находиться 5 видов групп:

- силанольная (связанная) вода — свободные, отдельно стоящие ОН-группы (а);
- физически связанная вода — молекулы воды, имеющие водородные связи с силанольными группами (б);
- дегидратированные оксиды — силоксановые группы (в);
- близнецовые (геминальные) группы ОН, связанные с одним атомом кремния (г);
- реакционноспособные вицинальные группы ОН, преобладающие в тонкопористых кремнеземах — соседние, близко расположенные ОН-группы, связанные между собой водородной связью (д) :



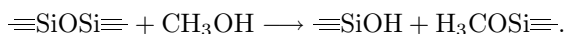
Известно, что при повышении температуры прогрева кремнезема силанольные группы способны конденсироваться, образуя при этом силоксановые группы, а вода удаляется в виде пара. Прежде всего должна удаляться физически связанная вода, а затем происходит конденсация силанольных групп. Однако четко разграничить эти процессы не удастся, так как они могут происходить одновременно.

Содержание гидроксильных групп в девяти разных типах кремнезема можно определить термогравиметрически (ТГ). ТГ-измерения в работе [71] проводили при нагревании образцов кремнезема (15–30 мг) в потоке аргона со скоростью 5 °С/мин от комнатной температуры до 1250 °С. Явления дегидратации и дегидроксилирования (две стадии потери массы) были определены с помощью дифференциальных ТГ-кривых. Температура, при которой физически сорбированная вода полностью уходит с поверхности, зависит от типа кремнезема и лежит в интервале 100–130 °С. Содержание ОН-групп рассчитывали по второму пику потери массы, в предположении, что при температуре 1250 °С остаются только силоксановые мостики. Общее содержание гидроксильных групп рассчитано из общей потери массы на второй стадии. Остаточное количество ОН-групп при любой температуре ниже 1250 °С также можно рассчитать, что и было сделано в интервале 550–1000 °С.

Если сравнивать общее содержание ОН-групп и их содержание при 550 °С, определенные методом ТГ, с результатами на прокаленных образцах, измеренными методом ЯМР-¹H с вращением под магическим углом, то они находятся в хорошем соответствии друг с другом. Однако эти методы дают сильно отличающиеся значения в отношении содержания остающихся ОН-групп при 1000 °С.

До настоящего времени точно не установлена температура, при которой физически сорбированная вода удаляется полностью, но силанольные группы сохраняются, и в разных источниках [22, с. 61–62] приводятся температуры от 100 до 350 °С. Такой разброс температур можно объяснить, вероятно, тем, что исследовали кремнеземы различной структуры и с разной предысторией. Эти образцы могли иметь разный средний диаметр пор и различное распределение пор по размерам. Чем меньше диаметр пор (при положительном радиусе кривизны [21, с. 889]), тем сильнее удерживается в этих порах вода. Однако при отрицательном радиусе кривизны дегидратация поверхности в более узких порах происходит при более низкой температуре, чем в средних и широких.

В работе [72] показано, что молекулы воды адсорбируются только на поверхности, содержащей гидроксильные группы, но не на силоксановой поверхности. Неоднократно показано, что полностью дегидроксилированная поверхность кремнезема гидрофобна. Например, содержание свободных силанольных групп в кремнеземах, обработанных при 600 и 1100 °С, составляет 0,3 и 0,02 доли поверхности [73], т. е. при 1100 °С свободных силанолов практически не остается. При длительном кипячении в воде (60 ч) гидрофобные образцы кремнезема (аэросил), прокаленные при 1100 °С в течение 10 ч, снова становятся [74] гидрофильными и имеют поверхностную концентрацию 4,5 ОН-групп/нм². Это указывает на то, что превращение силанольных групп в силоксановые и обратно — процесс полностью обратимый, но в зависимости от температуры прогревания кремнезема может занимать более или менее длительное время. Поэтому нельзя согласиться с утверждениями, будто поверхность кремнезема, дегидратированная при 1000 °С, не может быть снова переведена в предельно гидроксильную. По данным работы [75], силоксановые группы вступают в реакцию с метанолом:



Подобный механизм можно предположить и для взаимодействия силоксановых групп с водой.

Процесс перехода дегидратированной поверхности в гидроксильную происходит, вероятно, следующим образом: вода адсорбируется или хемосорбируется на

свободных гидроксильных группах, имеющих в незначительном количестве на де-гидроксилированной поверхности, и по границе участков, на которых сорбирована вода, происходит раскрытие силоксановых мостиков с образованием силанольных групп; гидроксильные участки поверхности распространяются в виде островков, сливаются друг с другом, и процесс идет до тех пор, пока вся поверхность не станет предельно гидроксильной. В последнем случае независимо от удельной поверхности должно содержаться примерно 8 мкмоль ОН-групп/м² или 4,6–4,8 ОН-групп/нм² [59, с. 40].

Превращение силанольных групп в силоксановые происходит при нагревании образца кремнезема, когда из двух силанольных групп образуется одна силоксановая и выделяется молекула воды. В этом случае поверхность кремнезема из гидрофильной постепенно становится гидрофобной. При прогревании до 1200 °С кремнезем практически не содержит силанольных групп [22, с. 58, 59], поэтому об общем содержании воды в кремнеземе можно судить по потере массы образца после тепловой обработки при 1200 °С.

Относительно геминальных гидроксильных групп существуют различные точки зрения. Некоторые исследователи [21, с. 883] считают возможным существование таких групп на поверхности кремнезема, однако другие [21, с. 878; 22, с. 34, с. 282] считают сомнительным существование на высушенной поверхности групп типа =Si(OH)₂, а тем более —Si(OH)₃, хотя в водном растворе к атомам кремния могут присоединяться две или даже три ОН-группы [21, с. 861]. Правда, в работе [76] авторы при расчете концентрации ОН-групп в образцах аморфного пористого кремнезема учитывали присутствие геминальных гидроксидов, обнаруженных модифицированным методом ЯМР-²⁹Si-спектроскопии и давших химический сдвиг 90 м. д., и пришли к выводу, что в реакции с гексаметилдисилазаном геминальные силанольные группы напоминают модель грани {100} β-кristобалита, хотя строение поверхности сильно напоминает модель грани {111} β-кristобалита. Однако авторы работы [77] не смогли тем же методом обнаружить пик в области 90 м. д., приписываемый геминальным ОН-группам [76]. О том же говорят данные работы [78], где силикагели подвергали дейтерообмену при 25 и 100 °С. Результаты ЯМР-²⁹Si-КП-ВМУ показывают, что для силикагеля с низкой удельной поверхностью 9,3 % одиночных силанолов остаются недеитерированными при 25 °С и 4,0 % — при 100 °С. Для силикагелей с более высокими удельными поверхностями только 3,0 % одиночных силанолов оставались недеитерированными при 25 °С. Для всех исследованных в этой работе образцов после дейтерообмена практически нет доказательств существования даже внутренних геминальных силанолов.

Однако немного позже те же авторы [79] при изучении динамики кросс-поляризации методами ЯМР-¹H- и ²⁹Si на двух непрогретых и двух «сухих» образцах силикагеля (один откачан при 25 °С, а другой — при 200 °С) нашли, что все поверхностные силанолы на двух непрогретых образцах связаны водородными связями либо с гидроксильными группами соседних силанолов, либо с молекулами воды. Около 46 % и 47 % геминальных силанолов и 53 % и 58 % обособленных силанолов, которые связаны водородной связью только с водой в двух непрогретых образцах, теряют водородную связь на поверхности двух «сухих» силикагелей, но остающиеся от непрогретых силикагелей силанолы (связанные водородной связью с другими силанолами) сохраняют водородные связи при высушивании. Отношение числа связанных водородной связью, но обособленных силанолов, к числу геминальных силанолов, также связанных водородной связью, составляет 17:1 для поверхности кремнезема Фишера, откачанного при 25 °С, и 16:1 для поверхности кремнезема

Бейкера, откачанного при 200 °С. Эти результаты авторы объясняют при помощи генерализованной модели поверхности кремнезема, основанной на кристаллической структуре β -кristобалита.

Затем эти авторы [79] уточнили и обобщили предложенную модель поверхности кремнезема и предположили, что геминальные силанолы расположены на участках поверхности, подобных по структуре {100}-границ β -кristобалита, а отдельно стоящие силанолы расположены на участках поверхности, подобных соответствующей границ {111}-типа, что подтверждается многими спектроскопическими данными [80]. В уточненной модели отдельно стоящие силанолы на одном и том же сегменте поверхности {111}-типа не могут образовывать водородные связи друг с другом. Могут или нет соседние геминальные силанолы на одной {100}-поверхности образовывать водородные связи друг с другом, зависит от относительной ориентации их ОН-групп. Когда два сегмента поверхности {100}- или {111}-типа пересекаются на выпуклости, ОН-группы не могут участвовать в образовании водородной связи через ребро пересечения; но когда два сегмента поверхности пересекаются в вогнутости, то силанолы, расположенные вблизи места пересечения, могут образовывать водородные связи с силанолами, противостоящими им через ребро пересечения плоскостей. Все силанолы, связанные водородной связью, в этой обобщенной модели β -кristобалита имеют общую особенность: когда любые два силанола связаны друг с другом водородной связью, то оба атома кремния, содержащие их, также расположены на одном и том же сегменте поверхности {100}-типа.

Эта идеализированная структура поверхности силикагеля, которая на рентгеновской дифрактограмме имеет явно аморфную структуру, может быть искажена по различным термодинамическим или кинетическим причинам во время образования поверхности, поэтому на поверхности реального силикагеля, вероятно, имеется целый набор разных по силе водородных связей. Обобщенная модель поверхности β -кristобалита может также объяснить обратимые процессы дегидроксилирования и регидроксилирования. Как отдельно стоящие, так и геминальные силанолы, участвующие в образовании водородных связей, наиболее легко дегидроксилируются в вакууме при температурах от 170 до 450 °С и образуют слабо напряженные бицикло[3,3,0]октасилоксановые кольцевые структуры. Тип дегидроксилирования на поверхности кремнезема претерпевает изменение при температурах между 450 и 650 °С, причем при температурах $T \geq 650$ °С при дегидроксилировании образуются сильно напряженные трисилоксановые кольца.

Силанольные группы, связанные водородными связями (вицинальные группы), должны различаться по силе водородной связи за счет того, что поверхность аморфного кремнезема весьма неоднородна, и расстояние между соседними (вицинальными) группами колеблется в пределах 0,24–0,31 нм. Снайдер [70] полагает, однако, что все вицинальные группы более реакционноспособны, чем одиночные ОН-группы (например, в реакции с триметилхлорсиланом). По мнению же большинства других исследователей [75, 81–84], селективная адсорбция и химическое взаимодействие происходят прежде всего на обособленных ОН-группах. Различие между этими группами может быть доказано постепенным уменьшением общего числа ОН-групп с ростом температуры нагревания кремнезема. Для этой цели удобно использовать метод ИК-спектроскопии, который давно с успехом применяют для изучения поверхности кремнезема (см. монографии [62, 85, 86]; библиография освещена в [21, 22]).

По данным [21, с. 882], полосы поглощения обобщенно идентифицированы следующим образом (табл. 2.6):

Таблица 2.6

Идентификация полос поглощения

Тип групп ОН	Полоса, см ⁻¹
Изолированные (свободные) ОН-группы	3745–3750
Изолированные пары соседних ОН-групп (вицинальные ОН-группы), связанные водородными связями	3650–3660
Парные группировки ОН-групп, между группировками имеется водородная связь	3540–3550
Адсорбированная вода, связанная с силанольными группами водородной связью	1627, 3400–3500

В работе Лыгина [87] приведены данные о том, что поверхностным силанольным группам соответствует узкая полоса поглощения 3749 см⁻¹. Если же силанольные группы связаны водородной связью, то в спектре проявляется широкая полоса 3680–3450 см⁻¹. Эти группы при термической обработке (200–400 °С в вакууме) конденсируются с образованием силоксановых мостиков. При этом возможно образование новых свободных поверхностных силанольных групп (3749 см⁻¹). Релаксация структуры кремнекислородной матрицы заметно снижает напряженность образующихся при дегидроксилировании силоксановых структур.

Удаление далеко расположенных друг от друга свободных силанольных групп происходит только при их деструкции. Вансант и соавт. [67] считают, что трудность удаления таких групп и образующихся молекул воды обусловлена миграцией протонов по поверхности кремнезема. Лыгин с сотр. [88–90] на основании квантовохимического расчета кластерных моделей поверхностных структур предложили другой механизм удаления свободных силанольных групп. Оказывается, реконструкция участков поверхности со свободными силанольными группами энергетически выгодна, когда она сопровождается изменением положения поверхностных атомов Si с образованием новых сильно напряженных силоксановых связей (появляются полосы поглощения 888, 908 см⁻¹). При регидроксилировании происходит рост интенсивности полосы 3749 см⁻¹ от свободных силанольных групп, что может быть обусловлено наложением на полосу 3749 см⁻¹ полосы поглощения 3741 см⁻¹ от вновь образующихся свободных силанольных групп, повернутых гидроксильными группами в противоположные стороны друг от друга. Эти группы могут возникать при размыкании сильно напряженных силоксановых связей, образующихся при реконструкции поверхности. Концентрация этих групп на обработанной при 1200 °С поверхности аэросила составляет 0,15 групп на 1 нм² [91].

При хемосорбции больших количеств воды появляются также полосы 3720 и 3515 см⁻¹ связанных водородной связью силанольных групп, что объясняется реакцией молекул воды с менее напряженными силоксановыми мостиками. Если откачать образец в вакууме при 350 °С, то наблюдается некоторое увеличение свободных силанольных групп из-за удаления связанных силанолов. При откачке образцов в вакууме до 600 °С (умеренное дегидроксилирование) механизм формирования поверхностных структур отличается от механизма для сильно дегидроксилированных кремнезёмов. При нагревании до 600 °С в реакции участвуют только несильно напряженные силоксановые мостики и не затрагиваются участки поверхности, занятые свободными силанолами. При хемосорбции воды на аэросиле,

обработанном при более высоких температурах (например, при 700 °C) также появляются силанольные группы, связанные водородной связью, но количество свободных силанольных групп уменьшается, так как они вступают в водородную связь. Если откачать этот образец в вакууме при 350 °C, то снова образуются свободные силанольные группы, и интенсивность полосы 3749 см⁻¹ увеличивается.

Химические методы показали, что образующиеся сильно напряженные силоксановые структуры с полосами поглощения 888 и 908 см⁻¹ активно участвуют в реакциях с BF₃, BCl₃, B₂H₆, H₂O, NH₃ и CH₃OH [91]. Интересно, что часть свободных силанольных групп сильно гидроксильированной поверхности вступает в реакцию с D₂O и с NH₃ [92], а также с CH₃OH [93] в условиях, когда эти соединения не реагируют с исходной недегидроксильированной поверхностью. Различия в свойствах поверхности проявляются и в том, что дегидроксильированные при 400 °C кремнеземы можно полностью регидроксильировать, что при более высоких температурах не удастся [94].

Свойства возникающих при дегидроксильировании и регидроксильировании силанольных и силоксановых структур отличаются от свойств этих структур на исходной кремнеземной поверхности. Рельеф поверхности приводит к тому, что на ребристой поверхности силанольные группы могут быть обращены в противоположные друг от друга стороны выступающего ребра. Тогда между ними не образуется водородной связи. Наоборот, если силанольные группы находятся в углублении на разных гранях поверхности, но довольно близко подходят друг к другу, то между ними водородные связи образуются.

Таким образом, на поверхности как исходных, так и дегидроксильированных, а затем регидроксильированных кремнезёмов могут существовать различные формы поверхностных структур. Их число, свойства и состояние можно регулировать при изменении температуры дегидроксильирования и количества адсорбированной воды [87].

В работе [95] описана поверхность аморфного кремнезема, исследованная при использовании четырех методик:

- упорядоченная поверхность, полученная разрезанием известной полиморфной формы кремнезема (β -кристобалит);
- нерелаксированная аморфная поверхность, полученная разрезанием структур в блоке аморфного кремнезема, сконструированная методами молекулярной динамики;
- релаксированная аморфная поверхность;
- случайно сформированная поверхность, созданная при упаковке сфер методом Монте-Карло.

Расчеты потенциальной адсорбционной поверхности и моделирование диффузии по поверхности слабо связывающихся с поверхностью адсорбатов (N₂, Ar, CH₄) были выполнены для сравнения моделей поверхности и для определения их правильности при сравнении с доступными экспериментальными значениями. Примерно одинаковые теплоты адсорбции получены на релаксированной, нерелаксированной и случайно сформированной поверхностях ($\pm 0,5$ кДж/моль), но релаксированная поверхность проявляла большую гетерогенность с широким распределением по величинам энергий адсорбции. Поверхностная диффузия на релаксированной поверхности была медленнее, чем на остальных поверхностях, со слегка большими энергиями активации (0,5–1,0 кДж/моль). Строгие сравнения

между диффузионными свойствами модельной и экспериментальной поверхностей провести не удалось из-за недостаточности данных по поверхностной диффузии на хорошо охарактеризованных поверхностях. Величины диффузии, полученные для модели кремнезема, подобны величинам, описанным для боросиликатных стекол.

2.5.3. Химия поверхности оксида алюминия. Среди минеральных носителей для химического модифицирования оксид алюминия по распространенности занимает второе место после кремнезема. Более редкое его применение связано, во-первых, с меньшей, чем у кремнезема вариабельностью размеров пор и величин удельной поверхности, во-вторых, с наличием на поверхности Al_2O_3 активных центров, обуславливающих различные неконтролируемые превращения органических или элементоорганических модификаторов.

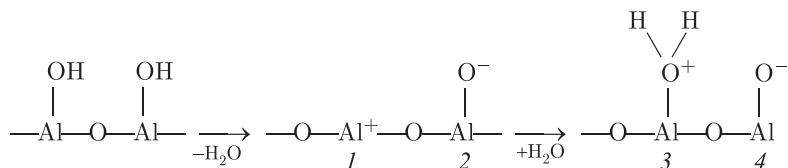
Известно несколько разновидностей оксида алюминия:

- ряд низкотемпературных оксидов ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), в которых $0 < n < 0,6$; эти, так называемые γ -оксиды алюминия получаются прокаливанием гидроксида алюминия при температурах не выше 600°C ;
- высокотемпературные практически безводные оксиды, получаемые при температурах $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ (δ -оксиды);
- α -оксид алюминия, который получается при прокаливании модификации тригидроксида алюминия, называемой диаспором.

α - Al_2O_3 может быть также получен путем продолжительного нагревания других модификаций оксидов алюминия до 1300°C . Природный корунд имеет кристаллическую решетку α - Al_2O_3 . Наибольшее распространение в качестве носителей получил γ -оксид алюминия, поскольку эта кристаллическая форма имеет наиболее развитую поверхность, обычно $200\text{--}300\text{ м}^2/\text{г}$.

Активный оксид алюминия поглощает воду либо в виде ионов OH^- , либо в виде молекул H_2O — в зависимости от температуры. При контакте с водяным паром при комнатной температуре оксид алюминия адсорбирует воду в виде недиссоциированных молекул, связывающихся с поверхностью водородными связями. При более высоких давлениях водяного пара наблюдается полимолекулярная физическая адсорбция, и поглощаются значительные количества воды, которую можно удалить высушиванием образца при температуре 120°C . Доказано, что при низких температурах на поверхности присутствуют недиссоциированные молекулы воды, а при нагревании оставшиеся недесорбированные и не удаленные молекулы воды реагируют с твердым телом с образованием поверхностных гидроксильных групп. Эта реакция завершается при 300° . При дальнейшем повышении температуры ионы OH^- постепенно удаляются из системы в виде H_2O , но даже при $800\text{--}1000^\circ$ и в вакууме в оксиде алюминия все еще остается несколько десятых процента воды.

Ионы OH^- на поверхности оксида алюминия ведут себя как бренстедовские кислотные центры. Когда в процессе дегидратации два соседних иона OH^- объединяются с образованием молекулы воды, то на поверхности образуются кислотный и основной центры:



Здесь 1 — льюисовский кислотный центр; 2, 4 — основные центры; 3 — брэнстедовский центр.

Льюисовский кислотный центр (ЛКЦ) представляет собой не полностью координированный атом алюминия, образующийся при дегидратации, а слабый брэнстедовский центр — центр типа Льюиса, адсорбировавший воду; основной центр рассматривается как отрицательно заряженный атом кислорода.

Наиболее подробная информация о структуре и свойствах поверхности оксида алюминия получена методом инфракрасной спектроскопии. Начиная с первых работ [96], значительное внимание уделяется исследованию ИК-спектров поверхностных гидроксильных групп [97]. Интерпретация спектров обычно основывается на ставшей уже классической работе Кнозингера [98], в которой утверждается, что положение полос поглощения валентных колебаний свободных поверхностных гидроксидов определяется числом и координацией связанных с гидроксидом атомов алюминия. Однако значительное перекрытие полос поглощения групп OH, особенно в случае полностью гидроксированного Al_2O_3 , существенно ограничивает возможности метода в анализе структуры поверхности.

Наибольший интерес для понимания свойств поверхности Al_2O_3 имеет изучение льюисовских кислотных центров, определяющих электроноакцепторные свойства дегидроксированной поверхности. Основная информация о свойствах и строении ЛКЦ поверхности Al_2O_3 получена путем исследования колебательного спектра адсорбированных молекул CO [99–101] и пиридина [102, 103].

В литературе описана подробная схема поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [104, 105] (рис. 2.8). Можно выделить пять типов изолированных гидроксильных групп, каждая из которых имеет различную конфигурацию ближайшего окружения. Пять максимумов поглощения, наблюдаемых в ИК-спектре (3800 , 3780 , 3744 , 3733 и 3700 см^{-1}), связываются с местами А, Г, Б, Д и В. Каждый центр имеет различную локальную плотность заряда: центр типа А с четырьмя ионами O^{2-} в качестве ближайших соседей является наиболее отрицательным (основной центр), а центр типа В, не имеющий соседей, — наиболее положительным (кислотный центр).

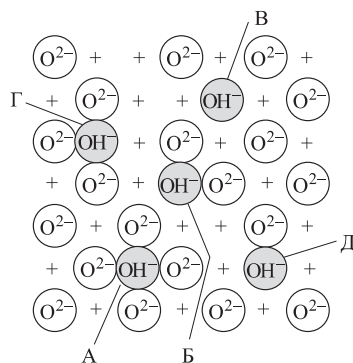


Рис. 2.8. Строение поверхности оксида алюминия

2.6. Химия поверхности оксидов титана и циркония

Интерес к химии поверхности диоксидов титана и циркония связан с применением данных материалов в катализе и фотокатализе, в качестве пигментов и наполнителей полимеров, биоимплантантов и др. Диоксиды титана и, в особенности, циркония отличаются высокой химической и гидролитической устойчивостью и механической прочностью, что представляет интерес для их применения в качестве адсорбентов и разделительных мембран, работающих в агрессивных средах. Вероятно, главное отличие поверхности диоксидов титана и циркония от поверхности кремнезема состоит в наличии центров льюисовской кислотности и основности, которые во многом определяют адсорбционные и каталитические свойства, а также вносят определенную специфику в стратегию химического модифицирования

данных поверхностей. По химии поверхности диоксида титана [106] и диоксида циркония [107] имеются обзоры.

TiO₂ существует в виде трех полиморфных форм: рутил, анатаз и брукит. Все три минерала встречаются в природе. При высоких температурах анатаз (~ 915 °C) и брукит (~ 750 °C) самопроизвольно переходят в рутил, который и является наиболее распространенной и практически важной кристаллической модификацией TiO₂. Для ZrO₂ наиболее устойчивой является моноклинная форма (минерал баддалеит). Кристаллические структуры рутила и анатаза принадлежат к одному типу и обладают конфигурацией 6–3, в которой каждый атом титана окружен шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах слегка искаженного октаэдра. В свою очередь каждый атом кислорода координирован с тремя атомами титана, находящимися в одной плоскости и образующими практически равносторонний треугольник [108]. Связь Ti—O является преимущественно ковалентной, однако вклад ионных взаимодействий весьма значителен и составляет более 40 % (оценка на основе электроотрицательности элементов). В моноклинном ZrO₂ каждый атом циркония координирован с семью атомами кислорода. Атомы кислорода могут быть двух типов: координированные с тремя и четырьмя атомами циркония соответственно. Основные характеристики различных кристаллических форм оксидов титана и циркония приведены в табл. 2.7. Химия поверхности наиболее подробно изучена для рутила, анатаза и моноклинного ZrO₂, которые и будут рассмотрены далее в тексте.

Таблица 2.7

Сравнительные характеристики оксидов кремния, титана и циркония

Оксид	Коорд. число металла	Энергия диссоциации связи М—О, кДж/моль	Плотность, г/см ³	Число ОН-групп, групп/нм ²	ИЭТ
SiO ₂ (аморфн.)	4	773 ± 20	2,2	~ 5	2
TiO ₂ (анатаз)	6	—	3,8	~ 10	4–6
TiO ₂ (рутил)	6	652 ± 20	4,2	~ 8	5–7
ZrO ₂ (моноклин.)	7	752 ± 20	5,8	~ 13	6–8

При нормальных условиях поверхность оксидов титана и циркония покрыта гидроксильными группами и содержит значительное количество адсорбированной воды. Для поверхности диоксида титана существует два типа гидроксильных групп: терминальные ОН-группы и мостиковые ОН-группы, т.е. координированные с двумя атомами титана (рис. 2.9). Теоретическое рассмотрение предсказывает следующее содержание поверхностных ОН-групп: 9–11 групп/нм² для рутила и 12–14 групп/нм² для анатаза [106, 109]. Экспериментально определяемые значения несколько ниже и составляют около 8 групп/нм² [110]. На поверхности диоксида циркония различают три типа гидроксильных групп: связанные с одним, двумя и тремя атомами металла соответственно (см. рис. 2.9). Для моноклинного диоксида циркония расчетное содержание ОН-групп составляет ~ 15 групп/нм², экспериментальные значения ~ 13 групп/нм² [112].

По своим кислотно-основным свойствам поверхность диоксида титана является амфотерной. Согласно [113], терминальные ОН-группы обладают основными

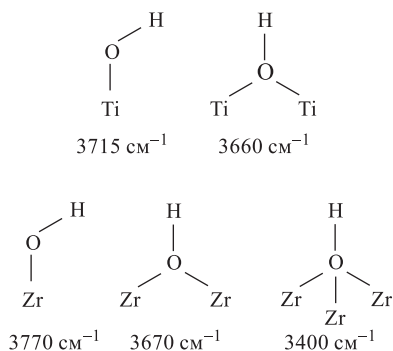


Рис. 2.9. Типы гидроксильных групп TiO_2 и ZrO_2 и их характеристические частоты в ИК-области [107, 111]

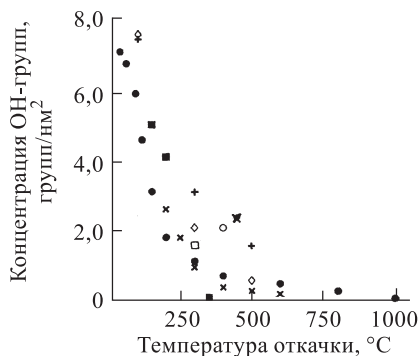


Рис. 2.10. Содержание гидроксильных групп на поверхности TiO_2 по данным работ различных авторов [106]

свойствами и способны к катионному обмену, тогда как мостиковые гидроксилы обладают кислотными свойствами. Различие гидроксильных групп подтверждается спектральными и адсорбционными исследованиями. Например, адсорбция органических аминов происходит в первую очередь (и более интенсивно) на мостиковых гидроксилах. Значительную роль при адсорбции играют также центры льюисовской кислотности (атомы титана). Поверхность диоксида циркония имеет, в целом, основной характер. Как определено спектральными методами [111], pK_A для групп Zr-OH и $\text{Zr}_2\text{-OH}$ составляет ~ 11 и ~ 13 соответственно. В качестве иллюстрации основных свойств поверхности можно отметить образование прочных карбонатных комплексов на поверхности диоксида циркония при хемосорбции CO_2 из воздуха. На поверхности ZrO_2 в значительном количестве имеются центры льюисовской кислотности (~ 3 центра/ нм^2) и льюисовской основности ($\sim 2,4$ центра/ нм^2) [107].

Большое число исследований выполнено по адсорбционному равновесию воды и гидроксiliрованию — дегидроксiliрованию поверхностей диоксидов титана и циркония. Несмотря на некоторый разброс данных, в целом наблюдается хорошее согласие для работ различных авторов. Удаление молекулярной воды с поверхности оксидов происходит при $150\text{--}250^{\circ}\text{C}$. При откачке при температурах выше $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ происходит полное дегидроксiliрование поверхности. Гидроксильный покров оксидов полностью восстанавливается при обработке дегидроксiliрованных поверхностей парами воды. Однако при прокаливании при более высоких температурах ($\sim 800^{\circ}\text{C}$) дегидроксiliрование протекает необратимо, и гидроксильный покров таких поверхностей восстанавливается лишь частично даже после длительной обработки водой (рис. 2.10).

2.7. Химия поверхности углеродных материалов

Углеродные (или углеродистые) материалы (УМ) состоят более чем на 90 масс. % из углерода. Они образованы атомами углерода, связанными ковалентными связями в цепочки, плоские и трехмерные сетки. Это, по своей сущности, полимерный углерод (полиуглерод). Существуют разные формы углеродного вещества, которые могут быть как природного, так и искусственного происхождения. Различают

углеграфитовые материалы, т. е. материалы на основе природного или синтетического графита (конструкционные материалы, углеграфитовые ткани, пирографит, нитевидный графит и пр.) и углеродистые материалы. К последним относят угли, технический углерод (сажи), коксы, стеклоуглерод и т. д.

В последние два десятилетия созданы новые углеродные материалы, такие как ультрадисперсный алмаз (УДА), различные углерод-углеродные композиционные материалы, пористые углеродные материалы (сibunит, волокнистый углерод), получены также углеродные наноструктуры (фуллерен, углеродные нанотрубки, графитовые нановолокна).

Углеродные материалы различаются большим разнообразием форм. Если раньше алмаз не относили к УМ, то сейчас этого делать нельзя, так как УДА является, например, основой для создания нанопористого углеродного композиционного материала и может быть использован как высокоэффективный и сверхспецифичный сорбент [114].

Свойства любого углеродного материала (как состоящего из определенного вида надмолекул углерода) зависят от того, какова структура углеродного остова [115] и каково химическое состояние его поверхности. Последнее особенно важно для углеродных материалов, используемых в качестве сорбентов.

На поверхности углеродного материала есть свободные валентности (оборванные связи), которые локализованы теми или иными функциональными группами. Но в зависимости от того, в какой гибридизации находятся атомы углерода, образующие данный углеродный материал, имеется разное количество этих оборванных связей и, следовательно, разная концентрация локализующих их функциональных групп.

Попытки получить поверхность алмаза без функционального покрова раскалыванием кристалла в высоком вакууме показали, что лишь 1–1,5 % поверхностных атомов углерода имеют неспаренный электрон [116, 117]. Основная часть оборванных связей рекомбинирует, приводя к реконструкции поверхности. Образцы графита и саж также дают спектры ЭПР, но их обычно связывают с наличием радикалов семихинона.

На алмазе (атомы углерода в sp^3 -гибридизации) теоретически все поверхностные атомы углерода могут обладать свободными валентностями. При этом число и направление последних зависит от кристаллографической ориентации граней алмаза. Так, на гранях (111) и (110) имеется по одной оборванной связи у каждого атома углерода, а на грани (100) — по две. На грани (111) эти связи направлены перпендикулярно к поверхности, тогда как на гранях (110) и (100) — под углом [118].

В случае графита (атомы углерода в sp^2 -гибридизации) доля атомов на поверхности, имеющих оборванные связи, невелика. Это только те атомы, которые находятся на призматических гранях кристалла графита. Атомы углерода, находящиеся на базальных плоскостях, образуют конденсированные ароматические слои и не имеют оборванных связей.

В случае углеродных нанотрубок (основная часть атомов углерода в sp^2 -гибридизации) лишь очень небольшая доля атомов углерода может иметь оборванные связи — только на открытом конце трубки. На стенках трубки состояние атомов такое же, как на базальных плоскостях графита, а на полусферах, закрывающих трубку, — подобно углероду в фуллеренах.

Аналогичная картина характерна и для линейно-цепочечного углерода — карбина (атомы углерода в sp -гибридизации) [119]: оборванные связи лишь на концах углеродной цепочки (по одной для полииновой и по две для кумуленовой).

В случае смешанных, или переходных, форм углерода (атомы углерода в sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации) структура зависит от соотношения числа атомов углерода в той или иной гибридной форме. К последним формам относится и аморфный углерод. Он образован химически связанными атомами, находящимися в различном валентном состоянии (в разной гибридной форме). Фактически он имеет структуру разупорядоченного мелкокристаллического графита. В частицах слои углерода (графитовые сетки) размером от десятков до тысяч ангстрем параллельны и расположены на равном расстоянии, но без строгой взаимной ориентации. Эти ароматические фрагменты связаны алифатическими цепочками.

Даже такое простое рассмотрение свидетельствует о том, что поверхностные свойства углеродных материалов зависят от их структуры, и что большая поверхностная концентрация оборванных связей (а, следовательно, и поверхностных групп) будет на материалах с большим содержанием углерода в sp^3 -гибридизации. Следует подчеркнуть, что относительная доля поверхностных атомов с оборванными связями от общего числа атомов в частице увеличивается с ростом дисперсности углеродного материала. Так, для УДА до 15 % от всех атомов углерода находится на поверхности частиц [118].

Использование разнообразных углеродных материалов в качестве сорбентов обусловлено тем, что эти материалы могут быть получены с достаточно развитой удельной поверхностью и с определенной химией поверхности.

Селективность углеродных сорбентов может быть структурной, обусловленной наличием на поверхности ароматических структур (графитовых слоев), и химической, связанной с наличием на углеродной поверхности различных функциональных групп, способных участвовать в разного рода поверхностных реакциях. Особая селективность достигается, когда сорбенты имеют такую природу и такой состав поверхности, что протекающие при сорбции химические реакции с поверхностными группами обеспечивают различную прочность связывания отдельных компонентов.

Определенный функциональный покров поверхности углеродного материала создается в процессе его получения и при последующей химической обработке. Поверхность любого УМ при контакте с кислородом воздуха окисляется (в большей или меньшей степени в зависимости от температуры) и на ней образуются различные кислородсодержащие функциональные группы. Среди них обнаружены гидроксильные, гидропероксидные, карбонильные (альдегидные и кетонные), карбоксильные, эфирные, ангидридные, фенольные, хиноидные, лактонные, лактидные и другие функциональные группы [120]. Эти группы идентифицированы различными химическими и физико-химическими методами (кислотно-основное титрование, качественные химические реакции, ИК-, УФ-спектроскопия, термодесорбция, микрогравиметрия и др.).

Следует еще раз подчеркнуть, что соотношение между содержанием тех или иных групп зависит от условий окисления и природы углеродного материала. Так, хиноидные и фенольные группы обнаруживаются главным образом на материалах, имеющих в своей структуре ароматические фрагменты, т. е. на графите, саже, углях.

Список литературы

1. *Хартли Ф.* Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. 360 с.
2. *Помогайло А. Д.* Катализ иммобилизованными комплексами. — М.: Наука, 1991. 448с.
3. *Паужитис Е. А.* // Катализ и катализаторы. Фундаментальные исследования. — Новосибирск: 1998. С. 88.
4. *Паужитис Е. А., Юрченко Э. Н.* // Усп. хим. 1983. Т. 52. № 3. С. 426.
5. *Дубинин М. М.* // ЖФХ. 1960. Т. 34. С. 959; *Dubinina M. M.* // Chem. Rev. 1960. V. 60. P. 235.
6. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1984. 306 с.
7. *Мандельброт Б.* Фрактальные объекты: форма, случай и размерность. — Фламарион, 1975.
8. *Мандельброт Б.* Фракталы: форма, случай и размерность. — Фриман, 1977.
9. *Mandelbrot B.* The Fractal Geometry of Nature. — San Francisco: Freeman, 1982.
10. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry / Ed. by D. Avnir. — Chichester: John Wiley & Sons, 1989.
11. *Avnir D., Farin D., Pfeifer P. J.* // Chem. Phys. 1983. V. 79(7). P. 3566.
12. *Avnir D., Farin D., Pfeifer P.* // New J. Chem. 1992. V. 16(4). P. 439.
13. *Pfeifer P., Avnir D. V.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3558.
14. *Ludlow D. K., Moberg T. R.* // Anal. Instrument. 1990. V. 19. P. 113.
15. *Van-Damme H., Levitz P., Gattineau L. et al.* // J. Coll. Int. Sci. 1988. V. 122. P. 1.
16. *Федоров Б. А., Шмидт П. В.* // Биофизика. 1991. Т. 36. № 5. С. 749.
17. *Fadeev A. Y., Borisova O. R., Lisichkin G. V.* // J. Coll. Int. Sci. 1996. V. 183(1). P. 1.
18. *Aqvist J., Tapia O.* // J. Mol. Graphics. 1987. V. 5. P. 30.
19. *Pines D., Huppert D.* // Isr. J. Chem. 1989. V. 29. P. 473.
20. *Pines D., Huppert D.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 7291.
21. *Айлер Р.* Химия кремнезема: Пер с англ. / Под ред. Прянишникова. — М.: Мир, 1982. Т. 1, 2. 1127 с.
22. *Unger K. K.* Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography // J. Chromatogr. library. V. 16. — Amsterdam: Elsevier, 1979. 863 p.
23. *Chao E. C. T., Fahey J. J., Littler J.* // J. Geophys. Research. 1962. № 1.
24. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. — М.: Высш. шк., 1986. С. 48
25. *Zhuravlev L. T.* // Coll. and Surfaces A. 2000. V. 173. № 1–3. P. 1.
26. *Неймарк И. Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. — Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
27. *Karnaikova A. P.* // In: Proc. Of the RILEM/IUPAC Internat. Symp. on Pore Structure and Properties of Materials. — Prague. Academia. V. 1. 1974. P. 199.
28. *Киселев А. В., Лыгин В. И.* // Коллоидн. ж. 1958. Т. 20. № 1. С. 52.
29. *Sing K. S. W., Madeley J. D.* // J. Appl. Chem. London. 1953. V. 3. № 12. P. 549.
30. *Давыдов В. Я., Киселев А. В.* // ЖФХ. 1963. Т. 37. № 11. С. 2593.
31. *David J. S. Birch and Chris D. Geddes* // Chem. Phys. Letters. 2000. V. 320. № 3–4. P. 229.
32. *Фенелонов В. Б.* // Химия и жизнь. 2001. № 11. С. 8.
33. *Hamoudi S., Yang Y., Moudrakovski I. L., Lang S., Sayari A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 38. P. 9118.

34. Han, Yu, Xiao et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 33. P. 7963.
35. Benjelloun, M., Voort. P. Van der, Coll P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. № 1. P. 127.
36. Sliwinska-Bartkowiak M., Dudziak G., Sikorski R. et al. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 2. P. 950.
37. Liu Yu, Karkamkar A., Pinnavaia T. J. // Chem. Commun. 2001. № 18. P. 1822.
38. Hwang D. W., Sinha A. K., Cheng Chi-Yuan et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 24. P. 5713–5721.
39. Zhao X. S., Lu G. Q., Song C. // Chem. Commun. 2001. № 22. P. 2306.
40. Spange S., Graeser A., Huwe A. et al. // Chem. Europ. J. 2001. V. 7. № 17 P. 3722–3728.
41. Konishi Y., Okazaki M., Toriyama K., Kasai T. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 38. P. 9101.
42. Chen Laiyuan, Horiuchi T., Mori Toshiaki et al. // Ibid. B. 1999. V. 103. № 8. P. 1216.
43. Ying J. Y., Mehnert C. P., Wong M. S. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. № 1/2. P. 56.
44. Tatsumi, T., Koyano, K.A., et al. // Chem.Lett. 1997. V. 5. P. 469.
45. Zhang Jingyan, Luz Z., Goldfarb D. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 36. P. 7087.
46. Silva, F. H. P., Pastore, H. O. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1996. V. 7833.
47. Itoh, A., Kodama, T., Inagaki, S., Masaki, Y. // Org.Lett. 2001. V. 3. № 17. P. 2653.
48. Dapaah, J., Kwaku, A., Uemichi, Y., et al. // Chem.Lett. 2000. V. 6. P. 604.
49. Inaki, Y., Yoshida, H., Kimura, K., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. № 22. P. 5293.
50. Романников В. Н., Фенелонов В. Б., Носов А. В. и др. // Изв. РАН Сер. Хим. 1999. № 10. С. 1845.
51. Романников В. Н., Фенелонов В. Б., Дервянкин А. Ю. // Там же. Сер. Хим. 1999. № 10. С. 1852.
52. Коденев Е. Г., Шмаков А. Н., Дервянкин А. Ю. и др. // Там же. Сер. Хим. 2000. № 10. С. 1685–1691
53. Дервянкин А. Ю., Фенелонов В. Б., Шмаков А. Н., Романников В. Н. // Там же. Сер. Хим. 2001. № 2. С. 171.
54. Kohlschutter H. W., Mihm U. // Kolloid Z. Z. Polym. 1971. Bd. 243. H. 2. S. 148.
55. Unger K. K., Becker N., Roumeliotis P. // J. Chromatogr. 1976. V. 125. P. 115.
56. Unger K., Scharf B. // J. Coll. Int. Sci. 1976. V. 55. № 2. P. 377.
57. Bremmell K. E., Jameson G. J., Biggs S. // Coll. and Surf. A. 1998. V. 139. № 2. P. 199.
58. Dewaele C., Verzele M. // J. Chromatogr. 1983. V. 282. P. 341.
59. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967. 228 с.
60. Uihlein M., Halash I. // J. Chromatogr. 1973. V. 80. № 1. P. 15.
61. Snyder L. R. Principles of Adsorption Chromatography. — N.Y.: Marcel Dekker, 1968. 413 p.
62. Hair M. L. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. — N.Y.: Marcel Dekker, 1967. 463 p.
63. Fripiat J. J., Uytterhoeven J. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 800.
64. Сердан А. А. Дисс. ... канд. хим. наук. — М.: Хим. ф-т МГУ, 1983. 211 с.
65. Малыгин А. А. // Ж. прикл. хим. 1996. Т. 69, № 10. С. 1585–1593
66. Окжерсе К. // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. С. 233.
67. Vansant E. F., Van der Voort P., Vrancken K. C. Characterization and Chemical Modification of Silica Surface. — Amsterdam: Elsevier, 1995. 486 p.
68. Bermudez V. M. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 23. P. 4160.
69. Doremus R. H. // Ibid. 1971. V. 75. № 20. P. 3147.
70. Snyder L. R., Ward J. W. // Ibid. 1966. V. 70. № 12. P. 3941.

71. Ek S., Root A., Peussa M., Niinisto L. // *Thermochimica Acta*. 2001. V. 379. № 1–2. P. 201.
72. Young G. J., Bursh T. P. // *J. Coll. Sci.* 1960. V. 15. № 4. P. 361.
73. Zhuravlev L. T. // *Langmuir*. 1987. V. 3. P. 316.
74. Агзамходжаев А. А. и др. // *Коллоидн. ж.* 1974. Т. 36. № 6. С. 1145.
75. Kellum G. E., Smith R. S. // *Anal. Chem.* 1967. V. 39. № 3. P. 341.
76. Sindorf D. W., Maciel G. E. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 26. P. 5208.
77. Bayer E. et al. // *J. Chromatogr.* 1983. V. 264. № 2. P. 197.
78. Chuang I-Ssuer, Kinney D. R., Maciel G. E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 19. P. 8695.
79. Chuang I-Ssuer, Maciel G. E. // *Ibid.* 1996. V. 118. № 2. P. 401.
80. Chuang I-Ssuer, Maciel G. E. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. № 16. P. 3052.
81. Hair M. L., Hertl W. // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. № 12. P. 4269.
82. Clark-Monks C., Ellis B. // *J. Coll. Int. Sci.* 1973. V. 44. № 1. P. 37.
83. Armistead C. G., Hockey J. A. // *Trans. Faraday Soc.* 1967. V. 63. № 10. P. 2549.
84. Давыдов В. Я., Журавлев Л. Т., Киселев А. В. // *ЖФХ*. 1964. Т. 38. № 8. С. 2047.
85. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. — М.: Наука, 1972. 459 с.
86. Литтл Л. // *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул* / Пер с англ. / Под ред. В. И. Лыгина. — М.: Мир, 1969. 513 с.
87. Лыгин В. И. // *ЖОХ*. 2001. Т. 71. № 9. С. 1448.
88. Лыгин В. И., Сараетдинов А. Д. // *ЖФХ*. 1989. Т. 63. № 11. С. 2948.
89. Lygin V. I., Chertichina O. I. // *Coll. Surf.* 1992. V. 63. P. 93.
90. Лыгин В. И. // *ЖФХ*. 1997. Т. 71. № 10. С. 1735.
91. Morrow B. A., Cody I. A. // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. № 18. P. 1998.
92. Morrow B. A., Cody I. A. // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. № 25. P. 2761.
93. Киселев А. В., Лыгин В. И., Щепалин К. Л. // *ЖФХ*. 1986. Т. 60. № 7. С. 1701.
94. Young G. J. // *J. Coll. Sci.* V. 13. P. 67.
95. Jeanette J. M., Stallons M., Iglesia E. E. // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. № 14. P. 4205.
96. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. — М.: Наука, 1972. 460 с.
97. Tsyganenko A. A., Mardilovich P. P. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 4843.
98. Knozinger H., Ratnasamy P. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1978. V. 17. P. 31.
99. Marchese L., Bordiga S., Coluccia S. et al. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993. V. 9. P. 3484.
100. Morterra C., Magnacca G., Del Favero N. // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 642.
101. Morterra C., Bolis V., Magnacca G. // *Ibid.* 1994. V. 10. P. 1812.
102. Nortier P., Fourre P., Mohammed Saad A. B. et al. // *J. Catal.* 1990. V. 61. P. 141.
103. Morterra C., Magnacca G. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 5111.
104. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973. 184 с.
105. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б. Г. Линсена. — М.: Мир, 1973. 654 с.
106. Parfitt G. D. The Surface of Titanium Dioxide // *Progress in Surface Membrane Science*. V. 11. NY–London, 1976. P. 181.
107. Nawrocki J., Rigney M. P., McCormick A., Carr P. W. // *J. Chromatogr. A*. 1993. V. 657. P. 229.
108. Wyckoff R. W. G. // *Crystal Structures*. V. 1. Ch. IV. Interscience. NY. 1960.
109. Jones P., Hockey J. A. // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. P. 2669. *Ibid.* P. 2679.
110. Suda Y., Morimoto T. // *Langmuir*. 1987. V. 3. P. 786.
111. Tret'yakov N. E., Filimonov V. N. // *Kin. Katal.* 1972. V. 13. P. 815.

-
112. *Randon J., Larbot A., Guizard C. et al.* // *S. Coll. Surf.* 1991. V. 52. P. 241.
113. *Boehm H. P.* // *Discuss Faraday Soc.* 1971. V. 52. P. 264.
114. *Долматов В. Ю.* // *Усп. хим.* 2001. Т. 70, Вып. 7. С. 687–707.
115. *Алесковский В. Б.* Курс химии надмолекулярных соединений. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 284 с.
116. *Sappok R., Boehm H.P.* // *Carbon.* 1968. V. 6. № 3. P. 283.
117. *Tabor D.* // *Diamond Research.* 1975. P. 9.
118. *Кулакова И. И., Руденко А. П.* // *Сверхтвердые материалы.* 2001. № 1. С. 40.
119. *Бульчев Б. М., Удод И. А.* // *РХЖ.* 1995. Т. 39, № 2. С. 9.
120. *Boehm H. P.* // *Adv. Catal.* 1966. V. 16. P. 179.

Вопросы и задания к главе 2

1. Выведите формулу, связывающую величину удельной поверхности порошка S с его дисперсностью, считая, что порошок состоит из одинаковых непористых шариков радиуса R . Плотность шариков считать равной d .

2. Рассчитайте величину поверхности, которую будет иметь 1 г некоего металла (радиус атома металла 0,2 нм, плотность компактного металла 10 г/см³), если его распределить в виде плотнейшего монослоя на поверхности инертной подложки.

3. Сорбционная емкость порошка тем выше, чем больше величина его удельной поверхности. Вместе с тем удельная поверхность растет с уменьшением размера частиц порошка. Следовательно, наибольшей сорбционной емкостью должны обладать порошки, имеющие возможно меньший размер частиц (например, 0,01 мкм). Почему в практике сорбционных процессов такие порошки обычно не используют?

4. Выведите уравнение для соотношения объема пор, удельной поверхности и диаметра пор для модели цилиндрических пор одинакового размера.

5. Авторы получили следующие значения площади поверхности кремнезема, измеренной при помощи адсорбатов разного размера методом БЭТ (Таблица). Пользуясь данными таблицы, определите фрактальную размерность поверхности кремнезема.

Таблица

Удельная поверхность образца кремнезема, определенная методом БЭТ для ряда адсорбатов

Адсорбат	Посадочная площадка адсорбата, нм ²	Удельная поверхность, м ² /г
Азот	0,16	250
Криптон	0,20	210
Бензол	0,41	175
Нафталин	0,75	150

6. Являются ли синонимами понятия «силикагель» и «кремнезем»?

7. Почему именно кремнезем получил наиболее широкое применение как модельный универсальный носитель?

8. В каких случаях применение оксида алюминия в качестве носителя предпочтительнее, чем кремнезема?

9. Известно, что наиболее плотная кристаллическая модификация кремнезема — стишовит — значительно устойчивее к действию HF, нежели другие кристаллические модификации. Объясните возможные причины этого.

10. Чем, в первую очередь, на ваш взгляд, обусловлена актуальность изучения закономерностей химического модифицирования таких носителей, как оксиды железа, цинка, меди?

Глава 3

МОДИФИКАТОРЫ ПОВЕРХНОСТИ

3.1. Задача выбора модификатора. Якорная группа

Понятно, что выбор модификатора диктуется задачей, которая стоит перед исследователем. В большинстве случаев при синтезе поверхностно-модифицированных материалов стремятся к получению максимально плотных слоев привитых молекул. При этом химические свойства материала определяются химической природой иммобилизованного на поверхности соединения. Однако такой подход используется не всегда; встречаются задачи, когда требуется создать на поверхности носителя разреженный слой привитых молекул. Так, катионит на минеральной основе для ионной ВЭЖХ должен иметь очень ограниченную ионообменную емкость, которая достигается низкой плотностью прививки сульфогрупп. Очевидное, казалось бы, требование максимально прочного закрепления привитых молекул на поверхности также не всегда справедливо. Например, иммобилизованные на поверхности носителя лекарственные препараты должны легко элюироваться в ткани под действием биологических жидкостей или ферментов, поэтому связь между молекулой препарата и поверхностью должна быть достаточно лабильной. Из приведенных примеров ясно, что синтетические задачи химии привитых поверхностных соединений исключительно многообразны. Тем не менее, при выборе модификатора следует руководствоваться определенной логикой.

В общем виде молекула модификатора содержит три фрагмента:

- функциональную группу Φ , которая будет определять свойства полученного поверхностно-модифицированного материала;
- якорную группировку $Я$, ответственную за химическое закрепление молекулы модификатора на поверхности носителя;
- «ножку» $Н$, роль которой — связывание функциональной группы и якоря в единую молекулу. В некоторых случаях наличие ножки не является обязательным. Так, для получения гидрофобных покрытий широко используются алкилсиланы $AlkSiX_3$, в молекулах которых якорная группировка присоединена непосредственно к функциональной группе.

Поскольку химические свойства синтезируемого материала определяются, главным образом, природой привитой функциональной группы, то правильный ее выбор и является наиболее ответственным моментом процесса конструирования поверхностно-модифицированного материала.

В публикациях 1980-х гг., когда синтетические методы химии привитых поверхностных соединений развивались наиболее интенсивно, можно встретить утверждение о возможности закрепления на поверхности любой заданной функциональной группы. Действительно, методы синтеза на поверхности весьма многообразны и позволяют сделать многое, но имеется несколько ограничений, которые необходимо учитывать при выборе модификатора.

Во-первых, функциональная группа Φ не должна реагировать с активными группами поверхности. Во-вторых, якорная группировка $Я$ и функциональная группа Φ должны быть совместимы. Это не могут быть, например, кислота и основание.

Теперь рассмотрим требования к подбору якорной группировки.

1. *Валентность элемента-якоря.* Ясно, что образующий якорную группировку элемент должен быть не менее, чем двухвалентен, так как в противном случае он не сможет реагировать с поверхностью.
2. *Селективность.* Реакция между поверхностными группами и модификатором должна протекать однозначно и по возможности быстро.
3. *Стабильность.* Образующаяся между поверхностью и модификатором система связей должна быть устойчивой в условиях эксплуатации и хранения синтезируемого материала.
4. *Доступность.* Желательно, чтобы синтез модификатора был не слишком сложным.
5. *Токсичность.* Понятно, что следует стремиться к использованию нетоксичных модификаторов. Поэтому применение алкильных соединений олова или ртути в качестве модификаторов поверхности, хотя и допустимо, но требует специальной техники безопасности.

Рассмотрим теперь неметаллические элементы \mathcal{E} в качестве потенциальных якорей $\mathcal{E}X_n$. Группа галогенов выпадает из рассмотрения вследствие их одновалентности. Остается 10 неметаллов, представленных на рис. 3.1.

Все приведенные на рис. 3.1 элементы в большей или меньшей степени используются в качестве «якорееобразующих», однако наибольшее распространение получили кремниевые якорные группировки SiX_n вследствие наибольшего соответствия сформулированным выше требованиям. Действительно, кремнийорганические соединения в большинстве своем стабильны, доступны (промышленность выпускает весьма широкий набор кремнийорганических веществ; их лабораторные синтезы также хорошо разработаны), малотоксичны, при взаимодействии с гидроксильными группами поверхности образуют гидролитически устойчивую систему связей $\mathcal{E}-O-Si-C$. Реакции между хлор- и алкоксисиланами и поверхностью оксидов, прежде всего кремнезема, хорошо изучены.

Большое распространение в качестве модификаторов поверхности благородных металлов получили меркаптаны (якорная группировка SH). Увеличивается поток публикаций по химическому модифицированию различных оксидов фосфорорганическими соединениями. Возможность использования для исследования привитого слоя эффекта Мессбауэра обусловила применение оловосодержащих соединений в качестве модификаторов. Азотсодержащие якорные группировки представляют интерес для адсорбционного закрепления биологически активных веществ, поскольку они, как правило, не обеспечивают прочного связывания с поверхностью носителей; содержащие их гетерогенизированные молекулы могут более или менее быстро переходить в ткани организма. Это же относится к углеродным якорным группировкам. При хемосорбции спиртов и карбоновых кислот на наиболее распространенных оксидных носителях происходит образование гидролитически нестабильной

III	IV	V	VI
B	C	N	O
	Si	P	S
	Ge	As	
	Sn		

Рис. 3.1. Фрагмент периодической таблицы, содержащий «якорееобразующие» неметаллические элементы

системы связей; однако на углеродных сорбентах появляется возможность синтеза вполне устойчивых к гидролизу привитых поверхностных соединений. По применению остальных неметаллических элементов в качестве якоробразующих имеются лишь единичные публикации.

Среди металлсодержащих якорных группировок наибольшее распространение получили соединения переходных металлов. Целью закрепления на поверхности носителей переходных металлов почти всегда является получение гетерогенных металлокомплексных катализаторов (см. разд. 8.5). В большинстве случаев атом переходного металла является одновременно и активным центром, и якорем. Молекулы используемых для синтеза катализаторов координационных соединений содержат в этом случае слабосвязанный лиганд, который замещается на реакционноспособную поверхностную группу носителя. Таким лигандом может быть π -связанный с металлом аллил или циклопентадиенил. Для синтеза катализаторов используется также метод молекулярного наслаивания (разд. 4.4), когда на первой стадии на минеральном носителе закрепляют легкогидролизующиеся галогениды металлов, а на второй — каталитически активный металлокомплекс.

3.2. Синтез кремнийорганических модификаторов

Основным типом используемых в настоящее время модификаторов оксидных поверхностей являются кремнийорганические соединения общей формулы R_nSiX_{4-n} , где R — органический радикал (естественно, связанный с атомом кремния связью Si—C), а X — уходящая группа (Hal, OAlk, OCOAlk, NAlk₂ и др.). Чаще всего якорная группа имеет формулу SiX_3 или $Si(CH_3)_2X$. Другие модификаторы применяются только в специальных случаях.

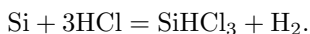
Существует пять основных типов реакций, приводящих к образованию связи Si—C:

- 1) реакции металлорганических C-нуклеофилов (чаще всего магний- или литий-органических соединений) с хлорсиланами;
- 2) катализируемое присоединение гидридсиланов к олефинам;
- 3) реакции элементного кремния с алкил- или арилгалогенидами;
- 4) реакции соединений, содержащих связи кремний — металл с C-электрофилами;
- 5) внедрение карбенов по связи Si—H.

Два последних метода практически никогда не применяются в синтезе кремнийорганических соединений, используемых для модифицирования поверхности, и далее рассмотрены не будут. В реакции кремния с алкил- и арилгалогенидами используются весьма дешевые и доступные исходные вещества, и поэтому данная реакция является основным промышленным методом синтеза разнообразных кремнийорганических соединений. В лабораторной практике, однако, она применяется весьма редко, так как, во-первых, требует для своего осуществления жестких условий (обычно 250–300 °C) и, во-вторых, приводит к сложным смесям продуктов (обычно несколько десятков), которые требуют дальнейшего разделения. Эта реакция подробно рассмотрена в [1]. Следует, однако, отметить, что для основных промышленно синтезируемых кремнийорганических соединений методики разделения хорошо отработаны, а выделяемые побочные продукты также реализуются. Это, несомненно, повышает привлекательность этого метода синтеза для промышленности, однако в лаборатории этим методом пользоваться вряд ли целесообразно.

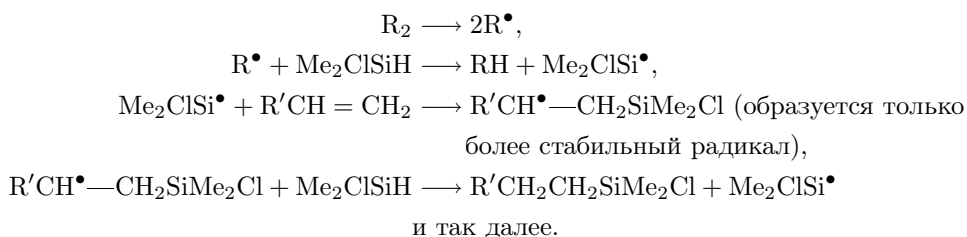
Основными лабораторными методами получения кремнийорганических соединений являются: 1) реакции металлоорганических соединений с галогенидами кремния и 2) реакции присоединения гидридсиланов по кратной связи. Ниже эти реакции будут рассмотрены более подробно.

3.2.1. Реакции гидридсиланов с олефинами. Соединения, содержащие в своем составе связь Si—H, могут присоединяться к олефинам и ацетиленам. Для модифицирования чаще всего применяют соединения, содержащие одну якорную группировку и не содержащие кратных C—C связей, поэтому детально будет рассмотрена только реакция присоединения гидридов кремния к олефинам (тем более что механизм присоединения гидридсиланов к ацетиленам не обладает какими-либо принципиальными особенностями по сравнению с аналогичной реакцией с участием олефинов). В качестве силилирующего агента могут быть использованы коммерчески доступные диметилхлорсилан, триэтоксисилан или трихлорсилан. Последний при необходимости может быть синтезирован из элементарного кремния и хлороводорода при 350 °C:



В отсутствие катализаторов реакция гидросилилирования протекает только в жестких условиях (температура около 300 °C [2]) и приводит к сложным смесям продуктов (в том числе к олигомерам и полимерам олефинов). Тем не менее, условия реакции могут быть существенно более мягкими при условии применения либо радикальных инициаторов (например, органических пероксидов), либо соединений переходных металлов (в первую очередь, платины).

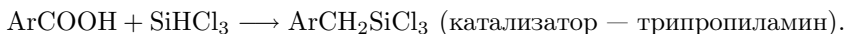
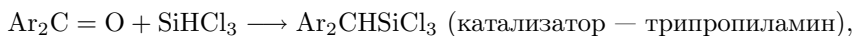
Гидросилилирование с применением радикальных инициаторов протекает по следующему механизму (на примере диметилхлорсилана):



Механизму этой реакции посвящены, например, работы [3–5]. Следует отметить, что при радикально-инициируемом гидросилилировании, как правило, не протекают перегруппировки, т. е. силильная группа в получаемом модификаторе находится у одного из атомов углерода, образовывавших двойную связь в исходном олефине. Реакционная способность олефинов в радикально-инициируемом гидросилилировании падает по мере уменьшения количества заместителей при двойной связи [6].

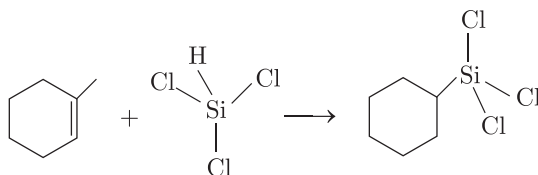
Интересной разновидностью реакции гидросилилирования является присоединение трихлорсилана по электрофильным кратным связям, катализируемое третичными аминами. Реакционноспособным интермедиатом в этом случае, по-видимому,

является трихлорсилил-анион, действующий одновременно как нуклеофил и восстановитель [7–9]:



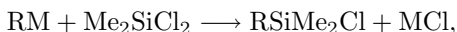
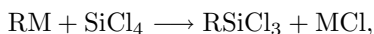
Таким образом, применение радикальных инициаторов позволяет существенно смягчить условия реакции гидросилилирования (обычные температуры в этом случае — 100–150 °C). Тем не менее, этот метод находит ограниченное применение в лабораторной практике, так как дает довольно значительное количество побочных продуктов. Пользоваться этим методом, по-видимому, следует в том случае, если желательно получить модификатор, содержащий силильную группу не на конце углеродной цепи.

Основным лабораторным методом синтеза кремнийорганических модификаторов в настоящее время является гидросилилирование олефинов, катализируемое соединениями переходных металлов, и, в первую очередь, платины. Самым распространенным катализатором в этом случае является платинохлористоводородная кислота $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (обычно в виде растворов в изопропиловом спирте или тетрагидрофуране, так называемый катализатор Спайера). Механизму реакции посвящена работа [10]. Реакция обычно протекает без растворителя в очень мягких условиях (от комнатной температуры до 100 °C). Этим методом могут быть получены практически все используемые типы кремнийорганических модификаторов. Основным недостатком этой реакции является невозможность получения модификаторов, содержащих силильную группу не у конечного атома углеродной цепи, так как в процессе гидросилилирования олефинов с внутренней двойной связью образуются модификаторы с концевым атомом кремния. Так, 1-метилциклогексен дает α -циклогексилметилсиланы [11], а пентен-2 — *n*-амилсиланы [12]:



Исследовано также большое количество других катализаторов этой реакции, некоторые из которых имеют определенное преимущество перед платинохлористоводородной кислотой. Например, карбонил кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ позволяет проводить гидросилилирование пространственно затрудненными силанами (триэтилсиланом) [13], гексакарбонил хрома на свету катализирует селективное 1,4-гидросилилирование сопряженных диенов [14]. Активны в этой реакции также тетракарбонил никеля [15] и катализатор Уилкинсона $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [16]. Таким образом, следует сделать вывод, что общим методом получения кремнийорганических соединений является реакция гидросилилирования олефинов. Наиболее удобна методика гидросилилирования с использованием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов.

3.2.2. Реакции металлоорганических соединений с галогенсиланами. Итак, как было отмечено выше, в настоящее время основным лабораторным методом синтеза кремнийорганических модификаторов является гидросилилирование соответствующих силанов. Однако не всегда удобно пользоваться этой реакцией, например, в тех случаях, когда исходный олефин представляет собой газ (например, этилен, пропилен и др.). Кроме того, такие соединения, как метил-, арил- или бензилсиланы, очевидно, не могут быть получены по реакции гидросилилирования, так как необходимые для синтеза олефины просто не существуют. В этом случае нужный модификатор может быть получен реакцией металлоорганического соединения (обычно магний- или литийорганического) с соответствующим галогенсиланом (как правило, используют коммерчески доступные диметилдихлорсилан или тетрахлорид кремния):



где М — обычно Li или MgHal.

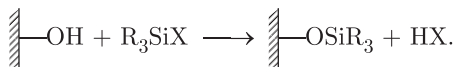
Этот метод исторически был первым, позволившим получить соединение со связью Si—C. Реакция обычно протекает гладко и в мягких условиях (обычно — кипячение в таких растворителях, как эфир или тетрагидрофуран). Тем не менее, в последнее время эта реакция находит все меньшее применение для синтеза кремнийорганических модификаторов. Это связано со следующими ее недостатками. Во-первых, при обычном порядке смешения реагентов (галогенсилан добавляют к раствору металлоорганического соединения) весьма высоким будет выход тетразамещенного силана, который не содержит уходящих групп и не может быть использован как модификатор. Поэтому для синтеза модификаторов требуется обратный порядок смешивания реагентов (раствор металлоорганического соединения добавляют к галогенсилану), что усложняет аппаратное оформление синтеза. Кроме того, даже при этом условии часто не удается полностью подавить образование продуктов с большим (или меньшим), чем необходимое, числом заместителей при атоме кремния. Это снижает выход реакции. Помимо этого, при использовании металлоорганических соединений с объемистыми заместителями, такими, как *трет*-бутил или циклогексил обычно в значительной степени протекает побочный процесс восстановления галогенсиланов, например:



В случае использования реактивов Гриньяра с объемистым заместителем такое течение реакции становится основным, поэтому эти реактивы часто используют для синтеза гидридсиланов [17]. Для литийорганических соединений такая реакция менее характерна, но, тем не менее, также может протекать.

Определенным недостатком реакции синтеза кремнийорганических модификаторов с использованием металлоорганических соединений является также образование объемистого осадка хлорида магния или лития, который желательно удалить из реакционной смеси перед выделением продуктов. Это также усложняет синтез, особенно если учесть легкую гидролизуемость соединений со связью Si—Cl. По-видимому, без особой необходимости не следует использовать эту реакцию для синтеза кремнийорганических соединений.

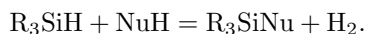
3.2.3. Синтез гидридсиланов. Как уже отмечалось выше, модифицирование поверхности оксидов кремнийорганическими соединениями протекает по схеме:



Таким образом, ясно, что модифицированный оксид не является единственным продуктом этой реакции. Параллельно с образованием модифицированной поверхности выделяется вещество HX — в случае модифицирования галогенсиланами это хлороводород, алкоксисиланами — соответствующий спирт, аминсиланами — амин и т. д. Эти вещества (особенно галогеноводороды) не являются инертными и могут влиять на ход реакции. Действительно, было обнаружено, что максимально достижимая плотность прививки хлорсиланов на силикагеле в отсутствие связывающего хлороводород основания несколько ниже, чем в его присутствии. В случае модифицирования кремнезема проблема совместимости привитого слоя и выделяющихся при модифицировании побочных продуктов не особенно актуальна.

Однако при переходе к поверхностям, обладающим большей химической активностью, нежели кремнезем, эта проблема встает в полный рост. В самом деле, на таких поверхностях, как оксид алюминия, оксид титана и др. присутствуют многочисленные льюисовские кислотные центры. При взаимодействии с донорами протонов, такими как галогеноводороды, на поверхности могут образовываться чрезвычайно сильные комплексные кислоты, которые способны вступать в реакции с молекулами модификатора и с привитыми группировками, например, вызывать протолиз связи Si—C . В предельном случае на поверхности может вообще не оказаться привитых органических групп. Кроме того, галогеноводороды могут просто химически взаимодействовать с поверхностью таких носителей (с образованием галогенидов и воды) и тем самым менять структурно-геометрические параметры носителя и, естественно, вызывать десорбцию уже привитых групп. Подобное разъедание поверхности (за счет комплексообразования) способны вызывать также и амины. Выделяющиеся при модифицировании спирты, конечно, менее реакционноспособны, чем галогеноводороды или амины, однако и здесь возникают определенные трудности. Во-первых, алкоксисиланы малореакционноспособны в реакции модифицирования и не позволяют достичь высоких степеней прививки. Во-вторых, и в этом случае теоретически возможно образование на поверхности сильных протонных кислот (хотя, конечно, это менее актуально, чем в случае галогеноводородов). И, наконец, в-третьих, с самими образующимися спиртами на льюисовских кислотных центрах могут происходить различные превращения (дегидратация, полимеризация образующихся олефинов и т. д.), что загрязняет получаемый модифицированный носитель и затрудняет его отмывку. Итак, при модифицировании оксидов с более высокой, чем у кремнезема, химической активностью, перед исследователем встает задача выбора модификатора, не дающего в реакции модифицирования реакционноспособных побочных продуктов.

Наиболее доступными кремнийорганическими модификаторами, обладающими подобными свойствами, являются гидридсиланы — соединения, содержащие в молекуле связь Si—H . Эта связь весьма лабильна, поэтому гидридсиланы вступают в реакции с разнообразными нуклеофилами (Nu), в том числе и с гидроксильными группами поверхности:

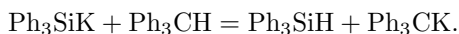


Единственным побочным продуктом в этом случае является водород, который практически не сорбируется на поверхности носителя и сразу же удаляется из сферы реакции. Однако синтезировать гидридсиланы с приемлемым выходом непосредственно из соединений, не содержащих кремнийорганических фрагментов, удается довольно редко. В самом деле, гидросилилирование обычно протекает с использованием всех имеющихся в исходном гидридсилане связей Si—H, а остановить реакцию на промежуточной стадии практически невозможно. Металлорганические соединения могут замещать водород при кремнии в получающейся молекуле гидридсилана, что, в общем случае, снижает выход целевого продукта. Правда, последняя реакция все же может применяться для синтеза гидридсиланов [18]. Следует также отметить, что подобное различие в скоростях замещения галогена и водорода при кремнии характерно для реактивов Гриньяра, но не для литийорганических соединений [19], поэтому последние для синтеза гидридсиланов обычно не используются.

Наиболее часто гидридсиланы получают путем восстановления других кремнийорганических соединений, как правило, хлорсиланов. Обычно для этого применяют алюмогидрид лития, и реакция протекает гладко и с высокими выходами. Тем не менее, у этого метода есть ряд ограничений: во-первых, замещаются все атомы галогена в молекуле (нельзя заместить только часть атомов), во-вторых, образующийся в результате реакции хлорид алюминия может вызывать химические превращения связанных с кремнием групп (например, полимеризацию с участием кратных C—C-связей) и, в-третьих, молекула силана, естественно, не должна содержать групп, способных к реакции с алюмогидридом лития.

Альтернативным, довольно часто применяющимся для восстановления хлорсиланов методом, является их взаимодействие с реактивами Гриньяра, содержащими пространственно затрудненные алкильные радикалы с атомом водорода в β -положении к атому металла (например, *трет*-бутильный, циклогексильный и т. п.) [17]. Как уже отмечалось выше, литийорганические соединения для этой цели не применяются.

Определенный интерес может представлять взаимодействие соединений, содержащих связь кремний — металл с мягкими протонными кислотами [21]:



Эта реакция идет достаточно гладко, так как трифенилметан за счет сопряжения анионного центра с тремя фенильными радикалами является относительно сильной протонной кислотой. В то же время для кремния, как известно из литературы, совершенно не характерно образование π -связей, поэтому эффектами делокализации анионного центра в трифенилсилилкалиии можно пренебречь. Соответственно, кислотность трифенилсилана крайне низка и не сопоставима с кислотностью трифенилметана.

Следует отметить, что для синтеза гидридсиланов из соединений со связью кремний — металл нельзя применять обычные протонные кислоты, такие, как вода или спирты. Это связано с тем, что образующиеся кислородсодержащие анионы (гидроксил или алкоголяты) будут быстро реагировать с гидридсиланом, поэтому продуктом такой реакции будет силанол (или силоксан) или, соответственно, алкоксисилан.

Необходимые для проведения вышеописанной реакции соединения со связью кремний — металл проще всего получить путем обработки соответствующих

алкокси- или хлорсиланов нужным металлом (обычно литием, натрием или калием) [21–23]. Преимущество данного метода синтеза гидридсиланов состоит в том, что в результате реакции восстановления хлорсиланов не образуется веществ, обладающих высокой Льюисовской кислотностью (AlCl_3 в случае восстановления литийалюминийгидридом или MgCl_2 при восстановлении реактивами Гриньяра), могущих вызывать нежелательные побочные реакции.

Имеется также упоминание о возможности получения гидридсиланов с использованием в качестве восстановителя гидрида лития в высококипящем растворителе [24], однако границы применимости этой реакции неясны.

3.3. Оловоорганические модификаторы поверхности

Одним из интересных типов модификаторов поверхности оксидных носителей являются оловоорганические соединения. Ценность этих модификаторов заключается в том, что атом олова из якоря может быть рассмотрен как функциональная группа (в самом деле, четырехкоординированное олово — это довольно сильная кислота Льюиса, проявляющая тенденцию к переходу в пяти- и шестикоординированное состояние). Однако привитый слой кремнезема, обработанный модификаторами с таким «функционализированным» якорем, обладает определенными отличиями от обычных функционализированных слоев.

Во-первых, в данном случае функциональная группа максимально отделена от окружающей модифицированный носитель среды всей толщиной привитого слоя. Поэтому можно ожидать от таких сорбентов высокой селективности по отношению к субстратам, обладающим сродством к якорю — прежде чем провзаимодействовать с якорем, субстрат должен будет продиффундировать через привитый слой.

Во-вторых, при переходе олова из четырех- в шестикоординированное состояние меняется геометрия его окружения (с тетраэдрической на октаэдрическую). Тогда при комплексообразовании «якорного» олова можно ожидать перестройки упаковки органических групп привитого слоя и, как следствие, изменения сорбционных свойств модифицированного носителя. Это может служить удобным инструментом варьирования свойств носителя.

В-третьих, олово может оказать значительную услугу для исследования структуры привитого слоя. Олово является аналогом кремния, поэтому вероятно, что структура привитого слоя носителя, модифицированного оловоорганикой, будет сходна со структурой привитого слоя традиционных, модифицированных кремнийорганическими соединениями, носителей. В то же время привитое на поверхность олово позволит получать информацию о жесткости закрепления модификатора, характере окружения якорного атома, типе гибридизации связанных с «якорем» групп с помощью чрезвычайно мощного и информативного метода — мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn .

Ну и, наконец, еще одно достоинство, или, лучше сказать, характерная черта носителей, модифицированных оловоорганикой. Как было отмечено выше, якорная группировка может быть рассмотрена как функциональная. Следовательно, во многих случаях отпадает необходимость функционализации привитых к олову органических групп, а синтез модификатора упрощается и удешевляется.

В литературе описаны следующие типы оловоорганических соединений, используемых для прививки на поверхность оксидных носителей: тетраалкилстаннаны (R_4Sn) [25, 27–29], триалкилоловогидриды (R_3SnH) [25–29], алкоксиды алкилолова ($\text{R}_3\text{SnOR}'$, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$) [29], алкилоловохлориды (R_3SnCl , R_2SnCl_2 , RSnCl_3) [29–31].

Стоит, по-видимому, вкратце остановиться на основных методах синтеза этих соединений [32, 33].

Тетраалкил- и тетраарилстаннаны. Наиболее широко используемым методом синтеза тетраалкильных и тетраарилных соединений олова является реакция тетрахлорида олова или алкилоловогалогенидов с металлоорганическими соединениями. Обычно в качестве металлоорганического реагента в этом случае используются реактивы Гриньяра RMgX . Применение других металлоорганических реагентов, в частности, литий-, цинк- или алюминийорганических, в этой реакции ограничено. Так, литийорганические соединения применяются в тех случаях, когда приготовление магнийорганического реагента по тем или иным причинам затруднено или когда в реакцию вводят малореакционноспособное соединение олова. Алюминий- и цинкорганические соединения, как более мягкие реагенты, применяются в тех случаях, когда оловоорганический субстрат содержит группы, способные взаимодействовать с магнийорганическими соединениями. В отдельных случаях взаимодействием галогенидов алкилолова (или тетрагалогенидов олова) с металлоорганическими соединениями могут быть получены продукты частичного замещения галогенов (триалкилоловогалогениды, диалкилоловогалогениды или алкилоловотригалогениды), однако чаще всего при недостатке металлоорганического соединения образуется трудноразделяемая смесь продуктов. Тем не менее, поскольку тетраалкил- и тетраарилстаннаны являются одним из основных типов соединений, используемых для получения оловоорганики (см. ниже), эта реакция является одной из наиболее важных для органической химии олова. Следует заметить, что наиболее простые тетраалкилстаннаны (такие, как тетраметил-, тетраэтил- или тетрабутилолово) являются коммерчески доступными.

Станнилыгидриды. Общим методом синтеза оловоорганических гидридов является восстановление органиловогалогенидов алюмогидридом лития в таких растворителях, как диэтиловый эфир или тетрагидрофуран. Реакция, как правило, протекает гладко и с высокими выходами. Следует отметить, что алкилстаннаны R_4SnH_3 на воздухе неустойчивы, и работа с ними требует применения инертной атмосферы. Инертную атмосферу лучше применять также и при работе с диалкилстаннанами R_2SnH_2 , хотя они более устойчивы, чем алкилстаннаны.

Алкоксистаннаны. Наиболее простой реакцией получения алкоксистаннанов, казалось бы, могло служить взаимодействие легко доступных органиловогалогенидов с соответствующими спиртами. Однако органиловогалогениды, в отличие от аналогичных соединений кремния, относительно малореакционноспособны и, как правило, не реагируют со спиртами в отсутствие веществ, способных связывать выделяющийся галогеноводород. Традиционным методом синтеза алкоксидов органилолова является взаимодействие органиловогалогенидов с алкоксидами натрия. Основным недостатком этого метода является трудность отделения выпавшего галогенида натрия от высокочувствительного к влаге алкоксида. Более удобным методом получения оловоорганических алкоксидов является взаимодействие органиловооксидов со спиртами (вода отделяется азеотропной отгонкой) или, лучше, с алкилкарбонатами (в этом случае единственным побочным продуктом является углекислый газ).

Интересным методом синтеза оловоорганических алкоксидов является присоединение оловоорганических гидридов по карбонильной группе альдегидов. Реак-

ция в отсутствие катализаторов не проходит до конца и осложняется побочными процессами, однако в присутствии источников свободных радикалов, таких, как азо-бис-изобутиронитрил из оловоорганических гидридов R_3SnH и альдегидов легко и с хорошими выходами образуются алкоксиды R_3SnOR' .

Работа с оловоорганическими алкоксидами требует полного отсутствия влаги, так как эти вещества чрезвычайно к ней чувствительны.

Органилхлорстанныны. Наиболее доступными оловоорганическими соединениями (за исключением, пожалуй, тетраалкилстаннынов) являются органилоловогалогениды (органилгалогеностанныны), в первую очередь, хлориды R_3SnCl , R_2SnCl_2 и, в меньшей степени, $RSnCl_3$. Простейшие соединения этого класса коммерчески доступны (например, диалкилоловодихлориды, триметилоловохлорид, триэтилоловохлорид, трибутилоловохлорид). Тем не менее, необходимость в лабораторном синтезе этих соединений возникает довольно часто.

Наиболее широко используемым методом синтеза оловоорганических хлоридов является реакция перераспределения, протекающая при нагревании более замещенных алкилпроизводных олова (в предельном случае, тетраалкилстаннынов) с менее замещенными (в предельном случае, тетрахлоридом олова). Продукты, образующиеся в этой реакции, зависят от использованного соотношения реагентов. Реакция имеет общий характер.

Первое оловоорганическое соединение было получено реакцией алкилгалогенида с металлическим оловом. Эта реакция в настоящее время является основным промышленным методом синтеза диалкилоловодигалогенидов, однако в лабораторной практике она применяется реже.

Алкилоловотрихлориды могут быть получены из соответствующих алкилхлоридов и дихлорида олова. Реакция требует присутствия кислот Льюиса ($SbCl_5$) или оснований (органических аминов).

Диарилоловодигалогениды могут быть получены термическим разложением гексахлорстаннынов арилдиазония. Последние могут быть синтезированы путем реакции *in situ* тетрахлорида олова с соответствующими арилдиазонийхлоридами.

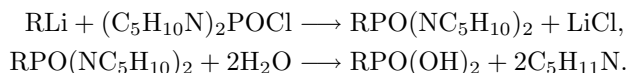
Определенное значение имеет также реакция деалкилирования тетраалкилстаннынов или триалкилоловогалогенидов свободными галогенами (хлор или, тем более, фтор используются редко) или галогеноводородами (последняя реакция имеет меньшее значение). Этим путем могут быть получены соединения типа R_3SnX или R_2SnX_2 . Третий и четвертый радикалы отщепляются в близких условиях, поэтому соединения типа $RSnX_3$ этим методом обычно получить не удается.

3.4. Фосфорорганические модификаторы поверхности

Одним из относительно недавно обнаруженных, но все более широко применяющихся типов модификаторов поверхности неорганических оксидов являются фосфорорганические соединения и, в первую очередь, фосфоновые кислоты. Первые работы, посвященные их использованию в качестве модификаторов, относятся к началу 1990-х гг. Они сразу же вызвали неподдельный интерес исследователей во всем мире, и сейчас модифицирование твердых поверхностей фосфорорганическими веществами как область химии поверхности интенсивно развивается. Следует отметить, что в основном такими соединениями модифицируют оксиды алюминия или переходных металлов. Рассмотрим подробнее методы синтеза фосфоновых кислот и их применение в качестве модификаторов.

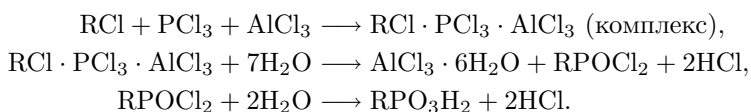
Среди органических производных фосфора фосфоновые кислоты заняли передовые позиции. Вместе с их амидами и эфирами они, вероятно, превосходят по числу все другие соединения, содержащие Р—С связь. До 1950 г. основными методами синтеза фосфоновых кислот были реакция Фриделя—Крафтса и Михаэлиса—Арбузова, впервые описанные в 1879 и 1898 гг. соответственно. Однако после публикации работ [34, 35] появились новые методы синтеза фосфоновых кислот. С появлением этих методов число полученных арилфосфоновых кислот с 1950 по 1956 гг. сравнимо с числом, полученным за предыдущие 70 лет. Ниже рассмотрены основные методы синтеза фосфоновых кислот.

Реакции литийорганических соединений или реактивов Гриньяра с неорганическими производными фосфора. В 1950 г. Б. М. Михайлов и Н. Ф. Кучерова [36] сообщили, что легко разделяемая смесь арил- и диарилфосфоновых кислот может быть получена при взаимодействии ариллития с фосфорпиперидилдихлоридом ((C₅H₁₀N)POCl₂). В 1951 г. теми же авторами была предложена несколько измененная реакция с использованием фосфордипиперидилхлорида, и получены отличные выходы арилфосфоновых кислот. Эта реакция может быть описана схемой:



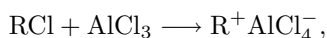
Приблизительно в то же время Косолапов [37] сообщил о реакции между алкилмагнийгалогенидами и (C₂H₅)₂NPOCl₂, которая может быть использована для получения алкилфосфоновых кислот, например бутилфосфоновой кислоты.

Реакция алкилгалогенидов с трихлоридом фосфора. В 1951 г. Клэй [38] сообщил о новом методе получения алкилфосфоновых кислот. Метод может быть проиллюстрирован следующей схемой:

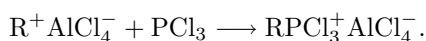


Комплекс, получающийся на первой стадии, имеет высокую температуру плавления (около 370 °С для C₂H₅Cl · PCl₃ · AlCl₃), и раствор его в нитрометане обладает электрической проводимостью. Эти данные свидетельствуют о ионном характере комплекса, и можно предположить, что он имеет следующую структуру: [RPCl₃]⁺[AlCl₄][−], т. е. является солью алкилтрихлорфосфония.

Из этил-, изопропил-, *трет*-бутилхлорида получают соответствующие хлорангидриды фосфоновых кислот, поэтому Клэй предположил, что метод носит общий характер для получения кислот с первичным, вторичным и третичным радикалом. Однако было найдено [39, 40], что *н*-пропилхлорид, *н*-бутилхлорид и изобутилхлорид дают изопропилфосфоновую кислоту, *втор*-бутилфосфоновую кислоту и *трет*-бутилфосфоновую кислоту соответственно. По-видимому, интермедиатом в первой стадии реакции является соответствующий карбениевый катион:



который далее взаимодействует с трихлоридом фосфора:



Перегруппировки таких карбениевых ионов, как *n*-пропил, изобутил и т. п. давно и широко известны.

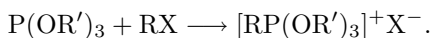
Такая изомеризация серьезно ограничивает применение реакции алкилгалогенидов с трихлоридом фосфора. Тем не менее, описаны методики получения фосфоновых кислот с радикалом нормального строения [41], использующие данную реакцию.

Реакция Арбузова. При взаимодействии триэтилфосфита и алкилгалогенида при нагревании образуется диэтиловый эфир алкилфосфоновой кислоты [42]. Реакция протекает по следующей схеме:



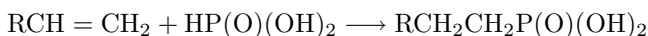
где X = Br, I, OTs и др.

Эта реакция была впервые описана Арбузовым. Протекает она по следующему механизму: сначала алкилгалогенид алкилирует триалкилфосфит с образованием алкилтриалкоксифосфониевой соли:



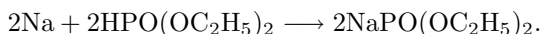
Далее происходит нуклеофильная атака аниона X^- на α -углеродный атом алкоксигруппы, в результате чего отщепляется алкилгалогенид $\text{R}'\text{X}$ и образуется диэфир искомой алкилфосфоновой кислоты $\text{RP}(\text{O})(\text{OR}')_2$. Этот эфир может быть легко гидролизован в кислой среде. Недостатком является то, что для своего проведения реакция Арбузова требует довольно жестких условий. Это связано с относительно низкой нуклеофильностью триалкилфосфита.

Взаимодействие алкенов с фосфористой кислотой в присутствии пероксидов. В работе [43] описана реакция, соответствующая схеме:

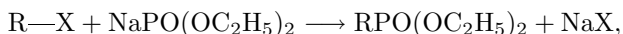


и протекающая под воздействием веществ, генерирующих свободные радикалы. Работа [43] посвящена выбору оптимальных условий проведения этой реакции. Исследовано влияние на выход алкилфосфоновых кислот различных факторов, а именно: соотношения количеств алкена и фосфористой кислоты, источника радикалов (опробованы: ультрафиолет, пероксид бензоила, пероксид *трет*-бутила), продолжительности проведения реакции. Показано, что максимальные выходы алкилфосфоновых кислот получаются при соотношении алкен/кислота = 1/3, использовании в качестве источника радикалов ди-*трет*-бутилпероксида, температуре 90 °C и времени проведения реакции 6 часов. Для октилфосфоновой кислоты выход составил 28 %.

Реакция между диэтилфосфитом, алкилгалогенидом и натрием. Эта реакция описана в работе [44]. В качестве субстрата выступает высоконуклеофильный анион диалкилфосфита, получаемый при депротонировании диалкилфосфита:

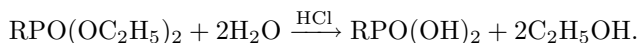


Этот анион может легко быть проалкилирован подходящим реагентом



где X = Br, I и т. д.

Образующийся диалкилфосфонат может быть легко гидролизован в кислой среде до свободной фосфоновой кислоты:



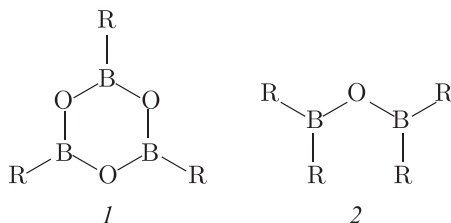
Эта реакция, вследствие высокой нуклеофильности аниона диалкилфосфита, требует для своего осуществления значительно менее жестких условий, нежели реакция Арбузова. По-видимому, она является наилучшей реакцией для получения фосфоновых кислот с неразветвленным радикалом.

3.5. Борорганические модификаторы поверхности

Очевидно, что основной целью реакции модифицирования поверхности является изменение ее свойств. Понятно также, что такое изменение достигается за счет экранирования поверхности носителя привитыми молекулами модификатора. Следовательно, можно сделать вывод о том, что качество модифицирования напрямую связано с плотностью прививки модификатора: чем выше плотность прививки, тем полнее экранируется поверхность исходного носителя и тем больше изменение свойств поверхности. Поэтому одним из ценных типов модификаторов поверхности кремнезема могут служить борорганические соединения. Это связано с малыми размерами якорной группировки, что позволяет достичь высоких плотностей прививки.

Кроме того, борорганические модификаторы могут изменять свойства поверхности не только за счет простого экранирования поверхности носителя. Дело в том, что борный якорь может рассматриваться как функциональная группа: атом бора обладает свободной *p*-орбиталью и, следовательно, соединения бора являются кислотами Льюиса. Таким образом, при модифицировании соединениями, содержащими бор, на поверхности появляются электроноакцепторные центры. Оксидные материалы с такими свойствами могут быть весьма полезны для решения ряда задач в сорбции и катализе.

В качестве модификаторов поверхности могут быть использованы борорганические соединения общей формулы $\text{R}_n\text{BX}_{3-n}$, где $1 \leq n \leq 3$, то есть даже триалкилбораны ($n = 3$) могут быть использованы в качестве модификаторов. Группой X могут быть галогено- или алкоксигруппы; кроме того, ангидриды алкилбороновых (формула 1) и диалкилбориновых (формула 2) кислот также можно использовать для модифицирования поверхности.



Рассмотрим методы синтеза и химические свойства этих соединений. Основными методами синтеза триалкилборанов являются:

1. взаимодействие галогенидов бора BHal_3 или эфиров борной кислоты $\text{B}(\text{OR})_3$ с металлоганическими соединениями, например, реактивами Гриньяра (эта

реакция, естественно, может быть использована и для синтеза триарилборанов);

2. взаимодействие гидридов бора с олефинами — реакция гидроборирования. Эти реакции подробно рассмотрены, например, в [45].

Для синтеза триалкил- и триарилборанов с применением металлорганических соединений обычно используют эфиры борной кислоты, в частности, легко доступный три-*n*-бутилборат. Галогениды бора менее доступны, кроме того, реакция металлорганических соединений с ними обычно протекает слишком бурно. Помимо этого, наиболее доступные галогениды бора — BF_3 и BCl_3 — при обычных условиях газообразны, что усложняет аппаратурное оформление синтеза.

Основным достоинством рассматриваемого метода синтеза триорганилборанов является возможность получения таких соединений, как арил-, бензил-, неопентил- и *трет*-бутилбораны (очевидно, что гидроборирование не может дать таких продуктов: для первых трех продуктов невозможно представить структуру соответствующего олефина, а при гидроборировании производных изобутилена образуются не *трет*-бутильные, а изобутильные производные). Кроме того, в реакции с металлорганическими соединениями обычно нет неопределенности относительно места присоединения атома бора. Вместе с тем этой реакции присущи и некоторые недостатки. Так, обычно вместе с R_3B образуются R_2BX и $\text{M}^+\text{R}_4\text{B}^-$, что снижает выход целевого продукта; большинство функциональных групп реагирует с реактивами Гриньяра и сходными соединениями, что сильно ограничивает возможности синтеза функционализированных боранов; в ходе реакции может идти изомеризация алкильных групп (для литийорганических соединений это менее характерно, чем для реактивов Гриньяра). Можно, таким образом, сделать вывод, что упомянутый метод очень хорош для синтеза простых алкил- и арилборанов, однако менее пригоден для синтеза функциональных производных.

Альтернативным методом синтеза триорганилборанов является реакция присоединения гидридов бора к олефинам. В качестве исходного соединения бора обычно используют коммерчески доступный диборан (как правило, в виде комплексов с донорными молекулами, например, тетрагидрофураном, диметилсульфидом и др.). Разновидностью этого метода является взаимодействие олефинов с боргидридами щелочных металлов в присутствии галогенидов бора или алюминия. Реакция олефинов с гидридами бора обычно протекает гладко и в мягких условиях. Эта реакция, однако, имеет два существенных ограничения. Во-первых, как было отмечено выше, с ее помощью можно получить только алкилбораны, имеющие атом водорода в β -положении к атому бора. Во-вторых, любой несимметричный олефин потенциально может дать в качестве продуктов гидроборирования два изомерных продукта. Если гидроборирование протекает селективно, то минорный боран может быть получен только с большим трудом (например, большинство *трет*-алкилборанов). Если реакция идет неселективно, то мы сталкиваемся с весьма сложной проблемой разделения изомерных продуктов. Кроме того, с помощью присоединения гидридов бора к олефинам обычно неудобно получать органилбораны, содержащие в своем составе различные алкильные группы. Тем не менее, существенным преимуществом реакции гидроборирования является простота аппаратурного оформления и легкость выделения продуктов, что делает ее весьма привлекательным методом синтеза триорганилборанов.

Триорганилбораны представляют собой жидкие или кристаллические вещества (за исключением триметилбора, который при обычных условиях газообразен). Низшие триалкилбораны самовоспламеняются на воздухе, триарилбораны и высшие

триалкилбораны более устойчивы, однако на воздухе также быстро окисляются, поэтому работа с этими веществами должна проводиться в инертной атмосфере.

3.6. Тиольные модификаторы поверхности

Как видно из общей формулы тиолов — RSH — эти соединения являются органическими производными сероводорода. Действительно, эти соединения могут быть получены из сероводорода путем его алкилирования. В качестве алкилирующих агентов могут выступать алкены в кислой среде (точнее, образующиеся из них карбокатионы), алкилгалогениды, алкилтозилаты или даже спирты в кислой среде (в последнем случае также образуются карбокатионы) [46]. Реакция носит общий характер, однако часто осложняется побочными реакциями — такими, как полиалкилирование (с образованием сульфидов и сульфониевых солей), а также перегруппировками промежуточно образующихся карбокатионов. Реакция спиртов с пентасульфидом фосфора [47] снимает проблему полиалкилирования, однако и в этом случае возможны перегруппировки углеродного скелета радикала.

Таблица 3.1

Непрямые методы синтеза тиолов

Реагент, содержащий серу	Промежуточный продукт	Условия расщепления промежуточного продукта
Тиомочевина* $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$	Изотиуриониевая соль $\text{X}^-\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)\text{SR}$	$\text{NaOH}(\text{aq})$, кипячение
Ксантогенат $\text{R}'\text{OC}(\text{S})\text{S}^-$	Дитиокарбонат $\text{RSC}(\text{S})\text{OR}'$	LiAlH_4
Сероуглерод + сульфид $\text{CS}_2 + \text{S}^{2-}$	Тритиокарбонат $\text{RSC}(\text{S})\text{S}^-$	Кислота (aq)
Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Соль Бунте RSSO_3Na	Кислота (aq) или щелочь (aq)
Роданид натрия NaSCN	Роданид RSCN	LiAlH_4 или щелочь (aq)
Тиофосфат $\text{S}=\text{PO}_3^{3-}$	Алкилтиофосфат RSPO_3^{2-}	Вода
Тиоацетат натрия CH_3COSNa	Алкилтиоацетат CH_3COSR	Щелочь (aq)

* При реакции с тиомочевинной вместо алкилгалогенида может быть использована смесь соответствующего спирта с хлороводородом [50].

Именно вследствие возможного протекания большого количества побочных реакций при использовании прямых методов синтеза тиолов, эти соединения обычно синтезируют непрямими путями. Как это часто бывает, такие методы позволяют получить требуемый продукт с более высоким выходом, тем более что большинство

таких реакций проводится без выделения промежуточных продуктов. Исчерпывающие обзоры по методам синтеза тиолов даны в [48, 49]. (см. табл. 3.1). В качестве исходного органического реагента обычно используют алкилгалогениды.

Кроме приведенных в таблице, существуют некоторые другие удобные методы синтеза тиолов. Так, реакция алкилгалогенидов со смесью серы и сульфида натрия дает полисульфиды, которые далее легко восстанавливаются в тиолы [51]. С хорошим выходом тиолы получают при восстановлении алкил- или арилсульфиновых кислот RSO_3H алюмогидридом лития. Арилсульфиновые кислоты можно получить либо расщеплением соответствующих сульфонов амидом натрия, либо обработкой реактивов Гриньяра диоксидом серы [52]. В этой же работе описана следующая последовательность реакций: литийорганическое соединение RLi под действием сульфурилхлорида SO_2Cl_2 превращается в соответствующий сульфохлорид, который, реагируя с гексакарбонилмолибдена, дает дисульфид RSSR . Этот последний может быть восстановлен до соответствующего тиола, например, алюмогидридом лития.

Удобным методом получения тиолов является также восстановление фосфором арилсульфохлоридов (которые можно получить из соответствующих арилсульфиновых кислот взаимодействием с пентахлоридом фосфора) [53]. Первичные алкилтиолы с хорошими выходами могут быть получены по реакции соответствующих реактивов Гриньяра с серой [52].

Список литературы

1. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний / Под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова. — М.: Наука, 1968. 700 с.
2. Фрейдлина Р. Х. // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. С. 1333.
3. Pietrusza E. W., Sommer L. H., Whitmore F. C. // JACS. 1948. V. 70. P. 484.
4. Kanazashi M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1953. V. 26. P. 493.
5. Speier J. L., Webster J. A. // J. Org. Chem. 1956. V. 21. P. 1044.
6. Voronkov M. G., Romanova N. G., Smirnova L. S. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1958. V. 23. P. 1013.
7. Nozakura S., Konotsune S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1956. V. 29. P. 322.
8. Pike R. A., McMahon J. E., Jex V. B. et al. // J. Org. Chem. 1959. V. 24. P. 1939.
9. Benkeser R. A. // Acc. Chem. Res. 1971. V. 4. P. 94.
10. Chalk A. J., Harrod J. F. // JACS. 1965. V. 87. P. 16.
11. Selin T. G., West R. // JACS. 1962. V. 84. P. 1863.
12. Speier J. L., Webster J. A., Barnes G. H. // JACS. 1957. V. 79. P. 974.
13. Chalk A. J., Harrod J. F. // JACS. 1967. V. 89. P. 1640.
14. Wrigton M. S., Schroeder M. A. // JACS. 1974. V. 96. P. 6325.
15. Capka M., Svoboda P., Hetfleis J. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1973. V. 38. P. 3830.
16. Ojima I., Kumagai M., Nagai Y. // J. Organomet. Chem. 1976. V. 111. P. 43.
17. Brook A. G., Wolfe S. // JACS. 1957. V. 79. P. 1431.
18. Whitmore F. C., Pietrusza E. W., Sommer L. H. // JACS. 1947. V. 69. P. 2108.
19. Nebergall W. H. // JACS. 1950. V. 72. P. 4702.
20. Brook A. G., Gilman H. // JACS. 1954. V. 76. P. 2338.
21. Wittenberg D., Gilman H. // Quart. Rev. 1959. V. 13. P. 116.
22. Davis D. D., Gray G. E. // Organomet. Chem., Rev. (A). 1970. V. 6. P. 283.
23. George M. V., Peterson D. J., Gilman H. // JACS. 1960. V. 82. P. 403.
24. Пономаренко В. А., Миронов В. Ф. // Изв. АН СССР. ОХН. 1954. С. 497.
25. Nedez C., Lefebvre F., Choplin A. et al. // JACS. 1994. V. 116. P. 3039.
26. Nedez C., A. Choplin, F. Lefebvre, Basset J. M. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 1575.
27. Nedez C., Theolier A., Lefebvre F. et al. // JACS. 1993. V. 115. P. 722.
28. de Mallmann A., Lot O., Perrier N. et al. // Organometallics. 1998. V. 17. P. 1031.
29. Ballivet-Tkatchenko D., dos Santos J. H. Z., Malisova M. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 3513.
30. Мингалев П. Г., Ржевский Д. В., Перфильев Ю. Д., Лисичкин Г. В. // ВМУ. Сер. 2. Хим. 2000. Т. 41. № 1. С. 53.
31. Мингалев П. Г., Ржевский Д. В., Леенсон И. А., Лисичкин Г. В. // 2-я Международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». — СПб, 1998. С. 187.
32. Кочешков К. А., Землянский Н. Н., Шевердина Н. И., Панов Е. М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец / Под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова. — М.: Наука, 1968. 330 с.
33. Общая органическая химия, т. 7. Металлорганические соединения / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. — М.: Химия, 1984. 472 с.
34. Kosolapoff G. M. Organophosphorus Compounds. — NY: John Wiley & Sons, 1950.
35. Kosolapoff G. M. // Organic Reactions. V. VI. Ch. 6. NY: John Wiley & Sons, 1951.
36. Михайлов Б. М., Кучерова Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 74. С. 501.
37. Kosolapoff G. M. // JACS. 1952. V. 74. P. 4119.
38. Clay J. P. // J. Org. Chem. 1951. V. 16. P. 892.

39. *Kennard K. C., Hamilton C. S.* // JACS. 1955. V. 77. P. 1156.
40. Brit. Pat. 707961 / Chem. Abs. 1955. V. 49. P. 7588.
41. *Kinnear A. M., Perren E. A.* // J. Chem. Soc. 1952. 3437.
42. *Арбузов А. Е.* // ЖРФХО. 1910. 42. С. 395.
43. *Fields E. K.* // J. Org. Chem. 1959. P. 2049.
44. *Kosolapoff G. M.* // JACS. 1954. V. 76. P. 3222.
45. *Несмеянов А. Н., Соколик Р. А.* Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий / Под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова. — М.: Наука, 1964. 500 с.
46. *Crossley R., Curran A. C. W.* // J. Chem. Soc. Perkin I. 1974. P. 2327.
47. Brit. Pat. 917921 / Chem. Abs. 1963. V. 58. P. 13795.
48. *Wardell J. L.* // The Chemistry of the Thiol Group / Ed. S. Oae. — NY: Plenum, 1976. 163 p.
49. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л. И. Беленького. — М.: Химия, 1998. 560 с.
50. *Kofod H.* // Org. Synt. Coll. 1963. V. 4. P. 491.
51. *Parham W. E., Wynberg H.* // Org. Synt. Coll. 1963. V. 4. P. 295.
52. *Alper H., Angew.* // Chem. Int. Ed. 1969. V. 8. P. 677.
53. *Voegtle F., Lichtenthaler R. G., Zuber M.* // Chem. Ber. 1973. V. 106. P. 719.
54. *Reid E. E.* Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. — NY: Chemical Publ., 1958. V. 1. P. 539.

Вопросы и задания к главе 3

1. Почему именно кремнийорганические соединения получили наибольшее распространение в качестве модификаторов оксидных поверхностей?
2. Почему 3-аминопропилтрихлорсилан не может быть использован в качестве модификатора поверхности, тогда как 3-аминопропилтриэтоксисилан является одним из наиболее распространенных модификаторов?
3. Предложите методы синтеза 3-аминопропилдиметилметоксисилана. Обсудите возможные сложности методов.
4. Какой из силанов — фенилтрихлорсилан или тетрафенилсилан — проще получить в промышленных масштабах? Ответ поясните.
5. Предложите возможные методы синтеза хлорметилдиметилхлорсилана из доступных веществ. Обсудите возможные трудности.
6. Известно, что триизопропилхлорсилан может быть получен по реакции тетрахлорида кремния с изопропиллитием, однако выход целевого продукта мал из-за стерических затруднений. Предложите альтернативный метод синтеза данного продукта из доступных веществ.
7. Расположите в ряд по увеличению скорости гидролиза следующие соединения: трифторметилтриметилсилан, дифторметилфторметилдиметилсилан и метилтрис-фторметилсилан. Ответ поясните.
8. Предложите оптимальные, на ваш взгляд, методы синтеза *трет*-бутил-, изобутил- и бензилфосфоновой кислот.
9. При синтезе фосфоновых кислот из трихлорида фосфора и алкилгалогенидов в присутствии AlCl_3 продукты часто бывают загрязнены смолоподобными соединениями и не кристаллизуются. Перегонке подобные смеси подвергать нельзя (образуются полимерные ангидриды). Предложите простой метод выделения фосфоновых кислот из подобных смесей.
10. Известно, что при обезвоживании алкилбороновых кислот образуются практически только их циклические тримеры. Их структура — шестичленный цикл с чередующимися группами O и BR. Циклы другого размера и полимерные продукты в данном случае не получаются. Объясните возможные причины этого.

Глава 4

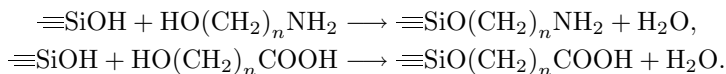
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИКАТОРОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ НОСИТЕЛЕЙ

4.1. Модифицирование кремнезема органическими и кремнийорганическими соединениями

4.1.1. Модифицирование неактивированного кремнезема функциональными органическими соединениями с образованием системы связей Si—O—Si. Одной из наиболее широко изученных реакций является взаимодействие кремнезема со спиртами. Реакцию спиртов с поверхностью SiO₂ проводят в безводной среде при повышенных температурах:



В этой реакции могут участвовать первичные, вторичные и третичные спирты. Существенно, что в условиях этерификации силанольных групп спиртами карбоксильные и аминогруппы не взаимодействуют с кремнеземом. Так, при модифицировании кремнезема оксикислотами и аминокислотами взаимодействие происходит по спиртовым группам [1]:

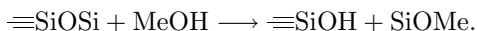


Впервые химическое модифицирование кремнезема спиртами было изучено в 1950 г. А. В. Киселевым и сотр. [2]. В дальнейшем этой реакции были посвящены многочисленные работы Дилера, Эберта, Вартмана и Дойеля, Штебера, а также Неймарка с сотр. [1].

Наиболее подробно изучены реакции кремнезема с метанолом и бутанолом. Полностью гидроксильная поверхность подвергается действию метанола в соответствии со схемой:

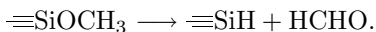


Из-за относительно больших размеров метоксильных групп по сравнению с силанольными полное замещение последних на гидроксильную кремнезема невозможно из-за стерических затруднений — среднее расстояние между силанольными группами меньше диаметра метоксильной группы. С увеличением степени дегидроксильрования поверхности кремнезема, достигаемого предварительной обработкой при 600 °C, расстояние между свободными гидроксильными группами возрастает настолько, что становится возможным их полное замещение. Однако следует учитывать, что образовавшиеся в результате дегидроксильрования силоксановые группы также способны вступать в реакцию с метанолом:

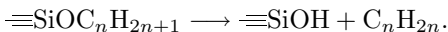


Этот процесс может протекать даже при комнатной температуре. Изучение хемосорбции метанола на аэросиле, вакуумированном при 400–700 °C, показало,

что на каждые две гидроксильные группы, удаленные при дегидроксилировании, образуется одна метоксильная [3]. Привитые метоксильные группы устойчивы при нагревании на воздухе до 170 °С, а в вакууме вплоть до 430 °С. При нагревании до 600 °С они медленно распадаются с образованием силановых групп [4]:



Такой процесс возможен только для привитых метоксильных групп. При деструкции кремнеземов, модифицированных другими спиртами, образуется олефин и регенерируются силанольные группы:



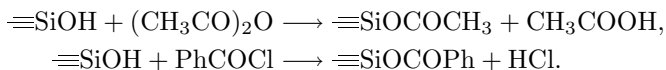
Первичным актом в реакции этерификации силанольных групп поверхности кремнезема является образование координационного комплекса молекулы спирта с атомами кремния силанольной группы, а интенсивное протекание метоксилирования поверхности становится возможным лишь при высоких температурах, когда обеспечивается удаление из зоны реакции выделяющейся воды. При 400 °С реакция этерификации силанолов поверхности кремнезема метиловым спиртом протекает со значительной скоростью.

Для получения алкоксипроизводных кремнезема наибольшее распространение нашла его обработка *n*-бутанолом. Бутоксиаэросилы (бутасилы) широко применяются в качестве наполнителей полимерных композиций, загустителей смазочных масел, компонентов клеевых составов.

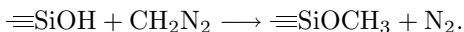
Энергия активации реакции этерификации силикагеля бутанолом составляет 91,7 кДж/моль. Энергия активации обратной реакции — гидролиза эфирных связей — всего 37,7 кДж/моль [1, с. 158]. Поэтому удаление воды из сферы реакции является обязательным условием, если ставится задача получения максимального покрытия поверхности. Прививка бутоксильных групп протекает со значительной скоростью лишь при высоких температурах. В вакууме привитые бутоксигруппы устойчивы до температуры 380–400 °С, а в присутствии кислорода их окисление начинается при 180 °С. Максимально достигнутое покрытие поверхности бутоксигруппами составляет 5 мкмоль/м², что соответствует значению площади поверхности в 0,33 нм² на бутоксигруппу.

Взаимодействие спиртов с кремнеземом относится к реакциям нуклеофильного замещения у атома кремния [5]. Наличие amino- и карбоксильных групп в прививаемых соединениях облегчает реакцию замещения. Так, моноэтаноламин и α-оксипропионовая кислота прививаются в более мягких (100–150 °С) условиях, чем алифатические спирты. Существенное влияние оказывает и растворитель, позволяющий снизить температуру модифицирования по сравнению с температурой реакции в вакууме. Детальное рассмотрение механизмов взаимодействия спиртов с кремнеземом приведено в работе В. А. Тертых [4].

Разработаны синтетические методы получения ХМК путем обработки кремнезема функциональными органическими соединениями, в частности, ангидридами и хлорангидридами кислот [6]:



Метоксипроизводные кремнезема можно получить, обрабатывая его диазометаном [7, с. 65]:



Этот процесс не представляет интереса как способ синтеза (диазометан взрывоопасен), но используется для определения концентрации силанольных групп.

Выше рассмотрены реакции, в которых образование ковалентных связей между модификатором и носителем подтверждено физико-химическими методами. Вместе с тем известны весьма многочисленные случаи хемосорбционного взаимодействия различных классов соединений с кремнеземом. Понятно, что нет резкой границы между хемосорбцией и химической реакцией. В этом отношении показательно взаимодействие кремнезема с органическими кислотами. Карбоксильная группа кислоты хорошо взаимодействует с силанольными группами поверхности, но образование сложноэфирной связи зафиксировано лишь в нескольких работах [8, с. 937].

Адсорбционные соединения в настоящей книге не рассматриваются, поскольку этой проблеме посвящены многочисленные монографии (см., напр., [9, 10]).

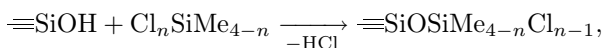
4.1.2. Метод иммобилизации. Одностадийный процесс модифицирования с использованием соединений, содержащих группировки, способные к образованию химических связей с поверхностью носителя, называют методом иммобилизации. Основным преимуществом метода иммобилизации является простота, значительное количество привитого целевого вещества и однородность сорбционных центров.

В случае кремнийорганических соединений для прививки используют в основном хлор- или алкоксисиланы. Высокой реакционной способностью обладают также силаны, содержащие у атома кремния группы RCOO^- или $\text{MeCOCH}=\text{C}(\text{Me})\text{O}^-$.

Модифицирование силанами можно осуществить как из растворов, так и из газовой фазы. Последний способ обычно применяют для веществ, обладающих невысокой температурой кипения.

Влияние строения модификатора на реакционную способность и характеристики химически модифицированных кремнеземов (ХМК). Наиболее полно к настоящему времени изучены процессы модифицирования метилхлорсиланами. Из трех метилхлорсиланов состава $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($1 \leq n \leq 3$) наиболее часто используют триметилхлорсилан вследствие простой стехиометрии поверхностной реакции (1 : 1). Взаимодействие кремнезема с триметилхлорсиланом подробно изучено в работах А. В. Киселева и сотр. (см., напр., [11]).

Реакционная способность хлорсиланов $\text{Cl}_n\text{SiMe}_{4-n}$ ($n = 1 \div 4$) при модифицировании прокаленного при 400°C аэросила изучена в [12]. Модифицирование проводили в газовой фазе. Во всех случаях реакция проходила в соответствии со схемой:



т. е. в реакции участвовала лишь одна $\text{Si}-\text{Cl}$ -связь.

Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости времени протекания реакции на одинаковую глубину, с ростом n уменьшается и составляет для $n = 1 \div 4$ соответственно 159,1; 125,6; 104,7; 79,5 кДж/моль привитых групп.

Следует отметить, что энергия активации по мере заполнения поверхности силанольных групп. Во всех случаях наблюдался первый порядок по модификатору.

Триметилгалогенсиланы, полученные при газофазном модифицировании аэросила, прокаленного при 600°C , по реакционной способности можно расположить в ряд: $\text{Me}_3\text{SiI} > \text{Me}_3\text{SiBr} \gg \text{Me}_3\text{SiCl}$.

Если триметилиодсилан полностью реагирует при 25 °С, а триметилбромсилан при 50 °С, то для хлорсилана необходима температура 380 °С [13]. Для практических целей используют главным образом хлорсиланы, поскольку их бром- и иод-аналоги труднодоступны.

Авторы [13] показали, что для всех галогенсиланов реализуется механизм электрофильного замещения протона, поскольку замена протона силанольной группы на метильную дезактивирует кремнезем.

Кремнийорганические модификаторы иногда различают по так называемой функциональности — числу активных групп у атома кремния, способных к взаимодействию с поверхностью кремнезема. По этому признаку выделяют моно- (R_3SiX); би- (R_2SiX_2) и трифункциональные ($RSiX_3$) модификаторы. Реакционная способность этих модификаторов возрастает с ростом числа активных атомов или групп X у кремния. Это объясняется уменьшением стерических препятствий в реакции электрофильного замещения протона. Кроме того, увеличивается электрофильность атома кремния, так как обладающие положительным индукционным эффектом алкильные группы заменяются на электроноакцепторные группы Cl , OR или $RCOO$.

По реакционной способности якорные группировки, обладающие одинаковой функциональностью, можно расположить [12–15] в ряд:



В зависимости от вида якорной группировки изменяются условия реакции и степень заполнения поверхности прививаемым соединением. Сравнение характеристик ХМК, полученных при модифицировании кремнезема фосфинами вида $Ph_2P(CH_2)_3SiX_3$ с различной якорной группировкой, приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Влияние вида якорной группировки на степень заполнения кремнезема прививаемым соединением* [14]

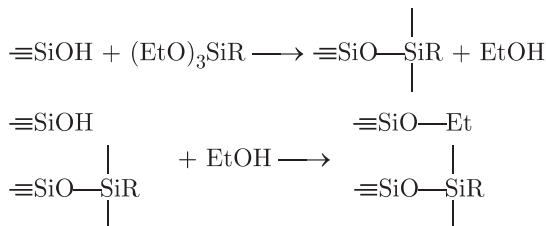
Якорная группировка	Продолжительность реакции, ч	Степень заполнения поверхности, ммоль/г	Якорная группировка	Продолжительность реакции, ч	Степень заполнения поверхности, ммоль/г
$—SiCl_3$	6	0,95	$—Si(OEt)_3$	24	0,27
$—Si(OMe)_3$	6	0,40	$—Si(OEt)_3$	68	0,27
$—Si(OCOMe)_3$	6	0,38	$—Si(OEt)_3$	3	0,30
$—Si(OCOMe)_3$	6	0,38**			

*В первых шести случаях реакции проводили в кипящем ксилоле (140 °С). В последнем случае использовали тетралин (207 °С).

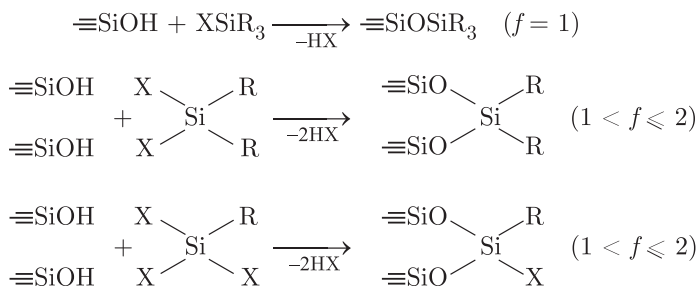
**Продукт экстрагировали ацетоном (во всех других случаях бензолом).

Из приведенных в табл. 4.1. данных следует, что основное влияние на степень заполнения оказывает стерический фактор. Оставшиеся непрореагировавшими группы $—OR$ и $—OCOR$ сильнее, чем $—Cl$, экранируют поверхностные силанольные группы. Большее заполнение поверхности при использовании ацетокси- (по сравнению с этокси-) якорной группировкой нельзя объяснить ни стерическими факторами, ни различием в реакционной способности. Объяснение, по-видимому,

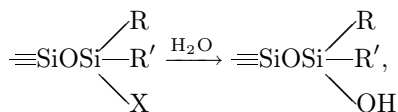
нужно искать в возможной побочной реакции при использовании триэтоксисилильных якорных группировок — во взаимодействии выделяющегося этанола с силанольными группами:



При химической прививке соединений $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ стехиометрия реакции зависит от n и может быть выражена фактором f (отношением числа молей прореагировавших ОН-групп к числу молей вступившего в реакцию модификатора). Фактор f для модификаторов, содержащих две или три группы X, находится в пределах от 2 до 1 и, по-видимому, редко бывает равен трем (подробнее этот вопрос освещен в разд. 4.1.4.):



Таким образом, при использовании ди- и трифункциональных модификаторов в большинстве случаев часть активных групп остается непрореагировавшей ($f < 2$), и при гидролизе происходит образование дополнительных гидроксидов, связанных с якорным атомом кремния:



где $\text{X} = \text{Hal}, \text{OR}, \text{NR}_2$.

В случае трихлорсиланов это может привести к повышению поверхностной концентрации силанольных групп по сравнению с их содержанием на исходном носителе (табл. 4.2).

Из данных табл. 4.2. следует, что модифицирование кремнезема октилтрихлорсиланом приводит к получению ХМК с концентрацией силанольных групп $11,4 \text{ мкмоль/м}^2$, определенной с помощью изотопного обмена. В то же время исходный носитель содержал лишь $7,63 \text{ мкмоль/м}^2$ ОН-групп. Монохлорсиланы при прививке не дают дополнительных силанольных групп и существенно эффективнее

экранируют поверхность, снижая количество доступных для воды силанольных групп до 3,73 мкмоль/м².

Таблица 4.2

Влияние строения модификатора на характеристики ХМК [16]

Модификатор	% С	Поверхностная концентрация, мкмоль/м ²	
		привитые группы	ОН-группы
Cl ₃ SiC ₈ H ₁₇	7,36	2,35	11,70
Cl ₂ Si(Me)C ₈ H ₁₇	8,43	2,40	6,74
ClSi(Me ₂)C ₈ H ₁₇	9,24	2,35	3,73
ClSiMe ₃	4,18	3,37	2,98
ClSi(Me ₂)C ₄ H ₉	7,13	2,97	3,68
ClSi(Me ₂)C ₈ H ₁₇	10,43	2,71	3,73
ClSi(Me ₂)C ₁₂ H ₂₅	11,73	2,20	3,81
ClSi(Me ₂)C ₁₆ H ₃₃	16,67	2,36	4,22
Исходный кремнезем	—	—	7,63

Силанольные группы, остающиеся после модифицирования кремнезема трифункциональными силанами, доступны не только для воды, но и для более крупных молекул. В большинстве случаев это оказывает отрицательное влияние на свойства ХМК. С целью блокирования силанольных групп проводят дополнительную обработку ХМК малыми монофункциональными силанами — триметилхлорсиланом, гексаметилдисилазаном или их смесью (дополнительная силанизация). Считается, что такая обработка не менее эффективна, чем применение более дефицитных монофункциональных модификаторов.

Представленные выше результаты свидетельствуют о том, что определяющая роль в формировании монослоя привитых молекул той или иной плотности принадлежит типу использованной якорной группировки. Реакционная способность определяет лишь условия и время проведения реакции.

Плотность прививки молекул зависит, кроме того, от строения и размеров ножки, наличия функциональных групп в молекуле модификатора, структурных характеристик кремнезема и степени гидратации поверхности.

Реакционная способность и условия проведения модифицирования также могут оказывать влияние на плотность прививки, однако, поскольку в большинстве случаев стоит задача получения максимального покрытия, а контроль за протеканием реакции довольно сложен, предпочитают использовать жесткие условия синтеза и заведомо достаточное для проведения реакции время.

Тщательное исследование влияния длины углеводородной ножки на характеристики получающихся ХМК проведено в [17]. В качестве модификаторов были использованы алкилдиметилхлорсиланы. Реакции проводили с полностью гидроксिलированным кремнеземом ($S_{уд} = 313 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_n = 16 \text{ нм}$) в инертной атмосфере, в среде абсолютного толуола с использованием пиридина в качестве катализатора. Для уверенности в полном завершении реакции синтез вели от 40 до 150 ч в зависимости от длины ножки. В табл. 4.3 представлены результаты проведенного модифицирования.

Таблица 4.3

**Влияние длины алкильной цепи на плотность прививки
n-алкилдиметилхлорсиланов**

Модификатор $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (значение n)	% С	Плотность прививки		
		ммоль/г	мкмоль/м ²	групп/нм ²
1	4,01	1,21	3,87	2,33
3	6,01	1,11	3,56	2,14
6	9,23	1,10	3,51	2,11
10	12,72	1,07	3,41	2,05
14	15,51	1,02	3,26	1,97
18	17,65	0,95	3,04	1,83
22	20,03	0,93	2,98	1,80

Таблица 4.4

**Влияние длины углеводородной цепи, природы функциональной группы и
якорной группировки на характеристики ХМК (трифункциональные
модификаторы)**

Модификатор	Кремнезем	% С	Плотность прививки, групп/нм ²
$\text{Cl}_3\text{SiC}_4\text{H}_9$	Силохром	2,1	2,3
$\text{Cl}_3\text{SiC}_8\text{H}_{17}$	Силохром	3,7	2,2
$\text{Cl}_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{33}$	Силохром	6,5	2,0
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{10}\text{CN}$	Силохром	5,3	2,3
	КСК-2	10,5	2,2
	Силасорб	13,4	1,5
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2)_{11}\text{OAc}$	Силохром	5,6	2,3
	КСК-2	11,4	2,2
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$	Силохром	5,3	2,0
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$	КСК-2*	5,4	2,3
	Силасорб	6,5	1,9
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{11}\text{NMe}_2$	Силохром	3,1	1,1
	КСК-2	7,2	1,2
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{11}\text{OSiMe}_3$	Силохром	3,8	1,6
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Силохром	1,6	1,4

* Использована партия КСК-2 с $S_{\text{уд}} = 229 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как видно, с увеличением длины *n*-алкильной цепи степень покрытия снижается, однако даже для С₂₂ остается достаточно высокой, превосходя плотности прививки, достигаемые при использовании триалкоксисиланов. Подобные результаты

получены и при использовании в качестве модификаторов алкилтрихлорсиланов с разной длиной алкильной цепи [18].

Введение в состав модификатора таких функциональных групп, как нитрильная и сложноэфирная, не приводит к снижению плотности прививки при использовании в качестве носителей достаточно широкопористых кремнезёмов. В табл. 4.4 суммированы результаты работ [18–20] по прививке различных модификаторов к кремнезёмам марок: силохром ($S_{уд} = 115 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_n = 45 \text{ нм}$), КСК-2 ($S_{уд} = 274 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_n = 12 \text{ нм}$) и силасорба-600 ($S_{уд} = 527 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_n = 7 \text{ нм}$).

Прививку осуществляли во всех случаях из абсолютного ксилола при 130°C . Модифицирование хлорсиланами проводили с использованием пиридина в течение 8 ч.

Анализ приведенных в табл. 4.4 данных показывает, что нитрильные и сложноэфирные группы не снижают плотности поверхностного покрытия. Видно также, что для триэтоксисиланов характерна более низкая степень покрытия; это обусловлено размерами якорной группировки. В случае ХМК с аминогруппами значения плотности прививки ниже, чем для других функциональных групп, что, по-видимому, объясняется достаточно прочной адсорбцией аминогрупп, которая приводит к экранированию части силанольных групп поверхности кремнезёма.

Для более узкопористого силасорба степени покрытия заметно снижаются, особенно, если ножка содержит 10 метиленовых звеньев. Это объясняется стерическими препятствиями в узких порах носителя и более подробно будет рассмотрено ниже.

Близкие результаты получены и при изучении прививки разнообразных модификаторов с диметилсилильной якорной группировкой (монофункциональные модификаторы) [17]. Из представленных в табл. 4.5 данных видно, что и в этом случае плотность прививки слабо зависит от типа функциональной группы.

Таблица 4.5

Влияние природы функциональной группы на характеристики ХМК (монофункциональные модификаторы)* [17]

Привитая силильная группа $\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_2-$		% C	Плотность прививки		
X	n		ммоль/г	мкмоль/м ²	групп/нм ²
—NH ₂	4	4,63	0,70	2,35	1,41
—N(CH ₃) ₂	3	6,89	0,93	3,11	1,87
—CN	3	6,43	0,99	3,32	2,00
—Cl	3	5,49	1,04	3,49	2,10
—H	3	5,48	1,01	3,36	2,03
—C=C	3	7,32	0,98	3,27	1,97
Циклогексил	3	10,66	0,95	3,17	1,91
Ph	3	10,81	0,96	3,20	1,93

* В качестве носителя использован силикагель с $S_{уд} = 299 \text{ м}^2/\text{г}$. Реакции проводили при комнатной температуре и $t = 1 \text{ нед.}$ с добавлением пиридина, а для первого ХМК — с добавлением N,N-диметиланилина.

Однако для циклических углеводородов и модификаторов с аминогруппами поверхностное покрытие все же ниже. Наименьшее значение плотности прививки для соединения с аминогруппой объясняется использованием диметилметоксисилильной якорной группировки, обладающей большим объемом и меньшей реакционной способностью, чем SiMe_2Cl [17].

Сравнение плотности прививки, получающейся при модифицировании кремнезема фенилдиметилхлорсиланом (I), дифенилметилхлорсиланом (II), трифенилхлорсиланом (III) и бензилдиметилхлорсиланом (IV) показывает, что она определяется стерическими препятствиями (табл. 4.6). Наличие трех фенильных заместителей у атома кремния более чем в два раза снижает поверхностное покрытие, тогда как модификаторы с одним и двумя фенильными кольцами дают лишь немного меньшую плотность прививки, чем для бензилдиметилхлорсилана. Существенно отметить, что размеры пор в пределах от 10 до 22 нм не влияют на степень покрытия.

Таблица 4.6

Характеристики ХМК, полученных при прививке монохлорсиланов с различными ароматическими заместителями [21]

Параметры кремнезема		Плотность прививки, групп/нм ²			
		Модификаторы			
d_n , нм	$S_{уд}$, м ² /г	I	II	III	IV
10,8	333	2,13	1,90	0,99	2,36
12,5	272	2,17	1,87	0,91	2,25
15,0	224	2,16	2,64	1,00	2,23
17,3	197	2,20	2,28	0,93	2,13
18,7	180	1,97	2,20	0,90	2,17
22,0	126	2,11	2,17	1,04	2,08

Условия модифицирования. Несмотря на многочисленные работы, посвященные химическому модифицированию хлорсиланами, до настоящего времени твердо не установлены оптимальные условия проведения прививки. Речь прежде всего идет о той минимальной температуре и минимальном времени реакции, которых достаточно для получения плотнейшего покрытия кремнезема. Это связано со сложностью точного контроля завершения реакции, поэтому обычно для достижения полной конверсии используют избыточно жесткие условия.

При парофазном модифицировании температура превышает 250 °С. Поскольку далеко не все модификаторы способны выдержать такую температуру, для большинства целей предпочтительно проводить реакцию в жидкой фазе, где полного покрытия можно достичь при значительно более низкой температуре.

Попытка выбрать оптимальный растворитель для проведения прививки хлорсиланов была предпринята в [22]. Для модифицирования использовали различные растворители: петролейный эфир, *n*-гексан, изооктан, бензол, толуол, ксилол, диоксан, тетрагидрофуран, пиридин, хлоруглеводороды и др. Выбрав за критерий качества прививки максимальную хроматографическую эффективность и селек-

тивность колонки, наполненной модифицированным сорбентом, авторы работы [22] пришли к выводу, что оптимальным является использование в качестве растворителя тетрахлорида углерода: реакция завершается при комнатной температуре за 10–15 мин. Следует, однако, отметить, что полного модифицирования поверхности в этом случае достичь не удастся, а селективность хроматографического разделения конкретной смеси соединений, разумеется, не может служить достаточным критерием качества прививки.

Для полного модифицирования кремнезема хлорсиланами комнатная температура слишком низка. Можно считать, что 95°C есть та минимальная температура, для которой получены достоверные данные о возможности полного модифицирования [17]. Полученная при такой температуре плотность прививки (при использовании трех-четырехкратного избытка модификатора и пиридина) не уступает плотности, получающейся при модифицировании из газовой фазы при 250°C , и соответствует теоретическим оценкам.

Необходимость избытка силана следует из представленных на рис. 4.1. данных, показывающих, что лишь до поверхностных покрытий в 2 мкмоль/м^2 весь введенный в реакцию силан вступает во взаимодействие [17]. Что касается продолжительности реакции, то для температур выше 100°C в жидкой фазе в присутствии пиридина восьми часов более чем достаточно.

Весьма важным в синтезе ХМК является вопрос о влиянии влаги на процесс модифицирования хлорсиланами. Необходимые условия для полного удаления с поверхности кремнеземов воды известны, а конструкции вакуумных реакторов обеспечивают полное удаление воды из зоны реакции. Важно отметить, что в газовой фазе для полного модифицирования необходимы температуры выше 250°C .

При переходе к жидкой фазе температуру модифицирования можно значительно снизить. Объясняется ли этот эффект действием растворителя и добавляемых оснований, способствующих реакции электрофильного замещения протона, или здесь влияют какие-то другие факторы, пока неясно. Можно предположить, что определенную роль в этом случае играют незначительные примеси воды, которая в больших количествах препятствует модифицированию. Дело в том, что при проведении реакции в растворе попадание в реакционную среду следовых количеств воды неизбежно, тем более, что жесткие меры защиты обычно не предпринимаются. Небольшие количества влаги не способны, по-видимому, начать конденсацию силанов, а лишь переводят их в алкилсиланолы, влияя тем самым на механизм реакции.

Интересные и несколько неожиданные в этом отношении данные описаны в работе [23], авторы которой, в противоположность традиционным рекомендациям, добавляли в реакционную смесь воду. В табл. 4.7 представлены характеристики полученных ХМК в зависимости от количества добавленной воды. Реакцию проводили при $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ в ксилоле с использованием четырехкратного избытка модификатора в течение 4 ч.

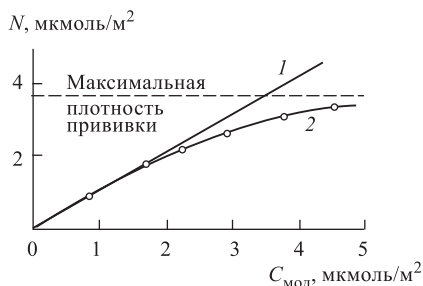


Рис. 4.1. Зависимость расчетной (1) и экспериментальной (2) плотности прививки N от количества $C_{\text{мод}}$ добавленного модификатора $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (температура комнатная, реакционная среда — пиридин в толуоле, $t = 1$ нед.) [17]

Учитывая, что плотнейшее покрытие в соответствии с [17] для ХМК с привитыми октадецильными группами составляет 3 мкмоль/м^2 , для примененного в [23] кремнезема с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$ плотнейшему покрытию соответствует содержание органического вещества примерно 20 %. Более высокое содержание указывает на образование полимерного слоя. Анализ нижней трети табл. 4.7 показывает, что образование полимерного слоя начинается лишь при содержании воды более 2 %. Увеличение содержания воды в пределах 2 % способствует увеличению плотности прививки не только для трихлорсиланов, но и для моноклорсилана. Авторы связывают это с большей реакционной способностью $\text{HOSiMe}_2(\text{CH}_2)_7\text{Me}$ в сравнении с соответствующим хлорсиланом, для которого требуется присутствие пиридина в реакционной смеси.

Таблица 4.7

Влияние содержания воды в реакционной смеси на характеристики ХМК при модифицировании алкилхлорсиланами [23]

Модификатор	% воды	% прививки*
$\text{Cl}_3\text{SiC}_8\text{H}_{17}$	0	11,6
	1,5	15,5
	3,0	18,5
$\text{ClMe}_2\text{SiC}_8\text{H}_{17}$	0	12
	1,5	15
	3,0	15,6
	7,0	18,5
$\text{Cl}_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$	0	10,5
	0,2	11,0
	0,5	12,0
	1,0	13,9
	1,5	16,0
	2,0	17,0
	5,0	25,6
	10,0	30,0

* Определен по потере массы при прокаливании от 200 до 900°C .

На наш взгляд, эти данные все же требуют дополнительной проверки и воспроизведения, поскольку данные для моноклорсилана свидетельствуют о том, что была получена поверхностная концентрация, значительно превышающая расчетную теоретическую даже для триметилхлорсилана. Ошибка, по-видимому, связана с неправильным определением удельной поверхности.

Таким образом, влияние воды на процесс модифицирования кремнезёмов хлорсиланами до конца еще не изучено. Не исключено, что существует оптимальная концентрация воды, обеспечивающая максимальную скорость прививки хлорсиланов. Экспериментальное определение этой концентрации позволило бы снизить требования к осушке реагентов, применяемых при модифицировании.

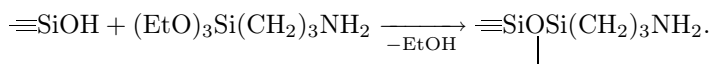
Суммируя приведенные выше данные об условиях модифицирования кремнезёмов хлорсиланами, можно сформулировать условия оптимального модифицирования, обеспечивающего высокие плотности прививки:

- исходный кремнезем должен быть полностью гидроксiliрован (кипчение в воде, 24 ч);
- физически адсорбированную воду необходимо полностью удалить с поверхности носителя (1,3 Па, 200 °С, 6–8 ч);
- применяемые растворители должны быть абсолютированы и заготовлены в количестве, достаточном для образования легко перемешиваемой суспензии с носителем;
- хлорсилан необходимо брать в 3–4-кратном избытке по отношению к количеству силанольных групп (8 мкмоль/м²);
- органическое основание, употребляемое для связывания хлороводорода должно быть абсолютировано, количество его должно быть не менее стехиометрического;
- модифицирование следует проводить при слабом перемешивании и температуре не менее 95 °С, но на 5–10 °С ниже температуры кипения растворителя, в течение не менее 8 ч;
- полученный ХМК необходимо тщательно очистить экстракцией абсолютированными неполярными, а затем и полярными растворителями, включая водно-органические смеси, и высушить.

При необходимости проведения дополнительной силанизации можно воспользоваться приведенными рекомендациями, несколько увеличив избыток триметилхлорсилана и понизив температуру на 5–10 °С ниже температуры кипения приготовленной смеси.

Использование хлорсиланов в качестве модификаторов поверхности кремнезема позволяет получить ХМК с разнообразными функциональными группами. По сравнению с другими якорными группировками хлорсиланы обеспечивают наибольшую степень покрытия, однако число функциональных групп, совместимых в одной молекуле с хлорсилановой группировкой ограничено и, кроме того, в ряде случаев выделяющийся хлороводород может отрицательно влиять на свойства прививаемых соединений. Поэтому широкое распространение приобрели модификаторы с алкокси- и ацетоксисилановыми якорными группировками.

Условия прививки алкоксисиланов рассмотрим на примере одного из наиболее распространенных модификаторов — γ -аминопропилтриэтоксисилана (торговое название АГМ-9). Его прививка протекает в соответствии со схемой:



Продукт реакции — аминированный кремнезем — широко используется как сорбент, наполнитель, носитель для иммобилизации ферментов и катализаторов, а также как полупродукт для дальнейшего модифицирования.

Для прививки АГМ-9 в качестве растворителей используют не только неполярные соединения, но и спирты, водно-органические смеси и даже воду. В случае алкоксисиланов поликонденсация модификаторов происходит значительно медленнее и не во всем интервале pH раствора. Это позволяет во многих случаях получать из водных растворов покрытия, близкие к мономолекулярным, а не полимерным.

Наиболее распространенная методика прививки γ -аминопропилтриэтоксисилана заключается в нагревании его толуольного раствора с носителем при 100 °С в течение 36 ч. Методика обеспечивает высокие поверхностные покрытия, однако длительность модифицирования заставляет искать новые методы.

Интересна в этом отношении работа Ю. С. Никитина и сотр. [24], в которой сравниваются методы прививки в спирте, толуоле и воде. Авторы установили, что емкость и гидролитическая стабильность аминопропильных ХМК, полученных в воде, превосходит эти показатели для образцов, модифицированных в органических растворителях. Другим преимуществом модифицирования в воде является значительное сокращение времени процесса — 30 мин. Полученный продукт не нуждается в экстракции органическими растворителями, его достаточно промыть водой. Авторы установили, что оптимальное значение pH модифицирующего раствора равно 10,2, и именно такую щелочность обеспечивает 5 %-й раствор модификатора.

В процессе модифицирования в воде на поверхности носителя все же происходит поликонденсация, что, по-видимому, и способствует увеличению гидролитической стабильности. Сильное увеличение скорости модифицирования в водных растворах свидетельствует о высокой реакционной способности силанольных групп модификатора.

Синтез ХМК с эпоксигруппами также можно осуществить в воде, но в этом случае прививку проводят при pH = 5–6, чтобы сохранить эпоксикл для дальнейших превращений.

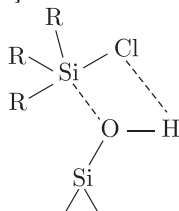
4.1.3. Механизм модифицирования поверхности кремнезема. Одним из важных вопросов в химии поверхности является вопрос о том, по какому механизму происходит реакция модифицирования. Нужно отметить, что подробно механизмы модифицирования были исследованы только для кремнезема. Это, по-видимому, связано с тем, что именно кремнезем чаще других носителей выступает в качестве матрицы для дальнейшего модифицирования. Однако химия поверхности большинства оксидных минеральных носителей — это, в первую очередь, химия гидроксильных групп. Поэтому химия поверхности кремнезема в первом приближении похожа на химию поверхности других минеральных носителей, и можно ожидать, что механизмы модифицирования оксидных носителей будут во многом сходны с механизмами модифицирования кремнезема.

Метод модифицирования кремнезёмов кремнийорганическими соединениями является основным в синтезе ХМК, он хорошо изучен и позволяет получать разнообразные ХМК с требуемыми свойствами (например, высокой гидролитической и термической стабильностью).

Механизм реакции модифицирования представляет собой обычную реакцию нуклеофильного замещения уходящей группы при якорном атоме силанольной группой поверхности. Однако при изучении модифицирования носителей удобнее рассматривать в качестве «основы» реакции именно носитель, а не модификатор. В этом случае реакция модифицирования должна быть рассмотрена как электрофильное замещение протона силанольной группы якорным атомом модификатора. Естественно, никакой разницы в сущности реакции в этих двух случаях нет. Вопрос здесь только в том, что считать «основным» веществом реакции, то есть веществом, *по отношению к которому реакция происходит*, — модификатор или носитель. Большинство исследователей в области химии поверхности за «основу» берет именно носитель. Например, такой терминологии придерживаются авторы монографии [25]. Вопросы, посвященные механизмам модифицирования поверхности, в этой монографии освещены весьма подробно.

Результатом реакции прививки может быть как сохранение, так и обращение конфигурации прививаемой молекулы. В органической химии кремния эта реакция происходит по механизму (по отношению к кремнийорганическому соединению)

S_N2 [26] с тыловой атакой и обращением конфигурации при атоме кремния. Однако реакции в поверхностном слое твердых тел имеют в большинстве случаев серьезные стереохимические ограничения, заключающиеся в том, что подход с тыла исключен, и возможна лишь «фланговая» атака. Поэтому на стадиях, определяющих скорость реакции, становится особенно благоприятным образование циклических промежуточных комплексов [25, 27]:



Значительное влияние на легкость протекания таких реакций оказывает нуклеофильное содействие уходящей группе, а именно выведение продукта реакции из промежуточного комплекса. В большинстве случаев для этой цели используют различные амины. Способствовать этому может также растворитель или побочный продукт реакции модифицирования (например, аммиак при использовании гексаметилдисилазана или диметиламин при использовании диметиламиносиланов).

Реакционная способность хлорсиланов падает в ряду $SiCl_4 > RSiCl_3 > R_2SiCl_2 > R_3SiCl$. Это вполне естественно, так как при замене атомов хлора менее электроотрицательными алкильными радикалами падает электроотрицательность якорного атома кремния и соответственно уменьшается активность последнего в реакции электрофильного замещения протона силанольной группы. Кроме того, в этом же ряду растут стерические препятствия.

Пространственные эффекты играют существенную роль при замещении у атома кремния. В табл. 4.8 показано, как изменяются относительные скорости реакции некоторых алкилсиланов с гидроксид-ионом (в качестве уходящей группы выступает остаток фенилацетилена) [28]:

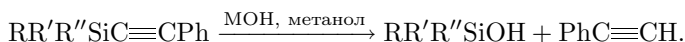


Таблица 4.8

Изменение относительной скорости реакции некоторых алкилсиланов с гидроксид-ионом

Заместители при атоме кремния $RR'R''$	Относительная скорость реакции $k_{отн}$
Me_3	277
$EtMe_2$	49
Et_2Me	7,4
Et_3	1
$i-Pr_3$	0,00074

Полученные эффекты явно не могут быть связаны только с электронным влиянием заместителей. По-видимому, подобного же (хотя, возможно, и не в деталях)

изменения активности модификатора следует ожидать и при прививке таких соединений на поверхность.

Интересно также отметить, что три-*трет*-бутилхлорсилан не только трудно синтезировать, но он также исключительно медленно гидролизует. Для получения три-*трет*-бутилсиланола необходимо кипятить этот силан с твердым гидроксидом калия в этаноле в течение двух дней [29].

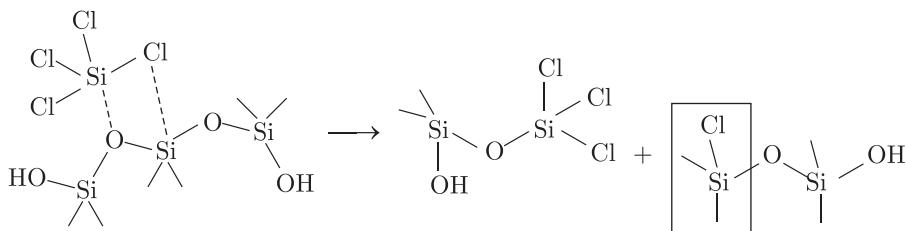
Кроме того, циклические галогенсиланы обычно реакционноспособнее соответствующих ациклических галогенсиланов (например, если кремний входит в четырехчленный цикл, скорость реакции может быть больше в 10^4 – 10^5 раз, если в пятичленный — в 10 раз). Мостиковые силаны, содержащие уходящую группу в голове моста, в отличие от их углеродных аналогов, не инертны в реакциях замещения; их реакционная способность мало отличается от последней для нециклических силанов [26]. Однако реакционная способность таких соединений по отношению к поверхности носителей, по-видимому, пока не исследована.

При рассмотрении реакций модифицирования кремнезёмов следует также учитывать, что фиксированность реакционных центров на поверхности обуславливает изменение их реакционной способности по мере увеличения степени протекания реакции. Это связано как со стерическими препятствиями, так и с изменением электронной плотности у атома кислорода под воздействием уже привитых групп. Модифицирование пористых носителей осложняется также уменьшением диаметров пор в процессе прививки, что может сказываться на скорости и полноте протекания реакции (см., напр., [29]).

4.1.4. Стехиометрия взаимодействия модификаторов с поверхностью кремнезёма. Взаимодействие соединений типа $R_n\text{Э}X_m$ (R — как правило, углеводородный радикал, X — уходящая группа, например, Hal , OAlk и др.) с поверхностью кремнезёма изучено наиболее хорошо в том случае, если Э — это кремний. При $m > 1$ молекула прививающегося соединения может провзаимодействовать с поверхностью f группами, где $1 \leq f \leq m$. Очевидно, что для кремнийорганических соединений f не может быть больше трех.

Следует отметить, что предсказать заранее величину f можно только в одном случае — при использовании модификатора, содержащего при якорном атоме одну уходящую группу. В этом случае f заведомо будет равен единице. Если же якорный атом связан с более чем одной уходящей группой, то значение f заранее предсказать, как правило, невозможно, поскольку эта величина зависит от множества параметров, в том числе от наличия следов воды на поверхности носителя и истории подготовки последнего. Поэтому фактор f приходится определять в каждом конкретном случае после синтеза модифицированного носителя.

В подавляющем числе работ отрицается возможность прививки кремнийорганических соединений с $f = 3$. Например, в работе [30] авторы, определяя содержание хлора в образцах модифицированного кремнезёма, нашли, что при адсорбции SiCl_4 и CH_3SiCl_3 из газовой фазы на поверхность кремнезёма в этих молекулах замещается не более двух атомов хлора, то есть $f = 2$. Более того, если поверхность кремнезёма не была предварительно гидроксильирована, то в молекулах этих хлорсиланов замещается только один атом хлора ($f = 1$). Продуктов взаимодействия с $f = 3$ и тем более с $f = 4$ (для SiCl_4) обнаружено не было. Правда, в некоторых случаях тетрахлорид кремния может реагировать с поверхностью кремнезёма следующим образом [25]:



Выделенный фрагмент поверхности формально можно рассматривать как продукт взаимодействия тетрахлорида кремния с поверхностью кремнезема, где $f = 3$. Однако вряд ли это правильно, поскольку рассмотрение величины фактора f производится только по отношению к якорному атому модификатора. В то же время атом кремния в рассматриваемом фрагменте не принадлежал к молекуле модификатора, поэтому рассматривать фактор f для него бессмысленно (не вызывает сомнений, что в объеме кремнезема могут существовать атомы кремния, связанные с соседними атомами и тремя, и четырьмя силоксановыми связями).

В работе [31] методом двумерного твердотельного ЯМР- ^{29}Si было показано, что метилтриэтоксисилан в условиях реакции поликонденсации может образовывать соединения, в которых атом кремния связан с другими атомами кремния тремя силоксановыми мостиками. Однако поликонденсация — это принципиально другой метод получения модифицированного кремнезема. Здесь нельзя провести четкую границу между атомами кремния, принадлежащими носителю и модификатору, поскольку сам носитель образуется из модификатора. В этом случае вряд ли вообще стоит рассматривать такую величину, как фактор f .

Авторы работ [32–34] изучали поверхность кремнезема, модифицированного силанами RSiCl_3 , с помощью твердотельного ЯМР на ядрах ^{29}Si и нашли, что фактор $f \leq 2$. Конечно, в присутствии следов воды на поверхности (а они есть практически всегда) привитый слой может быть полимерным. В этом случае некоторые атомы кремния из молекулы модификатора будут связаны тремя силоксановыми мостиками, но тем не менее больше двух связей с поверхностью исходного кремнезема не образуется ($f \leq 2$). Авторы этих работ нашли также, что чем выше температура просушки кремнезема (что ведет к увеличению расстояния между силанольными группами), тем ближе значение фактора f к единице.

Авторы работы [35] сообщают о невозможности образования на поверхности кремнезема привитых соединений с $f = 3$. Это подтверждается и в обзоре [36], и в классической монографии, посвященной свойствам кремнезема — носителя [7]. Есть, правда, отдельные работы, авторы которых утверждают, что на поверхности все же существуют структуры с $f = 3$ [37] (метод исследования — твердотельный ЯМР), однако имеющиеся сигналы могут быть отнесены к атомам кремния, связанным в полимерную сетку на поверхности (возможности образования такой сетки не отрицает ни один исследователь). По-видимому, все же следует сделать вывод о том, что сколь-нибудь значительной концентрации привитых групп с $f = 3$ на поверхности кремнезема не наблюдается. В любом случае исследование подобных систем является чрезвычайно сложной задачей из-за возможных неоднозначностей в интерпретации получаемых экспериментальных данных.

В литературе также описаны исследования взаимодействия поверхности кремнезема с тетрахлоридом титана. Например, в [38] утверждается, что на поверхности кремнезема все же возможна трехточечная прививка TiCl_4 . Однако, на наш взгляд,

доказательства этого недостаточны. Кроме того, авторами работы [39], предпринявшими аналогичное исследование, эти результаты подтверждены не были. Правда, авторы последней работы утверждают, что на поверхности присутствуют почти исключительно привитые соединения с $f = 2$.

В работе [40] показано, что при взаимодействии тетрахлорида титана с поверхностью кремнезема при определенных условиях в молекуле TiCl_4 могут замещаться три атома хлора ($f = 3$). Это наблюдается только для хорошо гидроксильированного кремнезема. Более жесткие условия подготовки кремнезема ведут к уменьшению фактора f до единицы (см., напр., [41–43]). Однако доказательства того, что действительно произошла прививка с $f = 3$, на наш взгляд, не слишком убедительны, и факт замещения трех атомов хлора в TiCl_4 только силанольными группами поверхности (а, например, не следами сорбированной воды) вызывает большие сомнения.

Стехиометрия взаимодействия соединений бора с поверхностью кремнезема исследована в работах [44] (диборан), [45, 46] (галогениды), [47, 48] (алкоксиды), [49, 50] (борорганические соединения). Во всех этих работах отмечается, что для бора, в зависимости от условий прививки, могут образовываться поверхностные соединения с $f = 1$, а также с $f = 2$. В литературе не описаны продукты взаимодействия соединений бора с поверхностью кремнезема, для которых $f = 3$. Это, на наш взгляд, закономерно, так как, с одной стороны, длина связи В—О меньше длины кремний-кислородной связи, а, с другой стороны, для бора характерно тригональное расположение окружающих атомов. В этом случае структуры с $f = 3$ вряд ли могут образовываться из-за значительного углового напряжения.

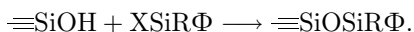
Исследованию количества связей, образуемых якорной группировкой с поверхностью кремнезема, для оловосодержащих якорей посвящены работы [51, 52]. В работе [52] исследовали продукты, образующиеся при реакции тетрабутилолова с кремнеземом при разных температурах. Авторы утверждают, что при повышении температуры фактор f возрастает от 1 до 3 и даже до 4 (при этом, естественно, происходит полное дезалкилирование модификатора). Однако серьезных доказательств образования соединений с $f = 4$ на поверхности кремнезема в статье не дается (образование подобных структур на поверхности кремнезема для олова с характерной для него тетраэдрической геометрией окружения представляется совершенно невероятным). Сами авторы, кроме того, предполагают, что атомы олова после полного дезалкилирования диффундируют в объем кремнезема. Подобные атомы, конечно, могут быть соединены связями Sn—O—Si с четырьмя атомами кремния, однако в этом случае рассмотрение фактора f теряет смысл. Кроме того, авторами зафиксированы структуры на поверхности, содержащие двухвалентное олово и имеющие значения фактора $f = 1$ и $f = 2$ (в последнем случае олово полностью дезалкилировано).

Авторы [52] исследовали взаимодействие кремнезема с алкилхлорстанными общей формулы $\text{R}_n\text{SnCl}_{4-n}$ (где $1 \leq n \leq 3$). В работе было показано, что жесткость закрепления атомов олова на поверхности значительно возрастает с увеличением n от 1 до 2 и от 2 до 3. Авторы связывают это явление с возрастанием фактора f .

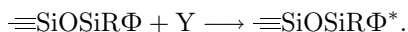
Таким образом, образование на поверхности кремнезема привитых структур с $f = 3$ для оловосодержащих якорных группировок, возможно, имеет место. Это может быть связано с большей длиной связи Sn—O по сравнению с Si—O . Однако следует отметить, что прямых доказательств образования таких структур в упомянутых статьях не дано. Сомневаться же в образовании привитых структур с $f = 2$ и $f = 1$ для двух- и четырехвалентного олова, по-видимому, не приходится.

4.1.5. Метод поверхностной сборки. Несмотря на ряд неоспоримых преимуществ метода иммобилизации, лишь ограниченное число классов соединений может быть привито в одну стадию. Прежде всего это связано с невозможностью прививки соединений, функциональные группы которых несовместимы в одной молекуле с якорными или сами обладают якорными свойствами (COOH, OH, SO₃H и др.). Кроме того, ряд соединений сложнее синтезировать в гомогенной среде, чем на поверхности, а для некоторых сложно подобрать растворитель, из которого можно осуществить модифицирование кремнезема.

В таких случаях применяют метод поверхностной сборки, сущность которого состоит в том, что на первой стадии иммобилизуют относительно простое соединение, содержащее реакционноспособный фрагмент Φ, не реагирующий с поверхностью кремнезема:

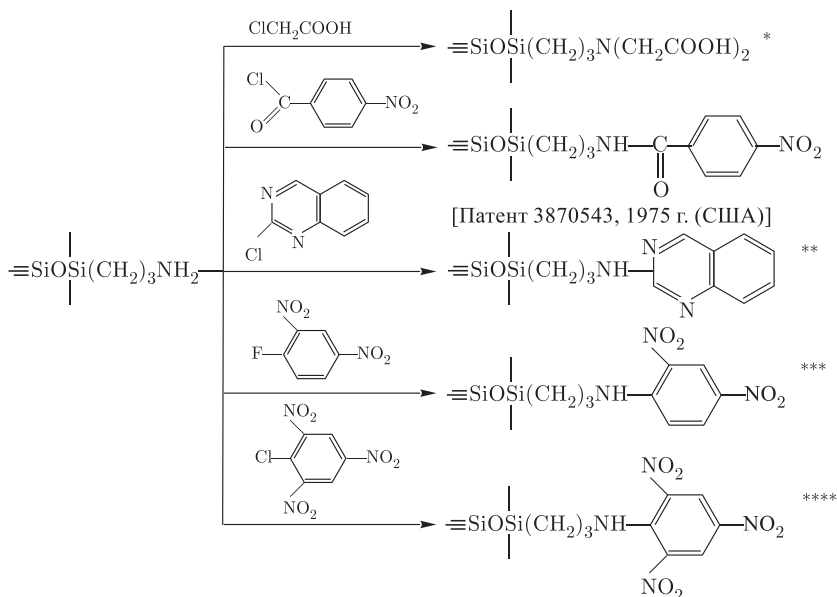


В последующих стадиях синтеза этот фрагмент преобразуют в требуемом направлении:



В качестве активных ХМК в методе поверхностной сборки наиболее часто используются кремнеземы с привитыми аминопропильными, галогенметильными и эпoxисигруппами.

ХМК с аминопропильными группами легко вступают во взаимодействие с галогенсодержащими соединениями различного строения. Таким путем был получен ряд сорбентов для органического и неорганического анализа, включая ХМК, способные образовывать комплексы с переносом заряда:



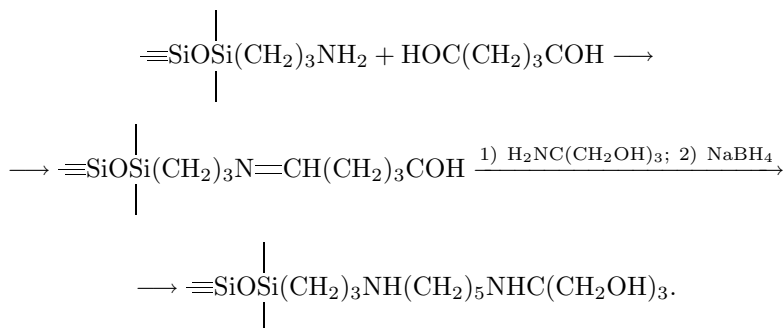
* Подробнее см. в [53, 54].

** См. в [55].

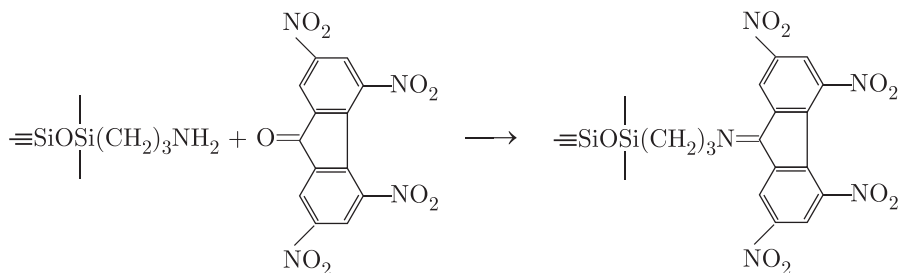
*** См. в [56].

**** См. в [57].

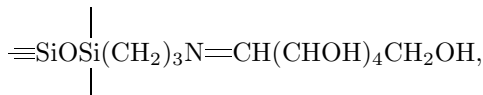
Разнообразны также реакции карбонильных соединений с аминопропильными группами ХМК. Широко используется метод иммобилизации ферментов через глутаровый альдегид, разработанный ранее для полимерных носителей. Таким способом удалось приготовить эффективный сорбент для разделения сахаров (иммобилизация коновалина А) [58], а прививкой через глутаровый альдегид трис(оксиметил)аминометана был получен эффективный сорбент для гелехроматографии вирусов [А. с. 671385, 1979 г. (СССР)]:



Кетоны, как и альдегиды, легко образуют с аминопропильными группами основания Шиффа, которые могут быть восстановлены в соответствующие амины боргидридом натрия. Таким способом был получен содержащий привитые группы тетранитрофлуорена сорбент, селективный в разделении полиядерных ароматических соединений [59]:

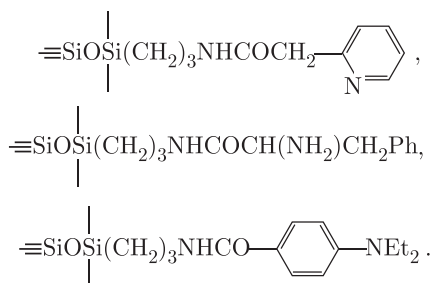


Интересно, что и глюкоза способна реагировать с привитыми к кремнезему аминопропильными группами, несмотря на то, что количество свободного альдегида, присутствующего в ее растворе, весьма мало. Реакция приводит к сорбенту

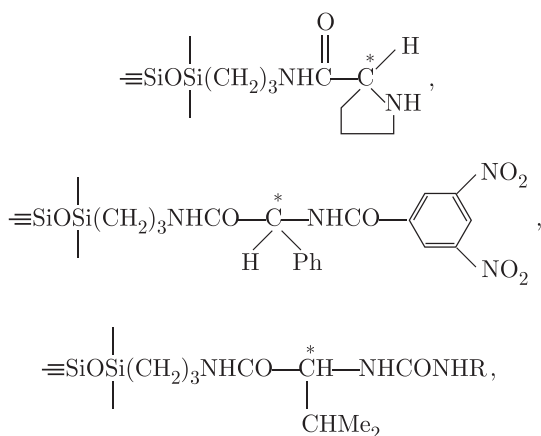


перспективному для разделения и очистки вирусных суспензий и белков.

Взаимодействие аминопропильных групп с карбоксилсодержащими соединениями может быть осуществлено как из органических растворителей с использованием *n*-нитрофениловых эфиров, так и из воды с помощью карбодиимидного метода [60]. Этими способами были получены сорбенты, эффективные в разделении олигонуклеотидов:

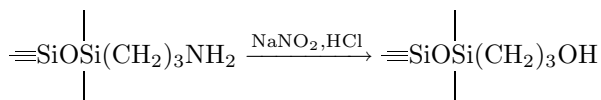


Применение в описанных методах оптически активных аминокислот и их производных позволяет синтезировать сорбенты для разделения энантиомеров:

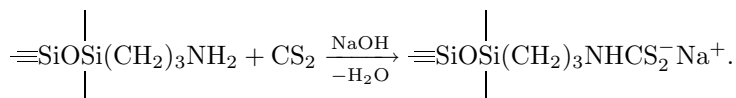


где R = *изо*-Pr, *трет*-Bu, Ph.

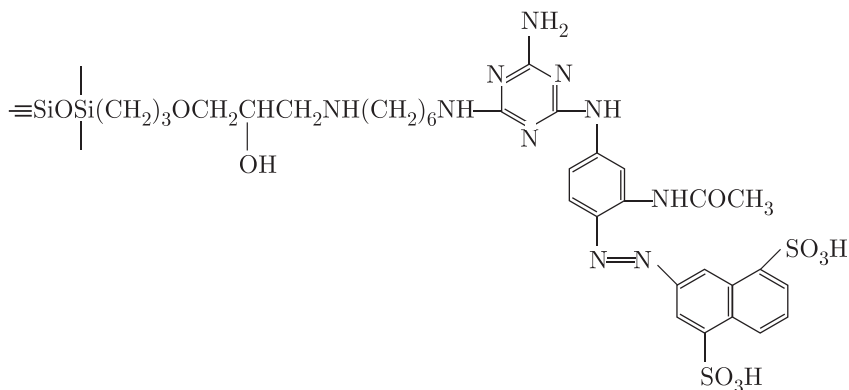
В последнем случае в зависимости от радикала получены следующие емкости сорбентов: *изо*-Pr — 0,79, *трет*-Bu — 0,57, Ph — 0,61 ммоль/г. Среди других реакций аминопропилкремнеземов следует отметить возможность превращения аминогрупп в спиртовые под действием HNO_2 :



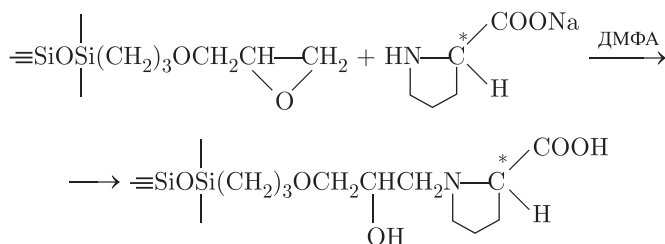
и получение селективного сорбента на ионы переходных металлов при обработке сероуглеродом:



Рассмотренные реакции поверхностной сборки с участием кремнезема, модифицированного аминопропильными группами, показывают, что в основном они

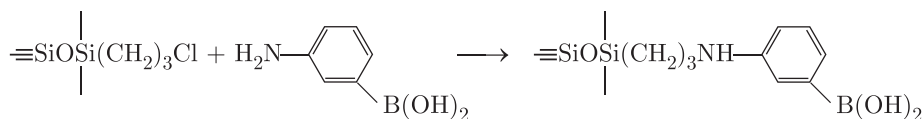


Эпоксикремнеземы оказались удобными матрицами для прививки оптически активных гликопротеинов, дающих сорбенты для разделения оптических изомеров сахаров, а также для связывания хиральных аминокислот в синтезе сорбентов для лигандообменной хроматографии рацематов аминокислот [64]:



Модификаторы, содержащие эпокси- и первичные аминогруппы, не могут сосуществовать в одной молекуле с хлорсилильными якорными фрагментами, а модификаторы с алкоксисилильными группами, как указывалось выше, не обеспечивают во многих случаях достаточно высокой плотности прививки. В результате значительное количество силанольных групп кремнезема оказывается доступными. Последнее зачастую отрицательно сказывается на свойствах ХМК и затрудняет предсказание их адсорбционной и каталитической активности. Метод дополнительной обработки малыми силилирующими молекулами осложняется высокой реакционной способностью amino- и эпоксигрупп, а также полученных из них ХМК.

Этих недостатков в значительной мере лишены кремнеземы с активными галогенметильными группами, которые совместимы с хлорсилильными якорными группировками и могут быть подвергнуты дополнительной силанизации. Часто используют ХМК с привитыми хлорпропильными группами, позволяющими осуществить прививку разнообразных аминов [53, 54], аминокислот [53, 65], ацетилацетона [[53, 54] и фенолборной кислоты, аффинной к ряду сахаров [66].



Однако низкие выходы реакций на поверхности не позволили достичь монофункционального покрова кремнеземов. Отмеченное авторами снижение содержания углерода при синтезе ХМК с карбоксильными и спиртовыми группами свидетельствует о разрушении привитого слоя, т.е. к выбору реакций на поверхности следует подходить с осторожностью.

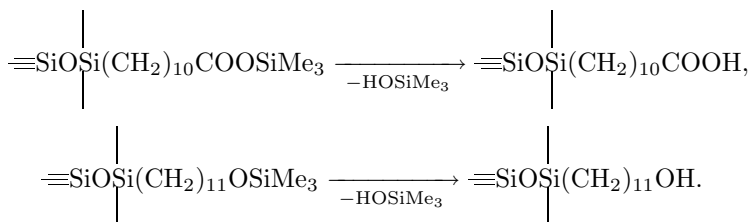
Если необходимая функциональная группа совместима в молекуле с якорной группировкой, ее безусловно целесообразней вводить в состав ХМК методом иммобилизации (как в случае нитрильной и сложноэфирной групп) и до минимума сократить число стадий на поверхности.

Весьма продуктивной оказалась идея использования ундециленовой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ для синтеза разнообразных модификаторов. Наличие двойной связи в концевом положении позволяет реакцией гидросилилирования легко вводить якорные группировки, а карбоксильная группа дает возможность получать широкий спектр модификаторов, отличающихся полярностью. Удаленность функциональных групп от кремнеземной поверхности на 10–11 метиленовых звеньев способствует лучшему экранированию силанольных групп и связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$, разрушающихся в первую очередь при проведении реакций на поверхности. Кроме того, кислота является доступным соединением, так как производится промышленностью из касторового масла.

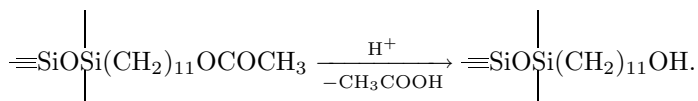
На основе ундециленовой кислоты синтезированы модификаторы, позволившие изучить влияние длины цепи на эффективность иммобилизации ферментов, и разнообразные сорбенты для хроматографии [20, 71, 72, А. с. 846546, 1979 г. (СССР)]:



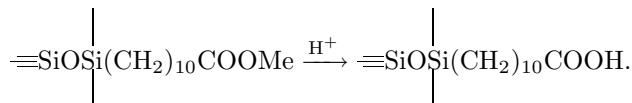
Эффективным способом получения ХМК с карбоксильными [71] и спиртовыми [20, 72] функциональными группами, несовместимыми в молекуле с якорными группировками, является их предварительная защита триметилсилильными радикалами. Последующее снятие защиты происходит в мягких условиях (водно-органические среды), что обеспечивает сохранение привитого слоя и однородность поверхности:



ХМК, содержащие высокие поверхностные концентрации спиртовых и карбоксильных групп, можно получить и в условиях кислотного гидролиза соответствующих сложных эфиров [20]:



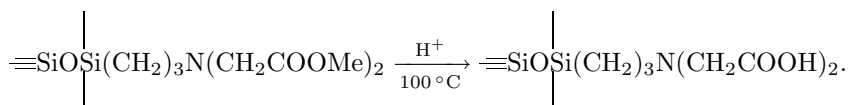
Контроль с помощью ИК-спектроскопии и элементный анализ получающегося продукта свидетельствуют о близком к количественному выходу реакции за 3 ч при использовании 50 %-ной серной кислоты. В аналогичных условиях получают карбоксилсодержащие ХМК:



По данным титрования и элементного анализа реакция проходит на 80 % при сохранении привитого слоя.

Приведенные примеры иллюстрируют кинетическую устойчивость ХМК, поскольку считается, что система связей Si—O—Si—C устойчива лишь в интервале pH от 1 до 8,5. Такая устойчивость, по-видимому, обусловлена эффективным экранированием связи с поверхностью плотным слоем длинноцепочечных углеводородных радикалов.

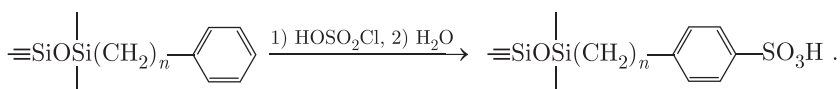
Следует, однако, отметить, что в сильноокислых средах ХМК и с короткими углеводородными ножками проявляют в течение продолжительного времени высокую стабильность. Так, в [73] гидролиз метилового эфира иминодиуксусной кислоты проводили в 1 М соляной кислоте при 100 °С в течение 60 ч:



При этом концентрация привитых групп на поверхности составила 0,8 мкмоль/м² или 66 % от исходной.

В кислых водно-органических растворах устойчивость привитого слоя снижается, вероятно, вследствие более легкого проникновения протона сквозь хорошо смачиваемые углеводородные цепи модификаторов [70].

В органических безводных средах, содержащих высокие концентрации кислых сульфатирующих агентов, удается получать сильноокислотные катионообменники с достаточно высокой плотностью прививки:



В табл. 4.9 представлены характеристики сульфокатионитов в зависимости от строения модификатора, типа кремнезема и условий модифицирования. Прививку кремнийорганического модификатора общей формулы Cl₃Si(CH₂)_nPh (*n* = 0 ÷ 2) проводили либо из абсолютированного растворителя («щ» — щеточная структура), либо методом поликонденсации модификатора на поверхности. В последнем случае плотность прививки определяется количеством введенного в реакцию модификатора. В качестве кремнезёмов использовали силохром С-120 (*S*_{уд} = 120 м²/г, *d*_н = 4,5 нм), С-3 (250 м²/г), КСК-2 (340 м²/г), силасорб Si-600 (527 м²/г), МСА-1 (30 м²/г), МСА-2500 (13 м²/г).

Из представленных в табл. 4.9 данных видно, что изменение удельной поверхности от 13 до 500 м²/г и соответственно уменьшение средних диаметров пор от 250 до 7 нм практически не влияет на поверхностную концентрацию сульфогрупп для ХМК щеточной структуры. Доступность фенильных групп в этом случае определяет большую степень их конверсии (около 70 %), тогда как в случае полимерного привитого слоя конверсия не превышает 30 %. Однако емкость в последнем случае заметно выше. При сульфировании в органических растворителях устойчивость привитого слоя определяется прочностью связи Si—C, а не поверхностной Si—O—Si, поэтому более предпочтительно использовать модификаторы, в которых кремний связан с алифатическим атомом углерода. Связь Si—C_{Ar} менее прочна, и при сульфировании ХМК с привитым монослоем фенилхлорсилана значительная часть привитого модификатора разрушается. Полимерный привитый слой достаточно устойчив к сульфированию, даже если он приготовлен на основе

Таблица 4.9

Влияние строения модификатора, типа кремнезема и условий модифицирования на характеристики сульфокатионитов [74]

№ п/п	Марка кремнезема	Модификатор Cl ₃ Si(CH ₂) _n Ph		Емкость сульфокатионита, ммоль/г	Поверхностная концентрация, групп/нм ²
		<i>n</i>	групп/нм ²		
1	C-120	0	4*	0,12	0,6
2	C-120	0	4	0,16	0,9
3	C-120	1	4*	0,20	1,1
4	C-120	1	4	0,24	1,3
5	C-120	0	8	0,37	2,2
6	C-120	0	16	0,71	5,0
7	C-120	2	4*	0,17	0,95
8	C-120	2	4	0,18	1,0
9	C-3	1	4	0,52	1,5
10	C-3	1	щ	0,52	1,5
11	KCK-2	1	4	0,69	1,4
12	KCK-2	1	щ	0,73	1,45
13	Si-600	1	щ	0,98	1,35
14	MCA-1	1	12	0,15	4,5**
15	MCA-1	1	щ	0,07	1,4
16	MCA-1	1	щ(с)	0,06	1,2
17	MCA-2500	1	щ	0,03	1,4
18	MCA-2500	1***	щ	0,03	1,4

* В качестве растворителя при сульфировании использовали тетрахлорид углерода, в остальных случаях — хлороформ.

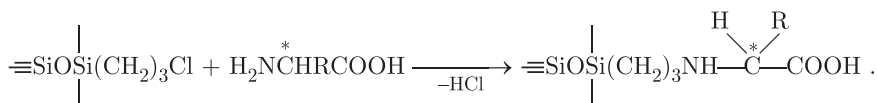
** Партия MCA-1 с $S_{уд} = 20$ м²/г.

*** Модификатор ClMe₂SiCH₂Ph.

(с) — перед сульфированием ХМК подвергнут силанизации триметилхлорсиланом.

фенилтрихлорсилана. Дополнительная обработка триметилхлорсиланом на промежуточной стадии, так же как и использование модификатора с диметилхлорсилильной якорной группировкой, не сказывается заметно на характеристиках сульфокатионитов (см. табл. 4.9). В качестве сульфорирующего агента оптимально использовать хлорсульфоновую кислоту. В хлороформе сульфирование заканчивается через 5–7 ч.

Несколько сложнее провести реакцию в поверхностном слое ХМК в щелочной среде, где стабильность кремнезема низка уже при $\text{pH} > 8,5$. В [75] была поставлена задача разработки метода прививки оптически активных аминокислот по хлорметильным поверхностным группам:



Реакцию алкилирования аминокислот алкилгалогенидами проводят обычно в водных растворах в сильнощелочной среде, для того чтобы исключить протонирование аминогруппы. Однако при высоких pH привитый органический слой смывается с поверхности кремнезема с образованием соответствующего кремний-органического соединения.

Понятно, что ХМК с высокой поверхностной концентрацией аминокислотных групп может быть получен лишь в том случае, когда скорость этого процесса ниже скорости прививки аминокислоты. С этой целью были изучены кинетические характеристики процесса прививки к кремнезему аминокислот в зависимости

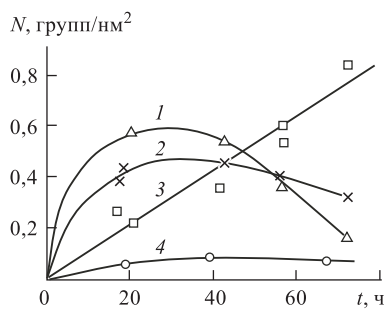


Рис. 4.2. Зависимость плотности прививки *L*-аспарагиновой кислоты от времени реакции и коэффициента $K = [\text{K}_2\text{CO}_3] : [\text{аминокислота}]$ (растворитель вода : диоксид 1 : 6); 1 — $K = 7,2$; 2 — 5,0; 3 — 2,2; 4 — 0

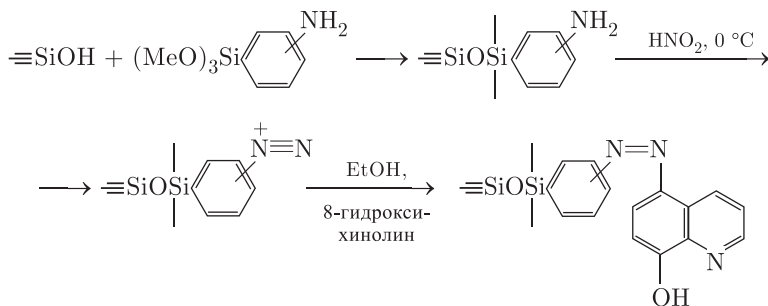
от условного коэффициента K , численно равного отношению количества молей введенного в реакцию карбоната калия к количеству молей аминокислоты, взятой в нейтральной форме.

Из рис. 4.2. видно, что в начальный момент времени скорость реакции прямо пропорционально зависит от мольного соотношения $[\text{K}_2\text{CO}_3] : [\text{аминокислота}]$. Так, скорость при $K = 7,2$ максимальна и очень мала при $K = 0$. Однако, если при $K > 2,5$ кривые имеют максимум или выходят на плато при невысоких концентрациях привитой аминокислоты, то при $K = 2,2$ поверхностная концентрация равномерно возрастает во времени, достигая наивысших значений. Это позволяет сделать вывод о том, что в течение определенного промежутка времени система связей обладает достаточной стабильностью при высоких pH , необходимых для прививки аминокислот.

Перспективным способом прививки разнообразных соединений, в частности, аналитических реагентов сложного строения, представляется метод азосочетания, позволивший привить 8-гидроксихинолин, фенантролин, *o*- $\text{HOC}_6\text{H}_4(\text{CO})\text{NHOH}$ и некоторые другие соединения [76].

В связи с многостадийностью процесса не удавалось достичь высоких емкостей ХМК. Проблему удалось решить после синтеза модификатора, обеспечивающего

гетерогенизацию соединения с первичной ароматической аминогруппой в одну стадию:



Получающиеся сорбенты с 8-гидроксихинолином в 1,5–2 раза превосходят по емкости сорбенты, синтезированные ранее.

В большинстве случаев целью модифицирования является получение ХМК с одной определенной функциональной группой в поверхностном слое. Однако иногда требуется наличие в составе привитого слоя не менее двух видов функциональных групп с разным соотношением. Такие ХМК с привитыми ионообменными группами, «разбавленные» алкильными радикалами различной длины, оказались селективными в хроматографическом разделении соединений, отличающихся как зарядом, так и гидрофобностью — нуклеотидов, нуклеозидов и др. и получили название «мультифазы» [67].

Для достижения различного соотношения неполярных и ионообменных групп изменяют состав смеси модификаторов перед нанесением. Казалось бы, использование одинаковых якорных группировок у модификаторов должно обеспечивать сохранение исходного соотношения реагентов при прививке (например, октилдиметилхлорсилан и γ -хлорпропилдиметилхлорсилан). Однако различие в реакционной способности прививаемых соединений не позволяет заранее предсказать состав привитого слоя.

Пример, иллюстрирующий решающее влияние соотношения привитых групп в поверхностном слое на свойства сорбента, например на его селективность и емкость, можно найти в [77]. Ундециламид валина, привитый к поверхности через диметилхлорсилильную якорную группировку



«разбавляли» на поверхности алкильными радикалами различной длины. Полученный сорбент в Cu^{2+} -форме использовали для разделения оптических изомеров дансильных производных аминокислот. Снижение поверхностной концентрации комплексообразующих групп приводит к увеличению селективности, что авторы [77] связывают с изменением состава поверхностных комплексов от $\text{L} : \text{Cu}^{2+} = 2 : 1$ до $\text{L} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 1$.

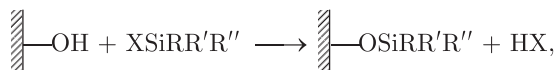
В заключение раздела, рассмотрев вкратце основные отличия реакций в поверхностном слое от гомогенных и отметив большие синтетические возможности метода поверхностной сборки, отметим недостатки этого метода.

1. Поскольку далеко не каждая реакция, протекающая в гомогенных условиях до конца, идет с высоким выходом на поверхности, при синтезе ХМК мето-

дом поверхностной сборки носитель оказывается модифицированным сразу несколькими функциональными группами. Число этих групп, как правило, возрастает пропорционально числу стадий синтеза.

2. При необходимости получения ХМК с однородными функциональными группами (а это наиболее распространенный на практике случай) приходится ограничиваться только теми реакциями, которые протекают со 100 %-ной селективностью. Столь высокая селективность в органическом синтезе является скорее исключением, чем правилом.
3. Вследствие не слишком высокой гидролитической стабильности связей, фиксирующих привитое соединение, приходится избегать поверхностных реакций, осуществляемых в жестких условиях.
4. Отсутствие прямых методов контроля за протеканием реакций на поверхности лишает экспериментатора возможности оперативно управлять синтезом ХМК.

4.1.6. Синтез активированных носителей. Поверхностно-функционализированные носители широко применяются в хроматографии, сорбции, катализе и т. д. Однако весьма часто встречается ситуация, когда необходимая функциональная группа не может быть привита непосредственной иммобилизацией на немодифицированный носитель. В таких случаях обычно пользуются методом поверхностной сборки, а предварительно модифицированный нужным образом кремнезем (или другую матрицу) называют активированным носителем. Остановимся подробнее на методах активации минеральных матриц. Для активации кремнеземных носителей используют следующую реакцию:



где X = Hal, OR, NR₂ и т. п., а R — группа, с которой производятся дальнейшие превращения.

Известен также метод [78], который основан на механическом покрытии силикагеля полимерным слоем, содержащим необходимые функциональные группы.

В качестве модифицирующего агента часто используют 3-глицидилоксипропил-триметоксисилан (ГОПТМС, (CH₃O)₃Si(CH₂)₃OCH₂Er, где Er — эпоксигруппа. Модифицирование проводят или в водной среде [79], или в безводной [80]. Этот реагент производится, коммерчески доступен и довольно дешев, а полученные привитые эпоксигруппы легко вступают в реакции с нуклеофильными агентами, содержащими NH₂-, SH-, и в некоторых случаях OH-группы [81, 82]. Кроме того, в работе [83] показаны возможные реакции с участием привитых эпоксигрупп. Например, их можно гидролизовать с получением виц-диольной группировки, которая позволяет проводить дальнейшую активацию с помощью таких реагентов, как циклические ангидриды, тозилхлорид, периодат натрия и др. [83–85]. Однако для получения высокой плотности прививки этого реагента в водной среде требуется чрезвычайно тщательное соблюдение условий реакции; отклонение от рекомендуемых параметров ведет к резкому снижению плотности прививки. В безводной же среде эпоксигруппа может претерпевать на кислых центрах поверхности (а таковые есть на оксидных носителях практически всегда) перегруппировки с образованием сложных смесей продуктов.

Авторы [86] предложили другой метод синтеза эпоксикремнезема, заключающийся в эпоксидировании винилкремнезема надуксусной кислотой. Было показано, что метод дает высокую плотность прививки эпоксигрупп, однако реакция крайне чувствительна к следам тяжелых металлов.

В работах [83, 86] предложено использование тозилосикремнезема для прививки нуклеофильных агентов. Подобный кремнезем может быть получен путем обработки привитых на поверхность спиртовых групп (полученных, например, гидролизом эпоксидных) тозилхлоридом. Плотность прививки тозилосигрупп на таком носителе достаточно высока, а сам носитель обладает высокой активностью по отношению к нуклеофильным реагентам. По-видимому, подобный способ активации более всего подходит для дальнейшей прививки низконуклеофильных агентов, таких, как, например, фенолы. Однако получение тозилокси-носителя трудоемко, не слишком хорошо воспроизводимо и требует применения токсичных реагентов. По-видимому, подобный метод активации следует применять только в специальных случаях.

В работе [86] предложен также метод получения тозилосикремнезема путем обработки эпоксидного носителя *n*-толуолсульфокислотой. Этот метод проще, чем упомянутый выше, однако плотность прививки тозилосигрупп в этом случае низка.

Нуклеофильные агенты, такие как амины или спирты, могут быть также привиты на поверхность кремнезема с закрепленными карбоксильными группами. В этом случае можно пользоваться методами, аналогичными упомянутым в [83, 85]. Подобный метод прививки аминов, видимо, перспективен, однако спирты в этом случае дают на поверхности не слишком гидролитически стабильную сложноэфирную группировку, что может затруднять использование готовых носителей в водных (и вообще в нуклеофильных) средах.

По-видимому, наиболее универсальным носителем для прививки нуклеофильных агентов нужно считать предложенные в работе [86] галогеналкилкремнеземы. Действительно, их синтез достаточно прост, необходимые модификаторы (галогеналкилсиланы) доступны, а активность полученных носителей лишь немного уступает активности тозилосикремнеземов.

Для прививки нуклеофилов может быть также использован кремнезем с привитыми 3-аминопропильными группами (он может быть получен при обработке кремнезема коммерчески доступным 3-аминопропилтриэтоксисилом). Для этого нужно провести реакцию данного носителя с такими реагентами, как *n*-нитрофенилхлорформат [83] или цианурхлорид [87–89].

Довольно специфическим типом активированных носителей являются кремнеземы с привитыми диазониевыми группами [90, 91]. Такие носители позволяют закреплять на поверхности производные аренов, содержащие в ядре донорные заместители (фенолы, амины), без затрагивания функциональной группы ароматического соединения. Это важно для закрепления на поверхности, например, хелатирующих агентов (8-оксихинолин и др.). Однако синтез подобных носителей весьма сложен (пожалуй, наиболее простой метод приведен в [91]).

Прививка электрофильных агентов, таких как алкилгалогениды, сложные эфиры, хлорангидриды и др. может быть осуществлена по кремнеземам с привитыми NH_2 -, SH - или OH -группами. Кремнезем с привитыми аминогруппами, как было отмечено выше, может быть легко получен обработкой исходного носителя 3-аминопропилтриэтоксисилом. Активность такого носителя, как правило, весьма высока, однако в кислых средах происходит протонирование аминогрупп, что

ведет к потере активности. Кроме того, в водных растворах с нейтральной или тем более щелочной реакцией среды происходит постепенное смывание привитого слоя с поверхности кремнезема. Это происходит за счет локального повышения pH в привитом слое (взаимодействие воды с привитой аминогруппой) и как следствие расщепления Si—O—Si связей, удерживающих привитую группу на поверхности. Нужно также иметь в виду, что при прививке алкилирующих агентов по аминокремнезему последний сохраняет свои анионообменные свойства и также не слишком стабилен в водных растворах с нейтральной или щелочной реакцией среды.

Алкилирующие агенты могут быть привиты на тиолкремнезем, полученный путем реакции исходного кремнезема с коммерчески доступным 3-меркаптопропилтриметоксисилоном. Этот активированный носитель устойчив в водных растворах (если только pH раствора не настолько высок, чтобы вызвать растворение кремнеземной матрицы), а полученные носители не обладают анионообменными свойствами (естественно, только в том случае, если прививаемая молекула не содержала групп, обладающих такими свойствами). В то же время активность тиолкремнезема по отношению к ацилирующим агентам весьма низка, а полученные носители не слишком устойчивы к окислению. Подробный обзор свойств кремнезёмов с привитыми амино- и тиольными группами дан в монографии В. А. Тертых и Л. А. Беляковой [25].

Кремнеземы с привитыми спиртовыми группами также можно использовать для прививки электрофильных агентов. Однако активность таких носителей невысока, особенно по отношению к алкилирующим агентам. При взаимодействии же с ацилирующими агентами связь с поверхностью будет осуществляться через относительно легко подверженную нуклеофильной атаке сложноэфирную группу.

Таким образом, можно видеть, что современные методы синтеза позволяют приготовить активированные носители, содержащие самые разнообразные функциональные группы. По-видимому, наиболее удобным для прививки нуклеофильных агентов является кремнезем с привитыми галогеналкильными группами, а для прививки электрофилов — с привитыми аминогруппами.

Приведенные методы, в принципе, могут также быть использованы и для активирования других минеральных носителей. В самом деле, кремнийорганические модификаторы (по крайней мере, полифункциональные) реагируют с поверхностью подавляющего числа минеральных носителей. Кроме того, поверхность соответствующего носителя всегда может быть покрыта тонким слоем оксида кремния (путем обработки носителя, например, тетраэтоксисилоном с последующим гидролизом этоксисилильных групп). Наконец, носитель может быть промодифицирован соединением, содержащим некремниевую якорную группировку. Среди последних можно отметить фосфорорганические соединения, такие как фосфоновые и фосфиновые кислоты и их производные, например, эфиры. Подобные модификаторы хорошо взаимодействуют с оксидами алюминия, титана, циркония, тантала и др. Химия этих соединений хорошо изучена, и синтез соответствующих функциональных производных обычно сложностей не вызывает.

4.2. Модифицирование некремнеземных носителей

4.2.1. Модифицирование металлических поверхностей тиолами. Тиолы (меркаптаны) довольно часто используют для модифицирования поверхностей благородных металлов, таких как серебро и золото. При этом на поверхности образуется

монослой практически нерастворимого в обычных растворителях алкилтиолата соответствующего металла. По-видимому, алкилтиолы являются одним из наилучших типов модификаторов подобных объектов, так как могут реагировать не только с оксидной пленкой (которая на благородных металлах образуется лишь на отдельных участках поверхности), но и непосредственно с металлом. В качестве примера кратко рассмотрим несколько типичных работ в этой области (подробнее см. разд. 5.2.).

Работа [92] посвящена исследованию привитого слоя алкилтиолов с длинным углеводородным радикалом на поверхности золота. Изучены способы упаковки алкильных цепей на поверхности; показано также, что привитый слой является эффективным диэлектрическим барьером.

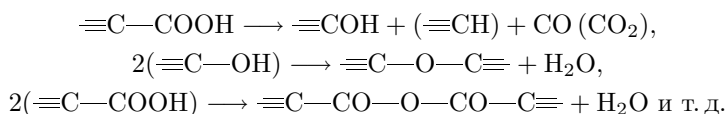
В статье [93] описывается исследование тонкой структуры привитого слоя золота, модифицированного алкилтиолами. Помимо этого были проведены определения углов смачивания поверхности для воды и гексадекана. Показано, что при использовании тиолов с фторуглеводородным радикалом максимальный угол смачивания для воды составляет 118° , а для гексадекана — 71° . При использовании тиолов с углеводородным радикалом максимальное значение угла смачивания для воды составляет 112° , а для гексадекана — 47° .

В работах [94, 95] исследовался привитый слой алкилтиолов на серебре. Показано, что в этом случае на поверхности также образуется плотный монослой модификатора, однако способ упаковки алкильных цепей отличается от такового на поверхности золота. Определены углы смачивания, которые достигают значения 114° (для воды) и 46° (для гексадекана). В работах использовались только тиолы с неразветвленной углеводородной цепью. Исследовано также электрохимическое поведение привитого слоя алкилтиолов на поверхностях золотых [96–100] и серебряных [101] электродов.

В статьях [99, 102] показано, что для модифицирования поверхности золота возможно также использовать диалкилдисульфиды.

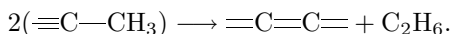
4.2.2. Модифицирование углеродных материалов. Химическое модифицирование углерода (иногда в литературе используется неправильный термин — модификация) осуществляется путем химических реакций с участием поверхностных групп. Специфика углеродных материалов (УМ), в отличие от оксидных, состоит в богатом разнообразии поверхностных групп. И если под химическим модифицированием поверхности оксидов обычно подразумевают изменение их функционального покрова под действием различных реагентов, то для УМ химическим модифицированием следует считать изменение их функционального покрова как под действием реагентов, так и в результате термической обработки.

Действительно, функциональные группы на поверхности УМ могут подвергаться термической деструкции и/или вступать во взаимодействие с соседними группами, например:



Кроме того, может происходить отщепление функциональных групп с удалением части поверхностных атомов углерода, изменением структуры поверхности и

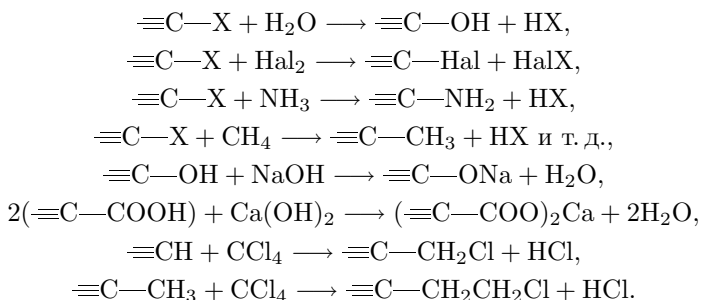
состояния гибридизации:



Подобные превращения наблюдаются при нагревании в вакууме предварительно гидрированного алмаза — грань (100), имеющая структуру (1x1), приобретает структуру (2x1), и на поверхности образуются связи $\text{C}=\text{C}$ [103].

Понятно, что такие превращения оказывают существенное влияние на физико-химические свойства поверхности, такие как адсорбционная способность, смачиваемость и др., что свидетельствует о химическом модифицировании.

К настоящему времени достаточно хорошо изучены превращения поверхностных функциональных групп УМ под действием внешних реагентов [104, 105]:



Таким образом, на поверхности УМ могут быть получены самые разнообразные группы. Например: $\equiv\text{CH}$, $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $\equiv\text{CHal}$, $=\text{CHal}_2$, $-\text{CHal}_3$, $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, $-\text{CHNal}_2$, $\equiv\text{C}-\text{NH}_2$ и др.

Рассмотрим конкретные результаты, полученные при модифицировании различных углеродных поверхностей.

Алмаз. Хотя алмаз и является непористым материалом (он представляет собой моно- или поликристаллы, обломки кристаллов, порошки различной крупности), его поверхность может быть достаточно развитой за счет высокой дисперсности (табл. 4.10).

Первые работы по химии поверхности алмаза были выполнены Бозмом и Саппоком [106–108]. На алмазе всегда имеется покров из функциональных групп, природа которых зависит от условий и способа его получения, выделения (обогащения) и очистки, и этот покров может быть изменен в процессах химического модифицирования [103–105].

Следует отметить, что структура алмазной поверхности допускает участие практически всех поверхностных атомов углерода в образовании функциональных групп. Но расположение поверхностных атомов, число и направление их свободных валентностей приводит к тому, что мостиковые кислородсодержащие группы, например эфирные и ангидридные, образуются преимущественно на гранях (110) и (100). Причем на грани (100) атом углерода способен образовывать двойную связь с кислородом ($=\text{CO}$), тогда как в случае других граней это затруднено.

Большой цикл работ по модифицированию поверхности алмаза, исследованию условий образования и разрушения функциональных групп на алмазе выполнен школой В.Б.Алесковского, например [109–113]. Ими показано, что могут быть найдены условия химического модифицирования алмаза различными реагентами, позволяющие получать как моно-, так и полифункциональный покров поверхности,

Таблица 4.10

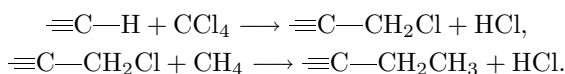
Удельная поверхность алмазных порошков (по данным низкотемпературной адсорбции азота)

Тип алмаза	Размер зерен, мм	$S_{уд}$, м ² /г
Кимберлитовые	2 + 0,5 0,5 + 0,2	0,002–0,003* 0,01–0,02
Импактные природная смесь	2 + 0,5 0,5 + 0,2 0,2 + 0,07	0,007–0,010 0,015–0,03 0,08–0,15
светлые темные	0,2 + 0,07 0,2 + 0,07	0,07–0,10 0,809–0,96
Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза	$(4-6) \cdot 10^{-6}$ (4–6 нм)	250–450

* Расчет для зерен октаэдрической формы.

например, только гидридные, галогенидные, цианидные, метильные и др. группы. Изменение природы функционального покрова может быть достигнуто и при термической обработке в инертной среде. Это возможно из-за разной устойчивости функциональных групп. Так, при окислительной обработке алмаза водяным паром образуются различные кислородсодержащие группы, преимущественно гидроксильные, а карбонильных и карбоксильных образуется менее 10 %. При нагревании именно последние группы быстрее разлагаются.

Проведение химических реакций на поверхности алмаза позволяет наращивать монослои атомов углерода, например,



При обработке алмазных порошков летучими галогенидами TiCl_4 , VCl_5 , CrCl_3 образуются поверхностные металлсодержащие группы, что открывает новые возможности для проведения поверхностных синтезов с целью дополнительного химического модифицирования.

Графит. Графит в отличие от алмаза способен к двум типам взаимодействия: структурным (по базальным плоскостям за счет π -электронов ароматической структуры углеродных сеток) и химическим (из-за наличия функциональных групп на призматических гранях).

Химическое модифицирование может идти либо по этим функциональным группам, либо по пути разрыва $\text{C}-\text{C}$ связей в графитовой сетке (в результате окисления, гидрирования, озонлиза и пр.). Но во втором случае разрушается само углеродное вещество.

На поверхности графита, также как и на алмазе, обнаружены различные функциональные группы, в том числе и не встречающиеся на поверхности алмаза, а именно гидрохинонные, хиноидные, лактонные и лактидные.

Следует подчеркнуть, что углеродные материалы (алмаз, графит, угли, технический углерод) в ряде химических реакций ведут себя одинаково. И поэтому их химическое модифицирование осуществляется одними и теми же реагентами. При обработке поверхности жидкофазными окислителями (H_2O_2 , HClO_4 , HNO_3 и др.) образуются преимущественно карбоксильные группы; при действии газофазных окислителей (кислород, водяной пар) — гидроксильные и карбонильные. Карбоксильные поверхностные группы реагируют с гидроксидами, образуя солеобразные комплексы, а гидроксильные — комплексы алкоголятного типа.

При действии SF_6 на поверхности образуются группы $\equiv\text{CF}$, $=\text{CF}_2$, $-\text{CF}_3$, т. е. идет прямое фторирование УМ.

Реакции с летучими галогенидами могут быть использованы для последующего молекулярного наслаивания углеродных слоев. При этом для повышения концентрации поверхностных протоногенных групп вводится стадия дополнительной активации поверхности в результате окислительной или какой-либо другой обработки.

Если углеродный материал модифицировать, например, с использованием TiCl_4 и H_2O , то образуются поверхностные оксититануглеродные соединения, например $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}$ [113].

Технический углерод (сажа). Технический углерод (сажа) — высокодисперсный искусственный материал различного происхождения. Частицы сажи имеют сферическую форму, их размер очень различен у разного вида саж: обычно у термической сажи 250–350 мкм, тогда как у специальных саж может быть 10–15 мкм (размер первичных частиц сажи 10–40 нм); соответственно и величина удельной поверхности составляет от 10 до 300 м²/г. Химический состав саж: углерода более 90 %, кислорода до 10 %, водорода 0,3–0,8 %.

Не прошедшие какую-либо обработку сажи имеют различную структуру и разную химию поверхности в зависимости от их предыстории. На поверхности могут быть различные функциональные группы и свободные радикалы двух типов — семихинонный и карбониевый.

Химическое модифицирование поверхности саж может преследовать две цели: создание более гидрофильной или более гидрофобной поверхности. Гидрофобные сажи создают путем термической обработки, при которой кислородсодержащие группы разлагаются, и кислород уходит в виде CO , CO_2 и H_2O , что сопровождается увеличением степени графитизации поверхности (особенно при температуре 1300–2200 °С). Последовательные изменения структуры саж при термообработке в токе водорода описаны в (табл. 4.11) (исходная сажа представляла собой частицы аморфного углерода сферической формы).

Описанные изменения в химии поверхности саж отражаются в их адсорбционных свойствах. Графитированные сажи — одни из немногих сорбентов, которые обладают однородной адсорбирующей поверхностью и большой адсорбционной способностью по отношению к неполярным молекулам.

Химическое модифицирование поверхности саж осуществляют путем их окисления. Действие окислителей обратно действию термообработки и увеличивает адсорбционную неоднородность поверхности сажи.

Окисление в газовой фазе (повышенные температуры 300–1000 °С) увеличивает геометрическую неоднородность поверхности за счет развития шероховатости и пористости, при этом растет удельная поверхность; новые функциональные группы не образуются, так как при повышенных температурах наиболее устойчивы гидроксильные группы.

Таблица 4.11

Влияние термообработки на структуру сажи

Температура	Изменения структуры саж
До 1700 °С	Поверхностных оксидов нет, кристаллиты графита малы, взаимно дезориентированы; поверхность частиц сажи шероховата
1800–3000 °С	Рост кристаллитов графита; частицы сажи превращаются в полиэдры
~ 3000 °С	Кристаллиты графита растут, взаимно ориентируются, частицы сажи ограняются базисными гранями графита
3200 °С	Практически полное графитирование, вся поверхность сажи однородна, покрыта гранями графита

Окисление в водной среде сильными окислителями (кислоты-окислители — $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, HClO_4 , перекись водорода, раствор гипохлорита натрия и др.) приводит к образованию новых кислородсодержащих групп. В результате происходит интенсивное химическое модифицирование поверхности, увеличивается гидрофильность поверхности, повышается сродство к полярным веществам, появляется способность самостоятельно диспергироваться в воде.

Различные сорта саж окисляются по-разному (в зависимости от способов получения и окисления); при этом на поверхности образуются либо сильнокислые (фенольные, лактонные) группы, либо основные поверхностные оксиды (считают, что это, например, оксониевые структуры $=\text{C}=\text{O}^+ - \text{C}\equiv$).

На графитированной саже не образуется кислотных поверхностных групп, тогда как на неграфитированной образуется их значительное количество. Даже в зависимости от способа получения сажи могут быть основными или кислыми. Так, на поверхности канальной сажи из углеводородов, получаемой при избытке кислорода, имеются кислотные группы, а на печной (полученной при неполном сгорании и недостатке кислорода), термической и ацетиленовой сажах — основные.

Имеющиеся на поверхности саж кислородсодержащие функциональные группы способны к реакциям ионного обмена, замещения и к взаимодействию с органическими веществами. Например, при взаимодействии с диазометаном идет частичное метилирование поверхности саж.

Активные угли. В направленном модифицировании углей важную роль играют процессы взаимодействия с кислородом и другими окислителями.

Активные угли имеют обычно турбоэстранную структуру, их поверхность достигает $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Для них характерно широкое распределение пор по размерам: имеются макропоры ($1000\text{--}2000 \text{ \AA}$), переходные ($15\text{--}1000 \text{ \AA}$) и микропоры ($< 10\text{--}15 \text{ \AA}$). Объем пор: макропор — $0,2\text{--}0,5 \text{ см}^3/\text{г}$, мезопор — $0,01\text{--}0,1$ (иногда до $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$) и микропор $0,15\text{--}0,60 \text{ см}^3/\text{г}$.

Активные угли необратимо хемосорбируют кислород при температурах выше 200°C (тогда как алмаз — при -78°C , а графитированная сажа даже при -160°C).

Деструкция углей концентрированной азотной кислотой или смесью ее с ацетонитрилом до «оксиуглей» используется для формирования на их поверхности кислотных гидроксильных групп с целью придания углеродному материалу свойств

катионообменников [114]. В оксиглях снижено содержание алифатических радикалов, прослеживается изменение химической структуры. Характер поверхности оксигля схож с поверхностями описанных выше окисленных углеродных материалов. Для введения гетероатомов в состав поверхностных функциональных групп угли обрабатывают различными реагентами (Cl_2 , PCl_3 , NH_3 и др.)

4.2.3. Химическое модифицирование поверхности диоксидов титана и циркония.

Несмотря на высокое содержание и активность поверхностных OH-групп, химическое модифицирование поверхности диоксидов титана и циркония — задача нетривиальная. Вероятно, в поисках аналогии с химией поверхности кремнезема значительное число работ по химическому модифицированию диоксидов титана и циркония было выполнено с применением кремнийорганических соединений. Рассматривая возможность химического модифицирования поверхности оксидов титана и циркония силанами и силоксанами, следует, однако, учитывать сравнительно низкую устойчивость связей Si—O—M , где M — атом Ti или Zr. Так, гидролитическая стабильность элементоксановых связей падает в следующем ряду [115]:



В работе [116] было исследовано взаимодействие моnofункциональных силанов ($\text{R}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ и R_3SiOH) с диоксидами титана и циркония, а в работе [117] — взаимодействие $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ с пирогенным диоксидом титана. В результате были получены монослои с высокими плотностями прививки ($\sim 2,8$ групп/нм² для $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$) [116] и предположительным образованием связей Si—O—Ti [125]. Однако авторы [118] сообщают, что моnofункциональные силаны $((\text{CH}_3)_3\text{SiX}$, X = Cl, I, OCH_3 , SO_2CF_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) неэффективны (по данным РФЭС и смачивания) при модифицировании пленок окисленного титана и циркония. Низкие плотности прививки также наблюдались для реакции $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ с анатазом [119] и диоксидом циркония [120, 121]. Противоречие данных работ [116, 117] и [118–121] исчезает, если принять во внимание, что в работах [118, 119] анализ монослоев производился после интенсивной промывки образцов растворителями, включая спирт и воду, тогда как в работе [117] очистка поверхности после реакции производилась вакуумированием, а в [116] — промывкой эфиром. Таким образом, реакция моnofункциональных силанов с поверхностными OH-группами TiO_2 и ZrO_2 протекает успешно, однако гидролитическая стабильность получающихся привитых слоев невысока. Как отмечалось в [120], промывка октадецилдиметилсилилированного диоксида циркония метанолом приводит к быстрому удалению привитого слоя с поверхности.

В связи с этим чрезвычайный интерес для химии поверхности титана и циркония представляют методы получения свободностоящих самособирающихся монослоев и полимерных слоев на основе трифункциональных силанов (RSiX_3). Стабильность подобных монослоев в значительной степени определяется «горизонтальными» взаимодействиями (силоксановые связи Si—O—Si , водородные связи $\text{Si—OH} \dots \text{HO—Si}$, ван-дер-ваальсово взаимодействие между алкильными цепями), а не наличием «вертикальных» ковалентных связей с подложкой. Подробнее о строении самособирающихся монослоев трифункциональных силанов см. разд. 5.1. В работах [122, 123] была исследована реакция триэтоксисиланов с поверхностью электродов из диоксида титана. Несмотря на успешную иммобилизацию, на поверхности было обнаружено значительное число непрореагировавших Ti—OH -групп.

Как предположили авторы [122, 123], происходит поликонденсация силана с образованием полисилоксана, который связан с поверхностью преимущественно силами адгезии, оставляя незатронутыми поверхностные OH-группы. К аналогичным выводам пришли авторы и более поздних работ [124–126].

Несколько иные данные были получены при исследованиях взаимодействия паров тетраэтоксисилана и различных функциональных алкоксисиланов ($\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) с поверхностью монокристалла TiO_2 (110) в условиях сверхвысокого вакуума [127–129]. Алкоксисиланы, за исключением 3-аминопропилтриэтоксисилана, реагируют с поверхностью по механизму диссоциативной хемосорбции с образованием связей $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Ti}-\text{OAlk}$. Как было показано, реакция силанов протекает в том числе и с полностью дегидроксигированным TiO_2 , а в качестве реакционных центров поверхности выступают мостиковые атомы кислорода. С применением изотопов было показано, что происходит разрыв связи $\text{Si}-^{18}\text{OR}$ силана, и освободившиеся ^{18}OR координируются с центрами Ti^{4+} поверхности (рис. 4.3). 3-аминопропилтриэтоксисилан предположительно координируется с поверхностью по аминогруппе и не образует связей $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ [128]. Авторы [127–129] ничего, однако, не сообщали о гидролитической стабильности получающихся привитых слоев.

Реакции различных октадецилсиланов ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiX}_3$, $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$) с гидратированным анатазом были исследованы в работе [119]. Независимо от якорной группы модификатора полученные привитые слои характеризовались близкой к предельной плотностью прививки ($\sim 4,3\text{--}4,8$ групп/ nm^2), значительной упорядоченностью алкильных цепей (по положению максимума валентного колебания CH_2 -групп) и высокой термической и гидролитической стабильностью. По аналогии с реакцией алкилтрихлорсиланов с кремнеземом взаимодействие силанов с гидратированным диоксидом титана происходит через образование силанолов, которые «собираются» на поверхности с образованием высокоупорядоченных «поперечно-спитых» монослоев (рис. 4.4) [119].

В работах [118, 262] предложено использовать реакцию органических гидридов кремния ($\text{R}_{4-x}\text{SiH}_x$, $x = 1 \div 3$) для получения закрепленных органических монослоев на поверхности оксидов титана и циркония. Данный подход представляет значительный интерес в силу простоты, высокой эффективности и универсальности. Как показано в [118], реакция «работает» для следующих металлов, содержащих пленку оксида: Ti, Zr, Nb, Cr, Mo, W, Fe, Ni. Побочным продуктом реакции является газ водород, что позволяет отнести данный метод химического модифицирования поверхности к одному из самых чистых. Сравнительно низкие температуры кипения кремнийорганических гидридов (по сравнению с хлор- и алкоксисиланами) позволяют проводить модифицирование в газовой фазе, что чрезвычайно важно для применения данной реакции на практике. Эта реакция

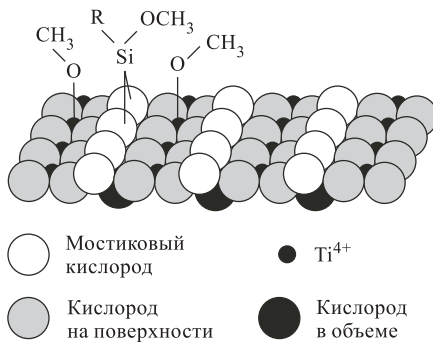


Рис. 4.3. Продукт реакции $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ с (110)-поверхностью TiO_2 [129]

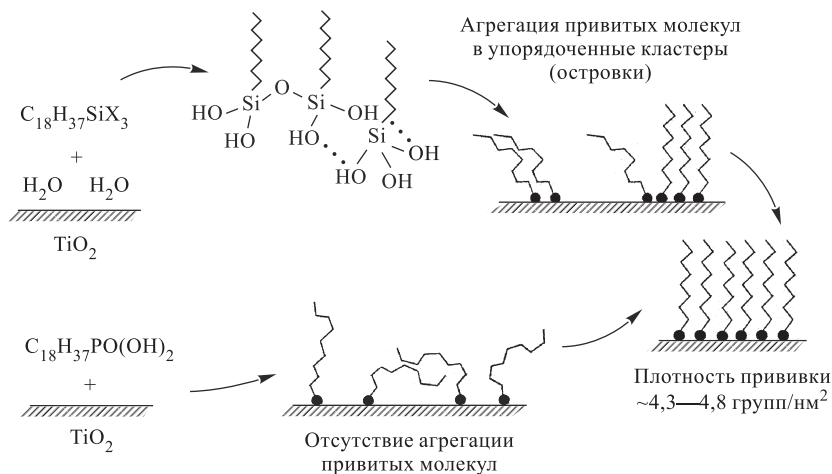
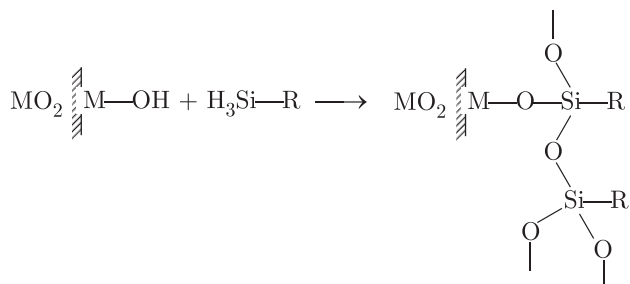


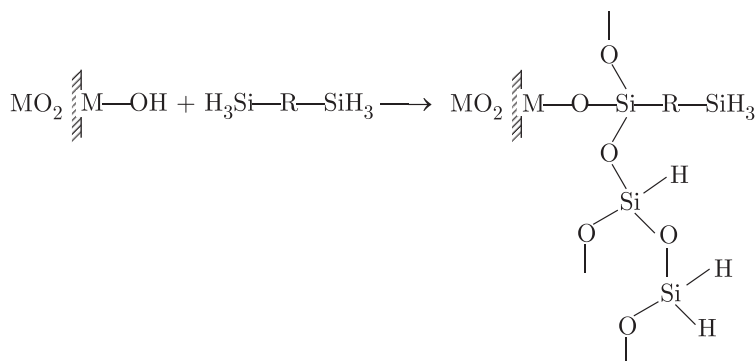
Рис. 4.4. Два механизма заполнения поверхности при взаимодействии TiO_2 с C_{18} -модификаторами. Для трифункциональных октадецилсиланов реакция протекает через образование упорядоченных агрегатов (островков) привитых молекул. Для реакции октадецилфосфоновой кислоты подобной агрегации не наблюдается [119]

также интересна и с точки зрения иллюстрации отличий химии поверхности диоксидов титана и циркония от химии поверхности диоксида кремния, который в аналогичных условиях с кремнийорганическими гидридами не реагирует. Как предполагается в работе [262], реакция гидридсиланов с поверхностью является каталитической. В качестве катализатора, предположительно, выступают центры льюисовской кислотности/основности на поверхности. Отсутствие таких центров на поверхности кремнезема обуславливает его инертность в данной реакции. Пропитка кремнезема солями переходных металлов резко повышает его активность в реакции с гидридсиланами. Следует отметить, что простейшие силаны (SiH_4 , Si_2H_6 , CH_3SiH_3 и др.) являются высокореакционноспособными соединениями и бурно реагируют с поверхностью оксидов, в том числе и с оксидом кремния. Данные реакции используют для получения пленок оксида кремния в технологии нанесения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition) [131, 262]. Однако при использовании силанов с коротким алкильным заместителем реакция с поверхностью происходит с разрушением $\text{Si}-\text{C}$ -связи [132] и, таким образом, не годится для получения органических монослоев. С увеличением размера органического радикала устойчивость силанов существенно возрастает, и например октадецилсилан (в отсутствие катализатора) не окисляется на воздухе и не гидролизуеться атмосферной влагой, однако прекрасно реагирует с поверхностью оксидов переходных металлов.

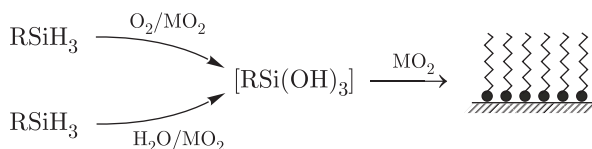
В работе [129] исследовано взаимодействие кремнийорганических гидридов (RSiH_3) с различными концевыми группами (R = алкил, алкенил, бромалкил, перфторалкил, гидросилил) с TiO_2 (рутил и анатаз), ZrO_2 (монокл.) и HfO_2 (монокл.). Для всех оксидов были получены монослои с высокой плотностью прививки (до 4,8 групп/нм²) и высокой упорядоченностью алкильных цепей (по положению максимума валентного колебания CH_2 -групп). Как было показано методом ИК-спектроскопии, реакция RSiH_3 с поверхностью оксидов протекает с образованием спшитых силосанов:



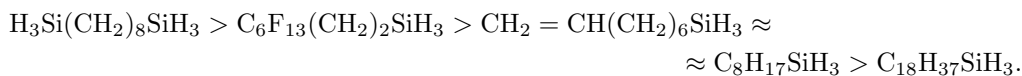
Интересно, что в ИК-спектре продуктов реакции не наблюдается полос поглощения групп Si—H, что указывает на их количественное превращение в группы Si—O. Реакции α , ω -бис(силил)октана приводят к привитым слоям, содержащим свободные Si—H группы (по данным ИКС):



По мнению [262], данное обстоятельство указывает на то, что превращение Si—H в Si—O происходит непосредственно при контакте группы SiH с поверхностью, а не в фазе растворителя. Обсуждается два возможных механизма реакции — окисление и гидролиз:



В обоих случаях реакция протекает через образование силанолов, которые впоследствии образуют высокоупорядоченные привитые слои. Скорость реакции гидридсиланов с поверхностью зависит от размера органического заместителя. На основании кинетических измерений были определены константы скоростей реакции и установлен следующий ряд активности силанов [262]:



В работах [133–136] была исследована реакция 1,3,5,7-тетраметилциклотетрасилоксана с диоксидом титана. На основании данных ИК-спектроскопии авторы предполагают, что прививка происходит с образованием связи Si—O—Ti , которой приписывается поглощение при 1060 см^{-1} . Однако возможно и другое объяснение: поглощение при $\sim 1060\text{ см}^{-1}$ относится к связи Si—O—Si , тогда как поглощение связи Si—O—Ti сдвинуто в сторону более низких волновых чисел ($\sim 925\text{ см}^{-1}$ [138]). Таким образом, реакция 1,3,5,7-тетраметилциклотетрасилоксана с поверхностью TiO_2 , возможно, проходит как поликонденсация с образованием сшитых полициклосилоксанов, адсорбированных или частично связанных с поверхностью.

Наряду с кремнийорганическими соединениями для модифицирования диоксидов титана и циркония можно использовать хемосорбцию различных органических кислот, например замещенных гидроксаметовых кислот [139] и карбоновых кислот [140, 141]. Прочность закрепления в данном случае достигается за счет сильного координационного взаимодействия органических лигандов с поверхностью. Наибольший интерес в силу высокой стабильности получающихся монослоев представляет реакция с поверхностью замещенных фосфоновых кислот $(\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2)$. Как было показано [142–145], алкилфосфоновые кислоты ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) успешно модифицируют поверхности диоксидов титана, циркония и др., что можно использовать для получения адсорбентов, разделительных мембран, управления смачиванием и коррозионной защитой поверхности. Максимальная плотность прививки фосфоновых кислот может быть оценена из размера якорной группы (PO_3H_2) . Согласно [146], площадь, занимаемая фосфатной группой в α -фосфате циркония, составляет $0,24\text{ нм}^2$. Данное значение соответствует плотности прививки $4,16\text{ групп/нм}^2$. Несколько меньшие значения были получены в работе [143] для метил-, этил- и бутилфосфоновых кислот на TiO_2 и ZrO_2 . Плотность прививки составляла $\sim 3,1\text{--}3,4\text{ групп/нм}^2$ и практически не зависела от алкильной группы и материала оксидов. Значения $2,5$ и $3,1\text{ групп/нм}^2$ были получены для октадецилфосфоновой кислоты на TiO_2 и ZrO_2 соответственно [144]. Плотность прививки $4,26\text{ групп/нм}^2$ была получена для октадецилфосфоновой кислоты на TiO_2 [119]. Расхождения в значениях плотности прививки объясняются различиями

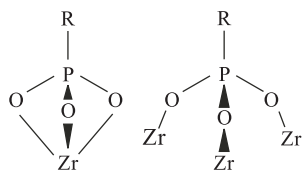


Рис. 4.5. Предполагаемые механизмы связывания фосфоновых кислот с поверхностью [143]

методов синтеза монослоев и возможно неточностями при определении удельной поверхности. Связывание фосфоновой кислоты с поверхностью происходит тридентатно, т.е. с участием трех атомов кислорода (рис. 4.5). По данным ИК-спектроскопии [143], в спектре привитых слоев отсутствуют полосы, соответствующие связям P=O и P—OH , а присутствующие полосы указывают на наличие трех спектрально неразличимых P—O -связей, ответственных за взаимодействие фосфоновой группы с поверхностью. В работе [147] исследована реакция ω -карбоксиялкилфосфоновых кислот $(\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3\text{H}_2, n = 2, 3, 11, 15)$ с диоксидами титана и циркония. Как показано методами твердотельного ЯМР и ИК-спектроскопии, данные дикислоты реагируют с поверхностью оксидов «фосфорным концом» с образованием закрепленных карбоксильных монослоев.

Сравнение эффективности силанов и фосфоновых кислот в реакциях с поверхностью TiO_2 было выполнено в работе [119]. При использовании трифункциональных октадецилсиланов и октадецилфосфоновой кислоты получающиеся привитые слои характеризуются близкими к предельным значениями плотности прививки и высокой упорядоченностью алкильных цепей (по положению пика CH_2). Несмотря на схожесть конечных привитых слоев, полученных из различных модификаторов, скорость реакции модификаторов с поверхностью сильно различается (табл. 4.12).

Таблица 4.12

Эффективность различных модификаторов в реакциях с поверхностью TiO_2 [119]

Модификатор	Максимальная плотность прививки, групп/нм ²	v_A (CH_2), см ⁻¹	Константа скорости реакции*, л/моль · ч
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$	$4,84 \pm 0,1$	2917 ± 1	1562
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiH}_3$	$4,75 \pm 0,1$	2917 ± 1	19,5
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OMe})_3$	$4,30 \pm 0,1$	2916 ± 1	85
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{PO}_3\text{H}_2$	$4,26 \pm 0,1$	2917 ± 1	345
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	$1,48 \pm 0,2$	2921 ± 1	172

* Определено для начального участка кинетической кривой. Условия реакции: раствор модификатора в толуоле 0,02 моль/л, 25 °С.

Начальные участки кинетических кривых приведены на рис. 4.6. Как было установлено в [119], кинетические кривые для всех модификаторов удовлетворительно описываются уравнениями реакций первого порядка. Константы скоростей реакции, определенные для начальных участков кинетических кривых, приведены в табл. 4.12.

Как следует из данных [119], механизмы заполнения поверхности для $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiX}_3$ и $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{PO}(\text{OH})_2$ заметно различаются. А именно, у модификаторов $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiX}_3$ наблюдается образование агрегатов привитых молекул, характеризующихся высокой упорядоченностью алкильных цепей, для образцов с заполнением поверхности меньше монослоя. У $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{PO}(\text{OH})_2$ подобного не наблюдалось, и при аналогичных степенях заполнения привитые слои являются значительно более разупорядоченными по сравнению с модификаторами $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiX}_3$. Степень упорядоченности привитых слоев оценивали по положению пика валентного колебания CH_2 -групп. Интересно отметить, что, несмотря на различия в последовательности заполнения поверхности,

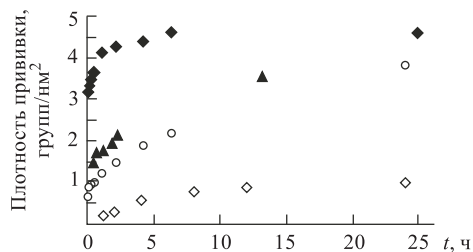


Рис. 4.6. Кинетика модифицирования анатаза $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$ (◆), $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (○), $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{PO}(\text{OH})_2$ (▲), $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiH}_3$ (◇). Показан только начальный участок. Условия реакции: раствор модификатора в толуоле 0,02 моль/л, 25 °С [119]

плотность прививки и степень упорядоченности конечных привитых слоев, полученных из $C_{18}H_{37}SiX_3$ и $C_{18}H_{37}PO(OH)_2$, весьма близки. Наблюдаемые различия в механизме заполнения поверхности можно объяснить с учетом того, что реакция трифункциональных силанов протекает через стадию гидролиза силанов в силанолы, которые могут агрегироваться на поверхности за счет сильного латерального взаимодействия между якорными группами (образование связей $Si-O-Si$ и водородные связи $Si-OH \dots OH-Si$). В случае октадецилфосфоновой кислоты существуют только ван-дер-ваальсовы взаимодействия между алкильными цепями, которые, очевидно, недостаточно сильны для агрегации сольватированных молекул.

4.2.4. Химическое модифицирование поверхности оксида алюминия. Следует отметить, что фундаментальных исследований по химическому модифицированию оксида алюминия выполнено сравнительно мало. Подавляющее число опубликованных работ имеет ту или иную практическую направленность. Наибольший интерес вызывает разработка покрытий для улучшения адгезии полимеров к поверхности металлического алюминия, а также создание полимерминеральных композитов с участием оксида алюминия или с различными алюмосиликатами. Определенный интерес представляет модифицирование металлического алюминия с целью его защиты от коррозии, а также модифицирование поверхности разделительных мембран для управления селективностью процессов разделения. Для химического модифицирования поверхности оксида алюминия наиболее широко применяются трифункциональные силаны и различные органические кислоты.

Гидролитическая устойчивость связи $Si-O-Al$ достаточно невелика [115], поэтому, вероятно, нельзя ожидать высокой устойчивости ковалентно-привитых монослоев, полученных из монофункциональных силанов. Вероятно, это объясняет применение трифункциональных силанов, преимущественно триалкоксисиланов [148, 149, 150–152], которые в присутствии адсорбированной воды могут образовывать сшитые полимерные силоксановые привитые слои (со связями $Si-O-Si$), удерживаемые на поверхности силами адгезии. В работе [148] методом ИК было показано, что при взаимодействии 3-аминопропилтриэтоксисилана с оксидом алюминия образуется сшитый полисилоксановый привитый слой. По мере удаления от поверхности оксида степень сшивки привитого слоя уменьшается. Адгезионные свойства обработанной таким образом поверхности существенно улучшаются, вероятно, за счет образования взаимопроникающей полимерной системы на границе раздела полимер–привитый слой–металл. Хемосорбция различных триалкоксисиланов была исследована на поверхности алюминия, прошедшего различную обработку (полировка, травление в кислоте, травление в щелочи). Было показано, что количество адсорбированного силана растет с увеличением содержания OH -групп на поверхности и с увеличением шероховатости поверхности [149].

В работе [153] были исследованы коррозионно-защитные свойства различных привитых слоев, полученных при хемосорбции этоксисиланов на алюминии. Авторы считают, что в присутствии адсорбированной воды происходит образование связей $Al-O-Si$ между силаном и поверхностью. Как было показано, наличие привитого слоя силана уменьшает адсорбцию воды и препятствует гидратированию поверхностного оксида. Отрицательно заряженные группы в привитом слое препятствуют миграции агрессивных анионов Cl^- к поверхности и замедляют коррозию металла.

Наличие положительно заряженных групп в привитом слое, наоборот, промотирует коррозию металла в присутствии хлорид-ионов.

В статье [154] описывается модифицирование алюминия смесью силанов с целью получения поверхности с контролируемой поверхностной энергией за счет изменения содержания полярных NH_2 - и неполярных CH_3 -групп в привитом слое. Смачивание алюминия, химически модифицированного различными триалкоксиланами, было исследовано в [155].

Длинноцепочечные алкилтрихлорсиланы образуют высокоупорядоченные монослои при взаимодействии с гидратированной поверхностью оксида алюминия. Как полагают в [156], структура данных монослоев во многом подобна самособирающимся монослоям, закрепленным на кремнии, однако подробных исследований в данной области явно недостаточно.

Поверхность оксида алюминия имеет основной характер, поэтому достаточно эффективно может быть модифицирована при помощи различных органических кислот (гидроксамовой, фосфоновой, карбоновой и др.). В работе [157] исследовали взаимодействие различных фосфорных кислот с поверхностью оксида алюминия. Среди исследованных соединений были фосфорноватистая ($\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$) и фосфористая кислоты ($\text{HPO}(\text{OH})_2$), а также различные органические производные фосфоновой кислоты ($\text{RPO}(\text{OH})_2$). Как было показано, в спектрах модифицированных образцов отсутствуют полосы, принадлежащие фосфорильной группе ($\text{P}=\text{O}$), что указывает на сильное взаимодействие данной группы с поверхностью. Как предполагают авторы [157], связывание с поверхностью происходит с образованием симметричных били тридентатных структур (рис. 4.7). Образование монослоев октадецилфосфоновой кислоты на монокристаллическом сапфире было исследовано методом атомно-силовой спектроскопии [158]. Было показано, что рост монослоев очень чувствителен к температуре: при низкой температуре наблюдается рост «островков» привитого слоя на фоне практически «чистой» поверхности подложки. При высоких температурах рост монослоя происходит при сосуществовании двухмерных твердой и жидкой фаз привитого слоя. Однако в литературе наблюдаются расхождения по поводу механизма хемосорбции алкилфосфоновых кислот и строения модифицированной поверхности. Например, авторы работы [144] считают, что при взаимодействии октадецилфосфоновой кислоты с оксидом алюминия происходит образование объемного алюмоалкилфосфата со слоистой структурой. К таким выводам авторы пришли на основании высокого содержания углерода в образце и данных рентгеновского исследования. Таким образом, для установления механизма взаимодействия и структуры привитого слоя алкилфосфоновых кислот, очевидно, потребуются дальнейшие исследования. Антикоррозионные свойства фосфонатных покрытий на алюминии и других металлах рассмотрены в обзоре [159].

Взаимодействие карбоновых кислот с поверхностью оксида алюминия исследовали в работах [160–163]. Как считают авторы [162], связывание карбоксильной группы с поверхностью осуществляется монодентатно (рис. 4.8). Однодентатное связывание с поверхностью также предполагается в работе [163]

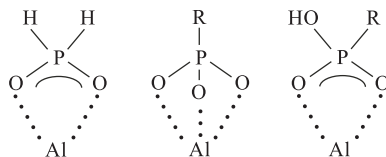


Рис. 4.7. Возможные механизмы взаимодействия фосфорных кислот с поверхностью оксида алюминия [157]

для монослоев алкилкарбоновых кислот с перфторированной алкильной цепью ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$; $n = 8 \div 16$) на Al_2O_3 . Напротив, авторы [160, 161] полагают, что при хемосорбции дикарбоновых алифатических и ароматических кислот

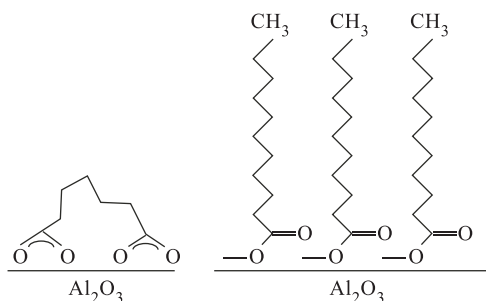
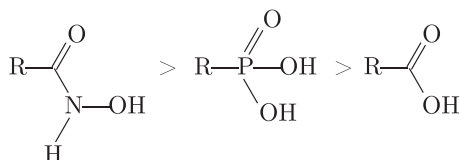


Рис. 4.8. Би- и монодентатное связывание с поверхностью при хемосорбции карбоновых кислот на Al_2O_3

происходит бидентатное связывание (рис. 4.8). Интересно, что короткоцепочечные кислоты (муравьиная и уксусная) не адсорбируются на поверхности оксида алюминия [160].

В работе [139] было проведено сравнительное исследование монослоев алкилгидроксамовой, алкилкарбоновой и алкилфосфоновой кислот на различных оксидах металлов. Для оксида алюминия все исследованные модификаторы давали сравнительно высокоупорядоченные монослои. Угол наклона алкильных цепей в монослоях алкилгидроксамовой кислоты оценен в 8° . При срав-

нительном исследовании был установлен следующий ряд активности кислот по отношению к оксиду алюминия:



Кроме «чистого» оксида алюминия значительный интерес в качестве носителей для химического модифицирования представляют различные алюмосиликаты, в частности, слюда. Напомним, что слюды относятся к алюмосиликатам слоистой структуры: например, мусковит имеет следующий химический состав: $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Слюда, в силу доступности и дешевизны, является удобным носителем для изучения поверхностных явлений. К замечательным свойствам поверхности слюды относится легкость получения (при помощи простого скола) атомно-гладкой поверхности, что делает ее идеальным носителем для исследования методом атомно-силовой микроскопии. В работах [164, 165] этим методом было исследовано образование монослоев октадецилфосфоновой кислоты на поверхности слюды. Авторы показали, что заполнение поверхности происходило по «островковому» механизму. Однако толщина полученных монослоев (1,8 нм) и площадь, приходящаяся на одну молекулу октадецилфосфоновой кислоты ($0,25 \text{ нм}^2$), свидетельствуют в пользу образования сравнительно малоупорядоченного привитого слоя. Также отмечалась гидролитическая неустойчивость полученных монослоев. В работе [166] было обнаружено интересное явление при модифицировании слюды октадецилфосфоновой кислотой. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что модифицирование поверхности происходит через образование бислоев октадецилфосфоновой кислоты, которые впоследствии трансформируются сначала в разупорядоченные монослои, а затем в высокоупорядоченные монослои. Температурную устойчивость монослоев октадецилфосфоновой кислоты на слюде исследовали в работе [167]. Значительное изменение структуры поверхности монослоя (нарушение

порядка) наблюдалось при 95 °С. Количество энергии, необходимой для «разупорядочивания» монослоя, было оценено в 9 ккал/моль. Интересной структурой обладает другой природный алюмосиликат — имоголит — минерал с уникальной волокнистой структурой, которая состоит из пучков одностенных трубок диаметром 2 нм. Структура имоголита имеет эмпирическую формулу $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$, которая отражает последовательность расположения атомов от внешней поверхности волокна внутрь. Стенки трубок состоят из непрерывных монослоев гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$, на внутренней поверхности которых группы OH замещены группами O_3SiOH (каждая такая группа замещает три OH -группы). В работах [168, 169] исследовалось химическое модифицирование поверхности имоголита октадецилфосфоновой кислотой.

Для модифицирования поверхности оксида алюминия наряду с алкилфосфовыми кислотами применяются и алкилфосфаты $(\text{ROPO}(\text{OH})_2)$. В статье [170] описано модифицирование поверхности оксидов алюминия, титана и ниобия октадецилфосфатом. Показано, что получающиеся монослои обладают структурой, сходной с монослоями тиолов на золоте. Модифицирование поверхности газоразделительных мембран из оксида алюминия бутилфосфоновой кислотой и додецилфосфатом проводилось в работе [171]. Выяснено, что модифицирование улучшает разделительные свойства мембран, однако структура привитого слоя исследована не была. Представляется, однако, что гидролитическая стабильность фосфатных монослоев невысока из-за легкости гидролиза эфирной связи P—O—C .

4.3. Модифицирование поверхности оксидных носителей олово-, фосфор-, и борорганическими соединениями

4.3.1. Оловоорганические соединения. Как было отмечено выше, в литературе описана прививка на поверхность оксидных носителей (кремнезема, оксида алюминия и силиката алюминия) нескольких классов оловоорганических соединений. По-видимому, удобно будет рассмотреть прививку различных классов оловоорганических соединений отдельно.

Модифицирование поверхности тетраалкилстанными. В работах [51, 173–175] было проведено исследование взаимодействия различных оксидных носителей с тетраалкилстанными. Используемые условия прививки также были различны. Так, наиболее мягкие условия были использованы авторами работы [175]: хлористый метилен или пентан, концентрация модификатора 100 мг/мл, продолжительность реакции 30 мин, комнатная температура. Все образцы были синтезированы в инертной атмосфере. В качестве прививаемого соединения в этом случае было использовано тетра-*n*-бутилолово, а в качестве оксидных поверхностей — кремнезем аэросил Degussa, удельная поверхность 196 м²/г и γ -оксид алюминия Degussa Oxide C, удельная поверхность 95 м²/г. Методом исследования была ИК-Фурье-спектроскопия.

Тетрабутилолово в этих условиях на кремнезем не прививается, то есть образец после модифицирования не содержит ни олова, ни углерода. В то же время на оксиде алюминия после синтеза остается некоторое количество оловоорганики (соответствующее плотности прививки 0,3 нм⁻²). Однако, по всей видимости, эта оловоорганика находится на поверхности в физически сорбированном состоянии, так как промывка образца метанолом ведет к ее полному удалению с поверхности. Полученные результаты не являются неожиданными, так как тетраорганилстанныи обладают довольно низкой химической активностью.

Более успешными были попытки модифицирования поверхности кремнезема аэросил Degussa, удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$ тетраалкилстанными [51, 173, 174]. Были исследованы влияние температуры модифицирования и степени дегидроксилирования поверхности на плотность прививки модификатора и характер образующихся на поверхности групп. Полученные образцы были исследованы методами ИК-Фурье-спектроскопии, ЯМР- ^{13}C и ^{-119}Sn ; помимо этого был проведен газохроматографический анализ продуктов, выделявшихся в газовую фазу при синтезе образца, и элементный анализ полученных модифицированных носителей. В качестве модификаторов были использованы тетраметилолово, тетраэтилолово, тетра-*изо*-пропилолово и тетра-*н*-бутилолово. Модифицирование проводилось в отсутствие растворителя. В работе был исследован кремнезем, предварительно дегидроксилированный при 200 и 500 °С. Отмечено, что ни один из исследованных реагентов не прививается на исследованные поверхности при температурах до 70 °С. Хемосорбция исследованных станнанов начинается в интервале от 70 до 130 °С, причем их реакционная способность падает по мере уменьшения числа атомов углерода в исходной молекуле. Особенно резко по реакционной способности выделяется тетраметилстанный. Реакционная способность кремнезема, дегидроксилированного при 200 °С несколько выше, чем у дегидроксилированного при 500 °С, но незначительна. Максимальная исследованная в этой работе температура синтеза — 200 °С. Отмечается, что для кремнезема, дегидроксилированного при 500 °С, реакция с поверхностью в исследованном интервале температур заканчивается на стадии образования привитых SnR_3 -групп, то есть олово в этом случае образует только одну связь с поверхностью. Только для тетраметилолово при 200 °С зафиксировано образование малого количества $=\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ -групп. В качестве газообразных побочных продуктов образуются соответствующие предельные углеводороды (метан, этан, пропан и бутан), то есть происходит протолиз связи $\text{Sn}-\text{C}$. В некоторых случаях зафиксировано образование малых количеств соответствующих олефинов. При использовании в качестве матрицы кремнезема, дегидроксилированного при 200 °С, реакция не останавливается на стадии образования привитых триалкилстанильных групп, и на поверхности образуется значительное число привитых фрагментов $=\text{SnR}_2$. В качестве побочных продуктов в этом случае также образуются только соответствующие алканы.

Работа [51] посвящена исследованию термической стабильности привитых SnBu_3 -групп. Использованные носители были те же, что и в [173]; в качестве модификатора был использован, в частности, тетра-*н*-бутилстанный, прививка которого осуществлялась при 150 °С без растворителя. Образцы были исследованы большим числом методов, в том числе ИК-Фурье-, ЯМР- ^{13}C и ^{-119}Sn , массбауэровской спектроскопией. Было показано, что при нагревании образцов (максимальная исследованная температура равнялась 500 °С) происходит последовательное отщепление углеродсодержащих групп, а на поверхности образуются разнообразные оловосодержащие группировки, такие как $\equiv\text{SnBu}$, $=\text{SnBu}_2$, $-\overset{\text{II}}{\text{SnBu}}$, $=\overset{\text{II}}{\text{Sn}}$, $=\text{SnH}_2$ и др. Показано, что нагревание образцов выше 400 °С ведет к полному отщеплению углеродсодержащих групп. В работе констатируется наличие на поверхности атомов олова, связанных с поверхностью матрицы четырьмя связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}$, однако это утверждение, на наш взгляд, недостаточно обоснованно. Авторы не приводят прямых доказательств того, что атомы олова находятся именно на поверхности носителя, а не продифундировали

в объем (что скорее всего и имеет место). В то же время образование четырех связей с поверхностью для тетраординированного олова с характерной для него тетраэдрической координацией заместителей представляется маловероятным.

В работе [174] исследовано взаимодействие с поверхностью кремнезема аэросил Degussa, удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$ такого модификатора, как триметилметилстаннан. Показано, что в отсутствие растворителя при 160°C взаимодействие этого вещества с поверхностью практически завершается за 72 ч. В результате этой процедуры на поверхности образуются привитые триорганилстаннильные группы, причем в 85 % случаев прививка происходит с отщеплением метана, а в 15 % случаев на поверхности образуются привитые триметилстаннильные группы и выделяется ментан. Исследовано влияние температуры и времени реакции на получаемую плотность прививки оловоорганического соединения. Максимально достигнутое в этих экспериментах содержание олова в образце составляло 4,6 % масс. Было также показано, что при температурах до 160°C отношение содержания углерода и олова в образце остается постоянным, а при более высоких температурах содержание углерода начинает падать. По мнению авторов, это связано с тем, что на поверхности в значительном количестве образуются оловоорганические фрагменты, связанные с поверхностью двумя связями. О протекании побочных реакций свидетельствует также тот факт, что при прогревании образцы приобретали серую окраску.

Модифицирование поверхности оксидных носителей алкилоловогидридами.

Гидридстаннаны проявляют более высокую активность и селективность в реакциях прививки на поверхность оксидных носителей, чем тетраалкилстаннаны. Тем не менее, они не настолько активны, чтобы прививаться к поверхности кремнезема или γ -оксида алюминия при комнатной температуре (растворитель — пентан или хлористый метилен, продолжительность реакции 30 мин) [175]. В то же время, в работе [173] отмечено, что трибутилоловогидрид полностью прививается к поверхности кремнезема в отсутствие растворителя при комнатной температуре за 24 ч. При этом наблюдается выделение водорода; выделение бутана в этих условиях не зафиксировано. С силикатом алюминия (87 % оксида кремния, удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$) реакция проходит быстрее и завершается за 12 ч [172]. Авторы отмечают тот факт, что в этом случае модифицированию подвергаются только силанольные группы, тогда как группы AlOH в реакцию не вступают. Видимо, это происходит за счет того, что силанольные группы активированы донорно-акцепторным взаимодействием кислорода последних с соседним атомом алюминия, тогда как для алюминольных групп подобный эффект не наблюдается (из-за относительно низкой концентрации оксида алюминия мала вероятность нахождения рядом двух атомов алюминия). Кроме того, авторы предполагают, что при дегидроксилировании с поверхности могут в первую очередь удаляться алюминольные группы. Этот факт подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Более пространственно затрудненные гидридстаннаны, по-видимому, проявляют меньшую активность в реакции модифицирования. Так, в работе [174] отмечено, что для полного взаимодействия (-)-ментилдиметилловогидрида с поверхностью кремнезема требуется 28 ч при 60°C ; при комнатной температуре, в отличие от трибутилоловогидрида, этот модификатор с кремнеземом не взаимодействует. Прививка этого соединения при 60°C происходит селективно с отщеплением водорода. В то же время, отмечается, что при повышении температуры происходит дальнейшее взаимодействие привитых триалкилстаннильных групп с поверхностью

с отщеплением углеводов [172, 174]. На поверхности в этом случае образуются те же группы, что и при термоллизе привитых тетраалкилстаннанов (см. выше).

Модифицирование поверхности оксидных носителей алкиловохлоридами. До недавнего времени успешное модифицирование поверхности оксидных носителей алкиловогалогенидами в литературе описано не было. Нами была найдена единственная ссылка о попытке привить эти соединения на поверхность, но попытка эта была неудачной [175]. Следует, однако, отметить, что использованные условия прививки в этом случае были чересчур мягкими.

Тем не менее, исследования, проведенные в нашей лаборатории, показали, что алкиловохлориды могут успешно быть привиты на поверхность. Так, в [176, 177] было проведено исследование реакции фениловотрихлорида с поверхностью кремнезема (силикагель Si-60 Merck, кипящий толуол, продолжительность реакции 8 ч). Обнаружено, что модификатор прививается на поверхность, однако довольно неожиданным явился тот факт, что в этих условиях происходит полное отщепление фенильных радикалов, и полученный образец углерода не содержит. В то же время, согласно [179], расщепления Sn—C связи в соединениях типа $R\text{SnCl}_3$ не наблюдается даже при кипячении с концентрированной соляной кислотой. Повидимому, полученный результат можно объяснить образованием на поверхности сильных комплексных кислот (продукт реакции выделяющегося хлороводорода с атомами олова). Эти кислоты должны быть более сильными, чем HCl, и, видимо, способными расщеплять связь Sn—C в использованном модификаторе.

Поэтому была предпринята попытка [178] модифицировать поверхность алкиловохлоридами в присутствии основания (морфолина), способного связывать выделяющийся хлороводород. Попытка оказалась успешной; плотность прививки составила примерно 1 нм^{-2} для диэтиловодихлорида и $0,5 \text{ нм}^{-2}$ для триэтиловохлорида. Плотность прививки определяли после промывки образцов последовательно толуолом, ацетонитрилом, смесью ацетонитрил – вода, ацетонитрилом, хлористым метилом и последующей сушки на воздухе в течение 48 ч. Данные элементного анализа на углерод и олово хорошо соответствовали друг другу. Была исследована гидролитическая стабильность полученных образцов; обнаружено, что в интервале pH 1 ÷ 4 происходит разрушение системы связей Si—O—Sn. При pH 4 ÷ 7 образцы устойчивы в воде в течение 48 ч.

Модифицирование поверхности оксидных носителей алкиловоалкоксидами. Для модифицирования поверхности кремнезема, силиката алюминия и оксида алюминия в работе [175] были использованы следующие органические соединения олова: три-*n*-бутиловометоксид, ди-*n*-бутиловодиметоксид и ди-*n*-бутиловодитрет-бутоксид. Все эти соединения реагировали с поверхностью носителей в очень мягких условиях (реакция завершалась за полчаса при комнатной температуре). Полученная плотность прививки на кремнеземе составила $1,25 \text{ нм}^{-2}$ для три-*n*-бутиловометоксида и ди-*n*-бутилово-трет-бутоксидов и $1,75 \text{ нм}^{-2}$ для ди-*n*-бутиловодиметоксида. В случае прививки ди-*n*-бутиловодиметоксида на поверхность зафиксировано образование сравнительно сложных структур, содержащих как олово, связанное с поверхностью ковалентной связью, так и олово, связанное с поверхностью исключительно донорно-акцепторными связями.

Все исследованные алкиловоалкоксиды прививались на поверхность силиката алюминия (12,5 % оксида алюминия), причем плотность прививки составляла около $0,7 \text{ нм}^{-2}$.

Алкилоловоалкоксиды были успешно применены для модифицирования поверхности γ -оксида алюминия. Плотность прививки составила около 1 нм^{-2} ; на поверхности обнаружено образование донорно-акцепторных связей между атомами олова и атомами кислорода соседних группировок Al—O—Sn .

Таким образом, можно сделать вывод, что из исследованных оловоорганических соединений наиболее активны в реакции модифицирования поверхности оксидных носителей алкилоловоалкоксиды. Однако существенным недостатком этих соединений является их сравнительная труднодоступность. По-видимому, в большинстве случаев для модифицирования таких носителей, как кремнезем, вполне достаточно реакционной способности алкилоловохлоридов. Применение алкилоловогидридов и тетраалкилстаннанов для модифицирования вряд ли оправдано, так как алкилоловогидриды более труднодоступные соединения, нежели алкилоловохлориды, а применение тетраалкилстаннанов для модифицирования требует применения жестких условий, что может неблагоприятно сказаться на воспроизводимости синтеза.

Следует отметить, что в ряду $\text{R}_4\text{Sn—R}_3\text{SnX—R}_2\text{SnX}_2\text{—RSnX}_3$ сильно возрастает как реакционная способность оловоорганических соединений в реакции модифицирования, так и льюисовская кислотность олова (а именно последней могут быть обусловлены эффекты комплексообразования с растворителем и ионогенность носителей, модифицированных оловоорганикой). Кроме того, следует отметить, что токсичность тетразамещенных и тризамещенных станнанов чрезвычайно высока, что, естественно, затрудняет их использование в синтезе. Соединения типа R_2SnX_2 умеренно токсичны, а соединения типа RSnX_3 практически нетоксичны. Таким образом, можно предположить, что наиболее перспективными модификаторами поверхности могут быть соединения типа RSnX_3 .

4.3.2. Применение соединений фосфора как модификаторов поверхности оксидных носителей. Для модифицирования кремнезема соединения фосфора практически не используются (хотя, например, в работе [180] показано, что алкилфосфоновые кислоты могут быть использованы для этой цели). Тем не менее, модифицирование поверхности кремнезема неорганическими соединениями фосфора исследовано довольно подробно (см., напр., [25, 181]).

Наиболее часто соединения фосфора применяются как модификаторы для оксида алюминия. Так, описано модифицирование оксидной пленки, присутствующей на поверхности металлического алюминия [182]. Затем алюминиевая пластинка была обработана 2%-ми этанольными растворами фторированных моноалкилфосфатов $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2)$ с $m = 7$ и 9. Модифицирование проводили при комнатной температуре в течение недели. Была получена супергидрофобная поверхность, на которой краевой угол смачивания для рапсового масла достигает 150° . Эти же авторы провели модифицирование аналогичной алюминиевой пластинки фторированным алкилтрихлорсиланом $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3)$. Модифицирование проводилось очень разбавленным раствором в смеси гексана (300 г), хлороформа (30 г) и четыреххлористого углерода (30 г) на 1 мл модификатора в течение 12 ч при комнатной температуре. Авторы показали, что краевые углы смачивания для пластинки, модифицированной фторированным моноалкилфосфатом, выше, чем для пластинки, модифицированной фторированным алкилтрихлорсиланом. Были испытаны фторированные жирные кислоты, жирные спирты с такой же углеродной цепью, но последние не проявили себя как модификаторы.

В работе [183] применялись алкилфосфоновые кислоты и моноалкилфосфаты для получения ультратонких пленок, предохраняющих алюминий от коррозии. По

pH-зависимому флотационному тесту, по измерению динамического контактного угла и по коррозионному тесту была выявлена лучшая якорная группа для алюминия.

Авторы [184] разработали краски на основе хлопьев алюминия, имеющие хороший металлический блеск. Алюминиевые хлопья были обработаны смесью монолаурилфосфата и дилаурилфосфата, затем смешаны с органической основой краски.

Фосфоновые кислоты и сложные эфиры фосфорной кислоты также были использованы для модифицирования оксида алюминия. Так, в [185] описано получение целого ряда алкилфосфоновых кислот для обработки пористых керамических мембран. Главным компонентом этих мембран был оксид алюминия. Через мембраны были пропущены водные растворы кислот, таких как $\text{CH}_3\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CP}(=\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{PhP}(=\text{O})(\text{OH})_2$, $(\text{HO})_2(\text{O})=\text{PC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$. Затем мембраны нагревали 24 ч при 160° (в случае $\text{CH}_3\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ при 120° один час). Характеристики этих мембран сравнивали с характеристиками мембран, силилированных и обработанных тетраэтоксисиланом.

Авторами [180] было предпринято исследование возможности модифицирования оксида алюминия фосфоновыми кислотами с различными алкильными радикалами, а также определена гидролитическая стабильность образующегося привитого слоя. Показано, что алкилфосфоновые кислоты, а также их эфиры могут успешно применяться в качестве модификаторов для оксида алюминия. В нейтральной среде привитый слой стабилен, однако при $\text{pH} < 4$, а также при $\text{pH} = 12$ происходит его разрушение.

В работе [171] модифицирование мембран из γ -оксида алюминия *n*-бутилфосфоновой кислотой было предпринято для изменения селективности разделения газов. Было показано, что подобное модифицирование чрезвычайно сильно влияет на проницаемость мембран. Работа [158] посвящена модифицированию корунда октадецилфосфоновой кислотой.

Имеются также упоминания о применении фосфоновых кислот в качестве модификаторов для TiO_2 и ZrO_2 [186, 143], Fe_2O_3 [187], Fe_3O_4 [188] и Ta_2O_5 [189]. По-видимому, можно полагать, что фосфоновые кислоты и их производные в будущем смогут составить сильную конкуренцию кремнийорганическим соединениям в модифицировании неорганических оксидов. Следует также отметить, что сами фосфоновые и фосфиновые кислоты, а также их эфиры, как правило, практически нетоксичны.

4.3.3. Модифицирование поверхности борорганическими соединениями. Как было отмечено выше (разд. 3.5), для модифицирования поверхности могут быть использованы соединения общей формулы $\text{R}_n\text{BX}_{3-n}$, где $1 \leq n \leq 3$, т.е. в качестве модификаторов можно использовать даже триалкилбораны ($n = 3$). Триалкилбораны были использованы для модифицирования поверхности кремнезема [49, 50]; авторы отмечают, что реакционная способность этих соединений в реакции модифицирования весьма низка. Неудобство использования несимметричных триорганилборанов для модифицирования поверхности связано еще и с тем, что заранее, как правило, нельзя предсказать, какой из радикалов будет отщепляться в реакции модифицирования. Следует также отметить, что несимметричные триорганилбораны при обычных условиях неустойчивы и диспропорционируют с образованием смеси симметричных триорганилборанов. Поэтому можно сделать вывод, что использование триорганилборанов для модифицирования кремнезема

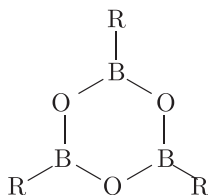
в принципе возможно (особенно для коммерчески доступных симметричных соединений этого класса), однако вряд ли целесообразно.

Эфиры диорганилбориновых кислот R_2BOAlk , сами эти кислоты и их ангидриды обычно получают с помощью соответствующих металлоорганических соединений, чаще всего реактивов Гриньяра, с эфирами борной кислоты, например, трибутилборатом [190]. Диалкилбориновые кислоты и их производные быстро окисляются на воздухе, низшие члены ряда способны даже к самовоспламенению, поэтому работа с ними требует инертной атмосферы. Диарилборные кислоты и их эфиры более устойчивы и допускают работу на воздухе, однако хранить их, во избежание окисления, следует также в инертной атмосфере.

Галогенангидриды диорганилбориновых кислот могут быть синтезированы как напрямую из галогенидов бора и металлоорганических соединений, так и из диорганилбориновых кислот путем обработки последних пентахлоридом фосфора. Диарилхлорбораны также могут быть получены при реакции соответствующих ароматических углеводородов с галогенидами бора [190]. Эти соединения чрезвычайно легко гидролизуются и окисляются, работа с ними требует использования инертной атмосферы.

Производные диалкилбориновых кислот R_2BX более активны в реакции модифицирования, чем триорганилбораны [49], а продукты этой реакции вполне предсказуемы. Тем не менее, при использовании этих соединений в качестве модификаторов поверхности может происходить отщепление одного из органических радикалов, поэтому и эти соединения не слишком удобны для модифицирования.

Наиболее устойчивыми из борорганических соединений являются органилбороновые кислоты $RB(OH)_2$, а также их производные, в первую очередь эфиры и ангидриды. Эти соединения обычно получают взаимодействием металлоорганических соединений с эфирами борной кислоты. Органилбороновые кислоты совершенно устойчивы к воздуху и кислотам. Так, фенолборная кислота может быть пронитрована дымящей азотной кислотой с образованием *m*-нитрофенолбороновой кислоты [190]. Эфиры органилбороновых кислот, однако, легко гидролизуются (даже при стоянии на воздухе) с образованием, в зависимости от условий, самой кислоты или ее ангидрида бороксила



Галогенангидриды алкилбороновых кислот, в принципе, могут быть получены прямым взаимодействием металлоорганических соединений с галогенидами бора. Однако металлоорганические соединения в этом случае должны быть относительно малоактивны (например, производные цинка [191, 192]), кроме того, выходы целевых продуктов даже в этом случае обычно низки. Лучшие результаты дает применение ртутьорганических соединений [193, 194], однако ртутьорганические соединения крайне ядовиты. Алкилбордигалогениды могут также быть синтезированы по реакции галогенидов бора с олефинами [195].

Соединения RBX_2 весьма активны в реакции модифицирования; их реакция с поверхностью протекает, как правило, с замещением обеих групп X при атоме бора силанольными группами поверхности [49, 50, 196]. Сходными свойствами обладают и ангидриды алкилбороновых кислот [196]. При определенных условиях может происходить замещение только одной группы X , однако, как правило, доля таких привитых соединений на поверхности крайне мала. Следует отметить, что активность даже эфиров и циклических ангидридов бороновых кислот в реакциях с нуклеофильными агентами (в том числе силанольными группами поверхности) весьма высока, поэтому применять для модифицирования труднодоступные и малоустойчивые галогенангидриды этих кислот, по-видимому, нецелесообразно.

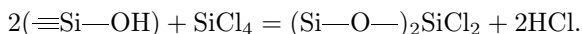
4.4. Молекулярное наслаивание неорганических соединений

Метод молекулярного наслаивания был предложен и разработан в 1960-х гг. чл.-корр. РАН В.Б. Алесковским, С.И. Кольцовым и их сотр. [197–200] в Ленинградском технологическом институте и в дальнейшем получил широкое распространение.

Основная идея метода состоит в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава на поверхности твердого носителя. При этом должно соблюдаться несколько важных требований.

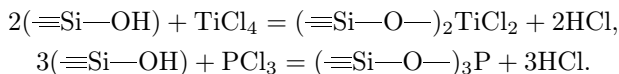
1. Синтез основывается на протекании необратимых в условиях эксперимента химических реакций между функциональными группами поверхности и молекулами подводимого извне реагента. При этом используемые реагенты и продукты реакции не должны вступать в химические взаимодействия между собой.
2. Для постепенного наращивания привитого слоя необходимо проводить многократную обработку носителя специально подобранными реагентами в определенной последовательности. При этом каждый вновь образующийся монослой привитых молекул должен содержать реакционноспособные группировки.
3. Для осуществления процесса молекулярного наслаивания необходимо некоторое структурное соответствие между поверхностью исходного носителя и реагентом.

Наиболее характерный пример, иллюстрирующий процесс молекулярного наслаивания, — это взаимодействие поверхности кремнезема с летучими и легко гидролизующимися галогенидами. Диоксид кремния прогревают в потоке осушенного газа (азот, гелий, воздух) при 200°C (для удаления физически адсорбированной воды), а затем через слой кремнезема продувают азот, насыщенный парами галогенида, например SiCl_4 . На поверхности происходят реакции между силанольными группами кремнезема и галогенидом, например:



Чтобы обеспечить максимальное замещение гидроксильных групп носителя, обработку проводят в условиях максимального удаления от равновесия. Это достигается проведением процесса в не менее чем трехкратном избытке SiCl_4 по сравнению с требующимся по стехиометрии. Кроме того, выделяющийся хлороводород непрерывно отводится из зоны реакции током сопровождающего газа. Следующая операция — продувка сухим азотом для удаления избытка тетрахлорида кремния.

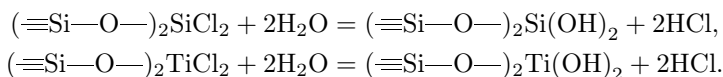
Если использовать хлориды других элементов, то можно получить привитые монослои, содержащие эти элементы:



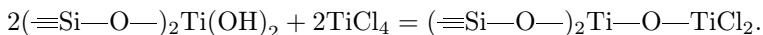
Число связей с поверхностью, концентрация привитых функциональных групп в монослое зависят от количества и расположения ОН-групп на исходной поверхности и химической природы реагента.

Важнейшая особенность метода молекулярного наслаивания состоит в том, что после замещения протона в составе всех доступных гидроксидов, сколько бы времени ни подавать галогенид (или другой реагент) в зону реакции, нельзя получить более одного привитого монослоя. Это отличает метод от других (пропитка, вакуумное напыление, осаждение и др.), в которых с увеличением продолжительности подачи реагента возрастает и толщина слоя.

Полученные привитые монослои можно подвергать дальнейшим превращениям. При обработке парами воды на поверхности протекают реакции гидролиза:

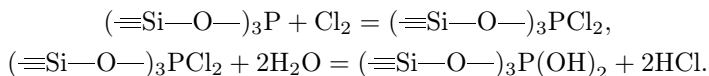


Как и при синтезе элементоксхлоридного монослоя, процесс проводят до полного замещения Cl на OH с последующим удалением избытка физически сорбированной воды и хлороводорода, то есть вновь получают гидроксидированную поверхность, на которой ОН-группы уже связаны не с атомами исходной матрицы, а с атомами в составе привитых функциональных групп. Полученную поверхность можно вновь обработать парами соответствующего хлорида и получить второй элементоксхлоридный монослой:

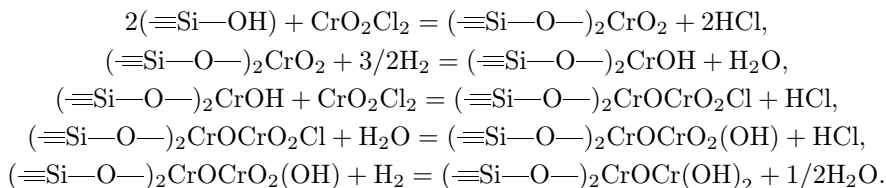


Продукт реакции затем снова может быть подвергнут обработке парами воды и т. д. Таким образом, многократно и попеременно обрабатывая носитель парами тетрахлорида титана и воды с соблюдением принципов молекулярного наслаивания, на поверхности можно сформировать титаноксидный слой, толщина которого определяется числом циклов обработки. Эллипсометрические измерения показали, что существует прямолинейная зависимость толщины синтезируемого слоя от количества актов молекулярного наслаивания.

Метод молекулярного наслаивания включает и окислительно-восстановительные реакции на поверхности:

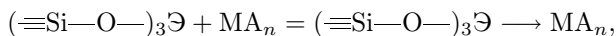


Используя окислительные свойства шестивалентного хрома, можно провести следующую цепочку поверхностных реакций [201]:



В дальнейшем происходит конденсация привитых молекул по гидроксилам трехвалентного хрома.

Молекулярное наслаивание может быть основано и на реакциях присоединения к координационно-ненасыщенным атомам поверхности:

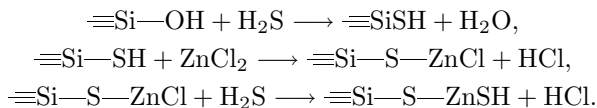


где М — переходный металл, А — анион, Э — атом элемента, имеющего неподеленную электронную пару.

Подобные реакции протекают как в атмосфере газов, так и в органических растворителях.

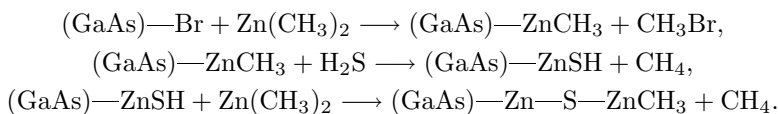
Метод молекулярного наслаивания реализован не только на оксидных носителях (SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO), но и на других твердых матрицах самой разнообразной природы — стекло, карбид кремния, нитрид бора, арсенид галлия, кремний, металлы (Ni, Fe, Cu и др.), ненабухающие органические полимеры. При этом носители используются как в виде дисперсных частиц, так и в форме волокон, пластин, заготовок и изделий сложной конфигурации. Синтезированы не только оксидные, но и сульфидные, углеродные, нитридные, карбидные, металлические моно- и полислои элементов II–VII групп периодической системы. Большим преимуществом рассматриваемого метода является то, что привитые слои неорганических веществ можно получать при сравнительно невысоких температурах и давлениях, значительно более низких, чем равновесные в процессе прямого синтеза или диссоциации соответствующего твердого тела.

Широкие перспективы открываются при использовании метода молекулярного наслаивания для получения полупроводниковых структур [202]. В качестве примера можно привести синтез сульфида цинка на гидроксидированной поверхности пластины монокристаллического кремния при 200 °C:



Дальнейшее чередование этих реакций с промежуточным удалением избытка реагентов и продуктов приводит к росту цинксульфидного слоя.

Слои сульфида цинка были получены также на бромированной поверхности арсенида галлия:



В этом случае рост слоя сульфида цинка осуществляется уже при комнатной температуре. Аналогичным путем могут быть получены пленочные структуры арсенида галлия попеременной обработкой поверхности подложки парами $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ и AsH_3 .

Важное достоинство метода молекулярного наплаивания применительно к изготовлению материалов для электроники заключается в возможности работать при невысоких температурах и давлениях; недостаток метода — низкая скорость процесса [203].

Разновидностью метода молекулярного наплаивания является метод ионного наплаивания, разработанный В. П. Толстым [204]. Суть его состоит в необратимой поочередной сорбции из растворов катионов и анионов, образующих на поверхности подложки труднорастворимые соединения. Многослойное покрытие этим методом обеспечивает существенное повышение коррозионной устойчивости металлов.

В настоящее время работы по развитию и применению метода молекулярного наплаивания наиболее интенсивно проводятся на кафедре химической технологии материалов и изделий электронной техники С.-Петербургского государственного технологического института проф. А. А. Малыгиным и сотр. [205–209]. Основные направления исследований — разработка основ химической нанотехнологии на принципах метода молекулярного наплаивания и его аппаратное оформление, квантово-химическое моделирование привитых слоев, создание и применение новых поверхностно-модифицированных материалов различного функционального назначения. Особый интерес представляет практическая реализация синтеза на поверхности твердофазных матриц многокомпонентных низкоразмерных систем для создания керамических, сорбционно и каталитически активных материалов, а также негорючих полимерных композиций [205, 209]. Разработанные на упомянутой кафедре новые сорбционные поверхностно-модифицированные материалы успешно используются на предприятиях авиационного приборостроения.

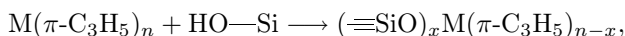
В нашей стране метод молекулярного наплаивания успешно развивается также на химическом факультете С.-Петербургского университета, в Институте физических проблем им. Ф. В. Лукина в Зеленограде [203]. За рубежом идея метода была подхвачена и опубликована под названием «метод атомного наплаивания» [210, 211].

4.5. Модифицирование металлокомплексными соединениями

Модифицирование носителей металлокомплексными и, в частности, металлоорганическими соединениями используется почти исключительно для синтеза гетерогенных катализаторов. Реакции оксидных носителей с комплексными соединениями переходных металлов осуществляются, как правило, в результате взаимодействия гидроксильных групп поверхности с лигандами, подверженными легкому гидролизу и элиминированию: $\equiv\text{SiOH} + \text{ML}_n \longrightarrow (\equiv\text{SiO})_x\text{ML}_{n-x} + x\text{LH}$.

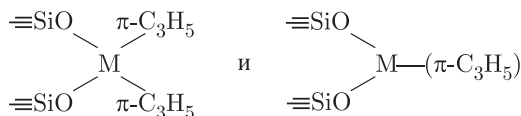
К таким лигандам относятся галогенид-, алкокси-, ацетоксигруппы и органические лиганды металлоорганических соединений (аллильные, бензильные, циклопентадиенильные).

Например, подробно изучено взаимодействие кремнезема с π -аллильными комплексами переходных металлов [212]:



где $x = 1, 2$; $n = 2, 3, 4$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Zr}, \text{Rh}, \text{Ni}$.

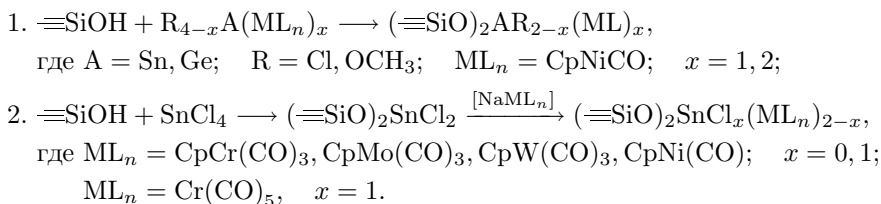
По объему выделившегося пропилена можно судить о полноте протекания реакции. Для синтеза катализаторов были использованы и биядерные аллильные комплексы молибдена и хрома, которые образуют на поверхности следующие структуры



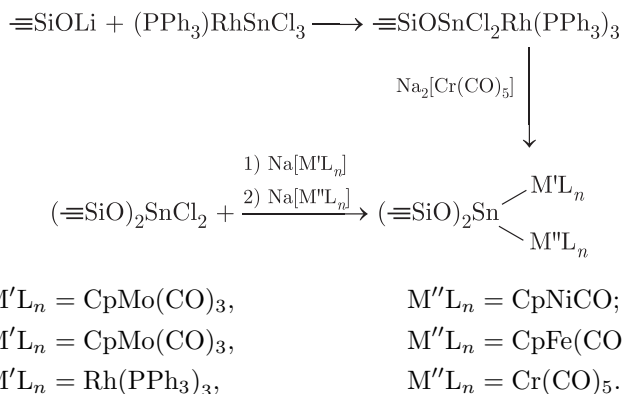
Аналогично взаимодействуют с поверхностными силанольными группами бензильные и циклопентадиенильные комплексы переходных металлов.

Комплексы состава $[\text{Cr}(\text{CO})_x \text{M}] \text{MX}_3$, содержащие легко гидролизующиеся связи $\text{M}-\text{Cl}$ и $\text{M}-\text{OR}$ использовали для приготовления разнообразных гетерогенных катализаторов ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$; $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $x = 1, 2$) [213].

Модифицирование кремнезема металлоорганическими группировками осуществляли как в результате одностадийной схемы, предполагающей предварительный синтез комплекса и его последующую гетерогенизацию, так и по двухстадийной схеме (поверхностная сборка):



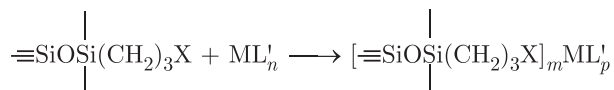
Применение метода поверхностной сборки позволяет получить закрепленные поверхностные металлоорганические соединения, не имеющие гомогенных аналогов. К этой категории относятся гетеробиядерные комплексы, содержащие в составе поверхностных комплексов пары $\text{Ni}-\text{Mo}$, $\text{Mo}-\text{Fe}$, $\text{Rh}-\text{Cr}$:



Подробно изучено [214] превращение закрепленных на кремнеземе никель-германиевых и никель-оловянных комплексов в восстановительной атмосфере.

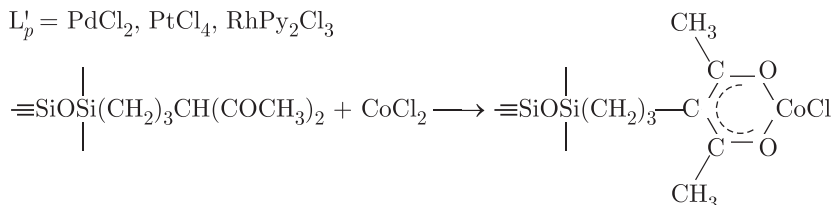
В синтезе гетерогенных металлокомплексных катализаторов широко используется прием сборки комплексов на поверхности, при котором один из лигандов закрепляется на кремнеземе с помощью кремнийорганического якоря (закономерности прививки функциональных кремнийорганических соединений подробно рассмотрены в разд. 4.1).

Приведенные ниже примеры иллюстрируют возможности метода поверхностной сборки комплексов переходных металлов:



$\text{X} = \text{—NH}_2, \text{—NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2, \text{—NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2;$

$\text{L}'_p = \text{PdCl}_2, \text{PtCl}_4, \text{RhPy}_2\text{Cl}_3$

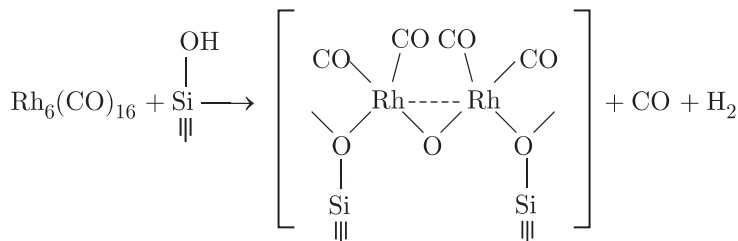


Сравнивая методы иммобилизации и поверхностной сборки, применительно к синтезу гетерогенизированных металлокомплексов можно заключить:

1. метод иммобилизации дает возможность синтезировать однородную по составу поверхность с высокой плотностью прививки, но не позволяет синтезировать на поверхности комплексные соединения, не имеющие гомогенных аналогов;
2. метод поверхностной сборки экспериментально более прост и не требует применения труднодоступных металлокомплексных соединений с якорной группировкой. Однако следует помнить, что этот метод обуславливает появление в привитом слое набора различных групп.

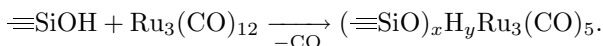
В последнее время в катализе интенсивно изучают кластерные комплексы переходных металлов, включающие несколько связанных между собой атомов металла. Многие кластеры отличаются невысокой устойчивостью и при контакте с поверхностью носителя претерпевают различные деструктивные превращения. В этом отношении кремнеземы часто оказываются предпочтительнее других оксидных носителей, содержащих сильные кислотные или основные центры. Но и на кремнеземе зачастую происходят превращения кластерных комплексов. Так, карбонильный комплекс $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ при закреплении на поверхности кремнезема превращается в термодинамически более устойчивый кластер $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ [215].

Установлено, что при термообработке гетерогенизированных на кремнеземе кластеров $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ и $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ происходит разрушение их каркаса, сопровождающееся образованием так называемых субкарбонильных фрагментов $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2]$ и окислением родия:

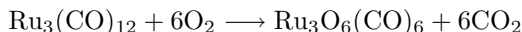


Исходные кластерные структуры могут быть регенерированы обработкой смесью водяного пара и CO [215].

При закреплении на кремнеземе трехъядерного кластера рутения в температурном интервале 25–170 °C вслед за физической адсорбцией происходит взаимодействие между силанольными группами поверхности и кластером [216]:

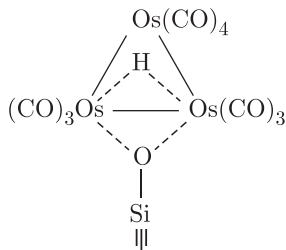


Гетерогенизированные кластерные комплексы, как правило, более чувствительны к кислороду, чем их гомогенные аналоги. Этот факт был отмечен, например, для $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, который, будучи закреплён на поверхности, легко окисляется [217],



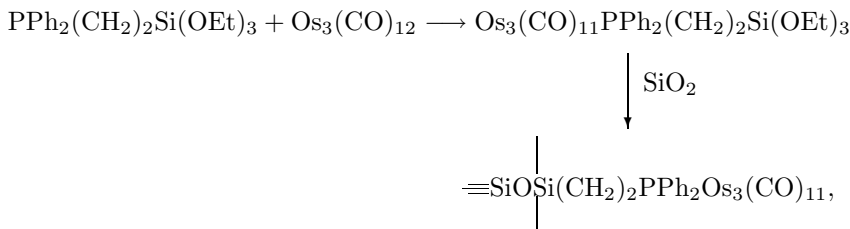
давая в конечном итоге диоксид рутения.

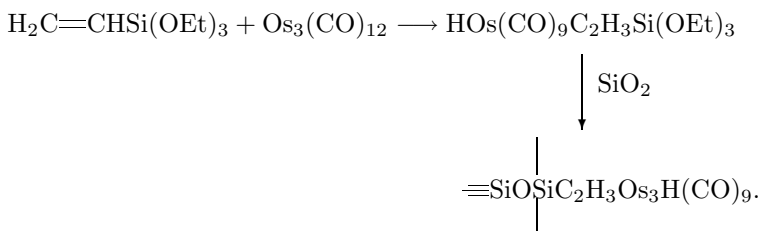
Осмиевые кластеры $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ превращаются на поверхности кремнезема при температурах 150 и 25 °C соответственно в следующую структуру:



Расстояние Os—Os в закреплённом кластере составляет 0,268 нм, что на 0,02 нм короче, чем в исходном $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [218].

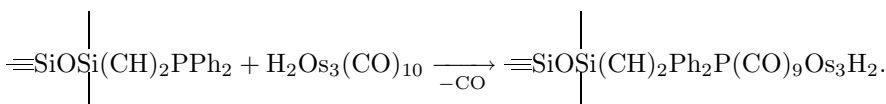
Прививку кластеров к поверхности кремнезема можно осуществить и через стадию комплексообразования с лигандами, имеющими якорные группировки [219]:



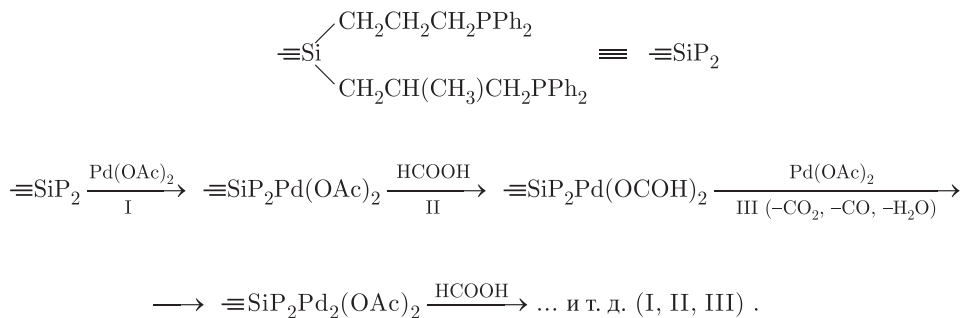


Аналогичным путем была осуществлена гетерогенизация кластера $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$.

Стадию комплексообразования можно провести и на поверхности модифицированного лигандом носителя (метод поверхностной сборки). Иллюстрацией такого подхода может служить, например, следующая схема:



Вследствие относительной сложности синтеза и очистки кластерных комплексов большой интерес представляют синтетические методы, позволяющие собирать на поверхности полиядерные активные центры из простых молекул. Именно таким путем Ю. И. Ермаков, В. А. Лихолобов и сотр. [220] собрали на поверхности кремнеза, модифицированного хелатирующим лигандом, кластерные структуры:

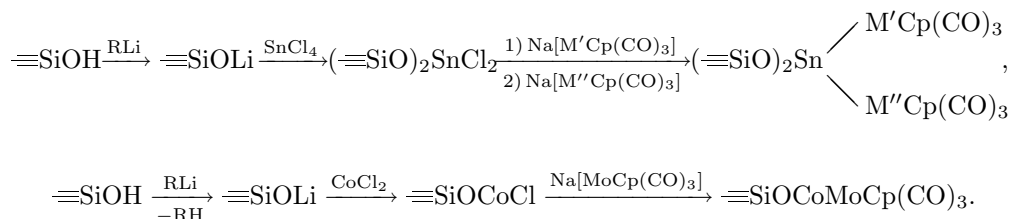


Методом поверхностной сборки на кремнезе были закреплены гетероядерный кобальт-палладиевый и тетраядерный иридиевый [221] кластеры.

Можно полагать, что промышленное получение гетерогенизированных кластерных катализаторов будет основываться на методе их поверхностной сборки из моноядерных соединений.

Для закрепления металлокомплексных соединений на поверхности кремнеза с успехом используют предварительную активацию носителя алкиллитием. Это дает возможность быстро, в мягких условиях и с высокой плотностью гетерогенизировать на кремнезе многочисленные галогенсодержащие комплексы переходных металлов [222].

Предварительное «литирование» позволяет собирать на поверхности и биядерные комплексы [223]:



Отметим, что для сборки полиядерных комплексов на поверхности можно использовать кремнеземы, предварительно модифицированные галогенидами (см. разд. 4.1.5 и 4.4).

Следует иметь в виду, что многообразие поверхностных структур, включающих комплексные соединения, практически неисчерпаемо, и к настоящему времени синтезирована лишь незначительная часть таких поверхностных соединений.

Стерическое (топологическое) закрепление металлокомплексов в цеолитах. В цеолитах типов А и X/Y эффективные размеры больших полостей практически одинаковы (0,14 и 0,18 нм соответственно), однако размеры входных окон существенно различны: у NaY — 0,42 нм, а у NaX/NaY — 0,8–0,9 нм. Вещества, размеры молекул которых меньше эффективного размера входных окон, могут диффундировать внутрь полостей. Остальные же не способны проникать в пористый носитель, и их адсорбция происходит только на внешней поверхности кристаллитов цеолита. Понятно, что между молекулами веществ, проникшими в полость цеолита, можно провести химическую реакцию (если, конечно, эти вещества соответствующим образом подобраны). Продукт этой реакции сможет покинуть полость цеолитной матрицы только в том случае, если размер его молекулы меньше размера входного окна. В противном случае он останется внутри полости и будет в ней удерживаться вследствие стерических затруднений. Эта идея была впервые сформулирована и реализована Б. В. Романовским, В. Ю. Захаровым и С. А. Борисенковой в 1976 г. на примере синтеза в цеолитной матрице каталитически активных металлокомплексов, а сам метод получил название стерической (или топологической) гетерогенизации координационных соединений.

К настоящему времени учеными разных стран в цеолитах закреплено значительное число разнообразных металлокомплексов; метод топологического закрепления детально исследован и даже получил образное название «ship in bottle» (корабль в бутылке) по аналогии с известной поделкой. Рассмотрим далее несколько характерных примеров синтеза в полостях цеолитов.

Совместная адсорбция гексакарбонила хрома и ацетилацетона в полости цеолита позволяет осуществить их взаимодействие с образованием трициклического хелата, неспособного покинуть цеолит [224]:



Близкое к сферическому строение и размер комплекса (9,2–9,5 нм), превышающий эффективный диаметр входных окон, обеспечивает его прочное удерживание в цеолите (рис. 4.9).

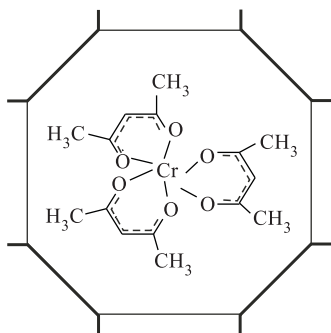


Рис. 4.9. $\text{Cr}(\text{Asac})_3$ в большой полости цеолита NaY

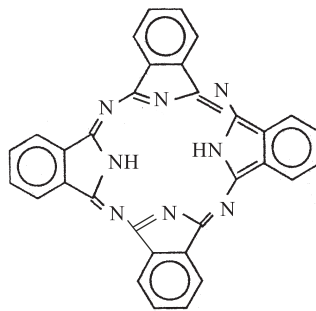


Рис. 4.10. «Скелет» фталоцианина

Матричная сборка. К разновидности синтеза полициклических комплексов в цеолите относится матричная сборка лиганда. Таким способом формируются фталоцианиновые (Pc) комплексы Fe, Ni, Cr, Co, Os, максимальный размер которых составляет 1,2–1,3 нм. Синтез их проводят путем взаимодействия предварительно адсорбированных в полости цеолита карбонилы $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ или циклопентадиенильных π -комплексов Cr_2Fe , Cr_2Ni , Cr_2Co , Cr_2Ru с избытком *o*-бензодинитрила, тетрамеризация которого ведет к образованию Pc [225] и последующему формированию соответствующего Pc-комплекса (рис. 4.10). Одновременно закрепленные при этом на поверхности цеолита комплексы легко смываются тем или иным растворителем.

Топологическое закрепление при помощи димеризации. Учитывая, что размеры молекулы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ позволяют путем адсорбции легко ввести его в полость цеолита, а поперечник молекулы $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ существенно превышает размер окна полости матрицы, удастся осуществить синтез последнего внутри полостей цеолита Y [226]:



В результате описанного матричного синтеза в полости получают димерный комплекс (рис. 4.11).

Топологическое закрепление металлокомплексов во многих случаях позволяет получать активные катализаторы. Так, фталоцианины переходных металлов, топологически закрепленные в матрице цеолита, оказались исключительно активными катализаторами окисления монооксида углерода и сероводорода. Однако активность таких контактов по отношению к более крупным молекулам невелика. Известных причин снижения или исчезновения активности несколько. Одна из них — возникновение диффузионных осложнений: молекулам реагента трудно «добраться» до активных центров, расположенных в глубине кристаллитов. Другая причина связана с блокировкой активных центров, происходящей за счет межмолекулярных контактов закрепляемого соединения со стенками

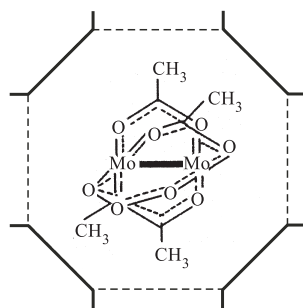


Рис. 4.11. Схема полости цеолита NaY с включенным в нее $\text{Mo}_2(\text{OOCCH}_3)_4$

полости. Кроме того, после фиксации молекул катализатора в полостях цеолита остается мало свободного пространства, что осложняет процессы диффузии объемных молекул реагентов или продуктов реакции. Это явление получило название вторичного ситового эффекта.

Топологическо-якорное закрепление металлокомплексов в полостях цеолитов позволяет преодолеть вторичный ситовый эффект и связанные с ним проблемы

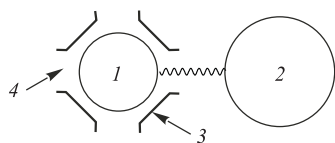


Рис. 4.12. Схема топологическо-якорного закрепления металлокомплекса в цеолите: 1 — якорная группа; 2 — металлокомплекс; 3 — стенка полости, обращенная к внешней поверхности кристаллита; 4 — окно в полость

снижения или потери каталитической активности. Идея этого красивого метода [227] состоит в топологическом закреплении внутри полости якоря, который через ножку связан с активным центром, находящимся на внешней поверхности кристаллита (рис. 4.12).

Рассмотрим синтез такого объекта на конкретном примере [228]. Ферроценовый якорный фрагмент получен последовательно проведенными реакциями. Ацилирование бензоилхлоридом ферроцена, адсорбированного в большой полости цеолита NaY, привело к образованию объемной молекулы бензоилферроцена в полости. Последующее взаимодействие этого интермедиата с бензидином, играющим роль ножки, дает модифицированный цеолит, в котором на внешней поверхности находятся NH_2 -группы бензидина.

Ясно, что свободную аминогруппу можно использовать для присоединения каталитически активного металлокомплекса (рис. 4.13).

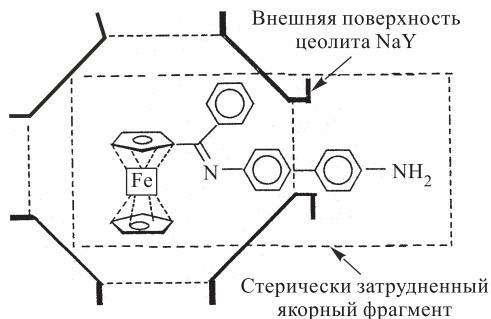


Рис. 4.13. Схема топологическо-якорного закрепления бензидиновой группировки

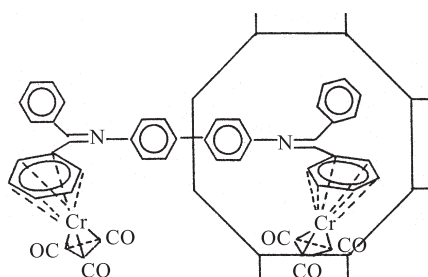


Рис. 4.14. Структура биядерного комплекса в цеолите NaY, полученного на основе бензолтрикарбонилхрома

На рис. 4.14 приведена структура биядерного комплекса на основе бензолтрикарбонилхрома в цеолите NaY, синтез которого осуществлен постадийно аналогичным образом [229].

Т-образные якорные фрагменты используются для формирования катализаторов на основе цеолитов 3А и 4А с узкими входными окнами (соответственно 0,3 и 0,4 нм). Идею синтеза такого фрагмента в полости 3А или 4А иллюстрирует схема (рис. 4.15).

Синтез Т-образного якорного фрагмента основан на *in situ* протекающей реакции конденсации алифатического кетона с амином в полости цеолита. Очевидно, что используемый кетон должен быть линейным для проникновения через узкие входные отверстия внутрь большой полости, а карбонильная группа должна находиться в середине углеродной цепи. В результате взаимодействия предшественников (гексаметилендиамина с находящимся в полости носителя диэтилкетон) образуется азометиновый Т-образный якорный фрагмент, который вследствие пространственных затруднений не может выскользнуть из большой полости цеолита. Дальнейшее взаимодействие внешней аминогруппы с 3-ацетилфталоцианином Fe^{II} приводит к структуре (рис. 4.16) [230]:

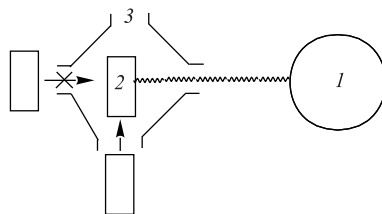


Рис. 4.15. Схема топологического закрепления металлокомплекса (1) на цеолите с узкими входными окнами (3) с помощью Т-образного фрагмента, полученного *in situ* из адсорбированного линейного предшественника (2)

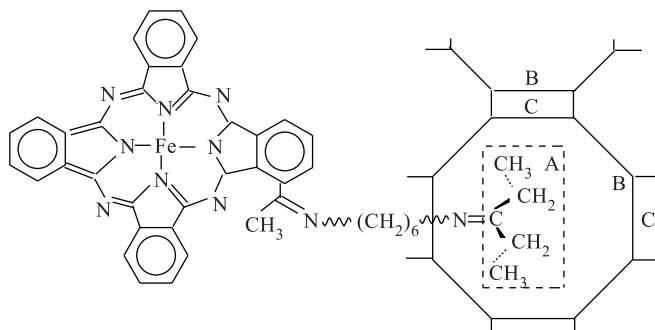


Рис. 4.16. Схема топологического закрепления фталоцианинового комплекса железа. А — Т-образный якорь, В — полость цеолита, С — окно

Метод *in situ* суживающихся пор используется при жидкофазном способе формирования якорных фрагментов в цеолитах X и Y с учетом константы избирательной адсорбции растворителя пористым носителем. В таком случае растворитель выполняет одновременно две функции — функцию среды и предшественника якорного фрагмента. Как известно, у цеолитов CaA, NaA и KA, имеющих одинаковый объем больших полостей, эффективный размер входных окон снижается от 0,5 до 0,3 нм. В результате молекула растворителя, например ацетона, свободно проникая в полости CaA, не способна проникнуть в KA. Проведя последовательно заполнение ацетоном цеолита CaA и последующий ионный обмен Ca^{2+} на K^+ , вызывают сужение пор носителя, в которых реакционноспособный растворитель прочно удерживается твердой фазой. Дальнейшая конденсация ацетона с бензидином приводит к образованию якорного фрагмента, выполняющего функции ножки

для закрепления металлокомплекса на внешней поверхности цеолита КА. На таком принципе основан синтез палладиевого катализатора [231] (рис. 4.17).

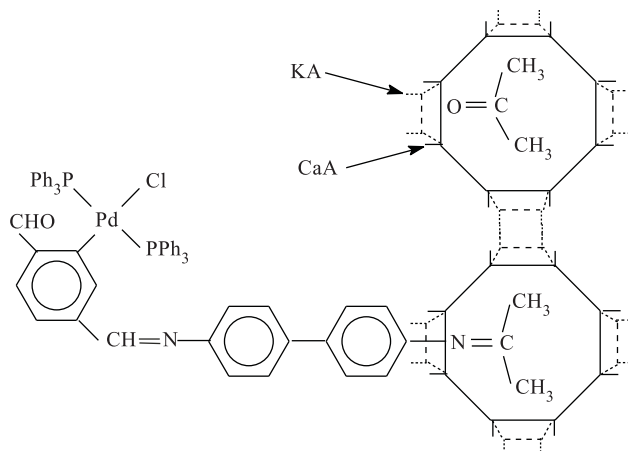


Рис. 4.17. Схема топологическо-якорного закрепления палладий-фосфинового катализатора

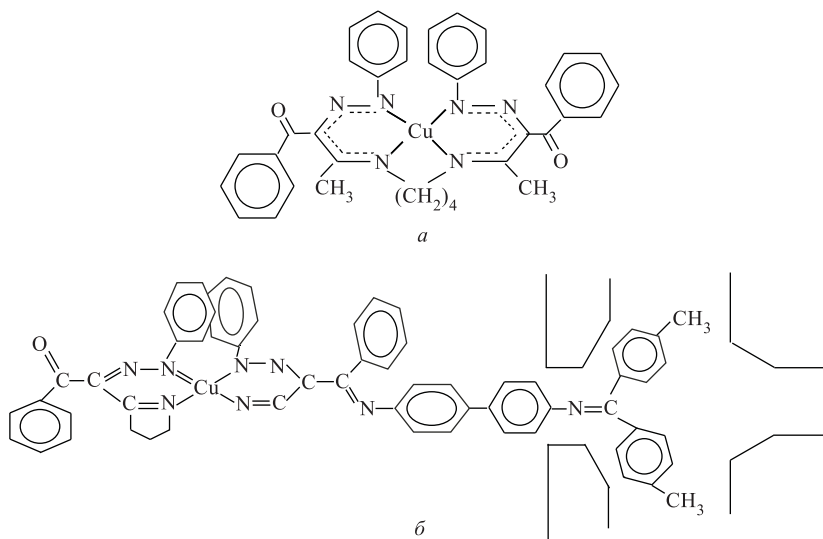


Рис. 4.18. Схема топологическо-якорного закрепления хелатов меди

Важной особенностью метода топологическо-якорного закрепления комплексов в полостях цеолитов является замена одного из лигандов исходного координационного соединения. В этом случае не исключена возможность изменения каталитических свойств прививаемого металлокомплекса по сравнению с гомогенным аналогом.

Однако имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о незначительном воздействии природы удаленного заместителя на каталитическую активность. Так, эффективная константа скорости k_{ef} жидкофазного окисления циклогексена в присутствии комплекса *a* и его гетерогенизированного аналога *б* (гетерогенизация методом топологическо-якорного закрепления с использованием Т-образного якорного фрагмента) различаются крайне незначительно и составляют $7,19 \cdot 10^{-3}$ и $7,42 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно [229] (рис. 4.18). Близость величин k_{ef} для *a* и *б* вполне понятна, учитывая достаточно большое удаление якорного фрагмента от активного центра.

Таким образом можно заключить, что к настоящему времени разработан набор методов топологического закрепления металлокомплексов на цеолитах. Весьма существенно, что обычные методы химического модифицирования мало пригодны для цеолитных носителей вследствие высокой кислотности их поверхности и стерических затруднений при синтезе. Вместе с тем понятно, что дизайн металлокомплексов, топологически закрепленных в цеолитных носителях, — многостадийный и трудоемкий процесс. Вряд ли можно ожидать, что такого рода катализаторы найдут применение в крупнотоннажных производствах. Но их применение в тонком органическом синтезе вполне реально.

4.6. Модифицирование полимерами

Классификация минеральных матриц, модифицированных низко- и высокомолекулярными соединениями. В ряду многообразных методов химического модифицирования поверхности неорганических веществ можно выделить два основных подхода: модифицирование низкомолекулярными соединениями и закрепление на поверхности высокомолекулярных соединений.

В первой группе методов отметим модифицирование кремнийорганическими соединениями, широко применяемое при синтезе сорбентов, модифицированных электродов, гетерогенных металлокомплексных катализаторов, и процессы молекулярного наслаивания летучих галогенидов металлов, детально изученные В. Б. Алесковским и сотр. (см. разд. 4.4). К достоинствам этих методов относятся образование мономолекулярного привитого слоя, высокая доступность и однородность активных центров, предсказуемость и воспроизводимость синтеза. Отметим также, что многократная обработка модификатором позволяет получать полислойные покрытия с регулируемой толщиной. Вместе с тем, подобным материалам с ковалентно закрепленными соединениями свойствен ряд недостатков. Во-первых, недостаточная гидролитическая стабильность, обусловленная, в частности, одноточечной фиксацией модификатора на поверхности. Во-вторых, наличие в большинстве типов таких материалов лишь мономолекулярного привитого слоя, что приводит к низкому общему содержанию активных центров в образце, вследствие чего многие характеристики таких материалов, например сорбционная емкость или общая каталитическая активность, значительно уступают их аналогам на основе органических полимеров. В-третьих, синтез подобных материалов зачастую относительно сложен, иногда включает применение труднодоступных модификаторов, что резко повышает стоимость готовых материалов по сравнению с их органополимерными аналогами. Указанные недостатки сужают диапазон областей использования минеральных носителей с ковалентно закрепленными низкомолекулярными соединениями.

В связи с этим все большее внимание уделяется процессам модифицирования неорганических веществ высокомолекулярными соединениями [232–237]. Понятно, что многоточечная фиксация полимерного модификатора на поверхности повышает гидролитическую стабильность материала; увеличение доли органического компонента приводит к возрастанию сорбционной активности, общей каталитической активности и других брутто-характеристик, а использование более доступных модификаторов снижает стоимость синтезированного материала.

Химическое модифицирование поверхности минеральных носителей полимера — большая самостоятельная область исследований, в которой используются как рассмотренные выше методы иммобилизации (разд. 4.1.2) и поверхностной сборки (разд. 4.1.5), так и свои специфические способы модифицирования, связанные с процессами полимеризации и поликонденсации мономеров в поверхностном слое матрицы. Дисперсные неорганические вещества, модифицированные полимерами, находят применение в адсорбции, хроматографии, катализе, но главная сфера их использования — наполнение полимерных материалов.

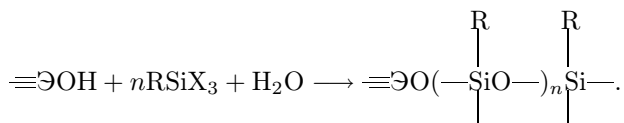
Среди модифицированных полимерами минеральных матриц можно выделить два основных класса. К первому из них относятся поверхностно-модифицированные материалы, в которых полимер привит к поверхности носителя, ко второму — материалы, в которых отсутствует непосредственная химическая связь модификатора с носителем, однако полимерный чехол не может быть снят с частицы без ее разрушения, так как они составляют единое целое.

По мере увеличения толщины полимерной пленки, выстилающей поверхность пористой минеральной частицы, происходит полное заполнение пор носителя, и он практически превращается в полимер, наполненный минеральным носителем. Понятно, что резкой границы между этими двумя типами материалов нет.

Для получения рассматриваемых материалов используют три пути: поликонденсация и полимеризация мономеров на поверхности, а также модифицирование поверхности готовыми (или заранее синтезированными) полимерами.

Поликонденсация мономеров на поверхности минеральных носителей. В большинстве случаев для поликонденсации используют кремнийорганические соединения. Это обусловлено их широкой доступностью, малой токсичностью и относительно высокой (по сравнению, например, с алюминийорганическими соединениями) стабильностью.

Если модифицирование носителей силанами общей формулы RSiX_3 проводить в присутствии влаги или добавлять воду к продукту модифицирования, не удаляя избытка модификатора, можно получить поверхностно-модифицированный материал, содержащий на поверхности химически привитый слой силоксанового полимера:

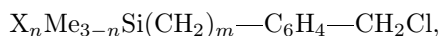


Этот способ модифицирования широко использовали в синтезе сорбентов для ВЭЖХ и газовой хроматографии. Так, Стюарт и Перри [238] для получения носителя, покрытого слоем химически связанных октадецильных групп, обрабатывали кремнезем октадецилхлорсиланом в неполярном растворителе. После удаления рас-

творителя сухой порошок обрабатывали воздухом, насыщенным водяными парами, до прекращения выделения хлороводорода. Поликонденсацию кремнийорганических соединений можно проводить и с использованием растворителей, содержащих определенное количество воды.

Другой способ получения полимерного слоя состоит в осуществлении последовательных стадий синтеза, когда на первом этапе модифицирование би- или трифункциональным силаном проводится в абсолютных растворителях с образованием мономерного покрытия, а затем группы Si—X, гидролизованные до силоксановых, используют для прививки того же силана в присутствии воды. Этим способом получены неполярные полимерные слои, содержащие до 30 % (по массе) углерода от массы сорбента. Реакции проводили с винилметилдихлорсиланом и аллилфенилдихлорсиланом [239].

Получение сорбентов, модифицированных полисилоксанами, можно проводить и со смесью различных по функциональности силанов. Так, Новотны с сотр. [70] использовал смесь три-, би- и монофункциональных силанов общей формулы



где $m = 1 \div 4$; $n = 1 \div 3$.

Хлорметильные группы в дальнейшем превращали в спиртовые, нитрильные, карбоксильные и в аминогруппы.

Другой подход состоит в том, что полимерный слой получают нанесением на минеральный носитель продуктов поликонденсации мономеров. Таким способом получены поверхностно-модифицированные материалы, содержащие на поверхности хлорпропильные, глицидоксипропильные, цианэтильные и метакрилоксипропильные группы.

Ясно, что при увеличении толщины привитого слоя увеличивается емкость сорбентов, но падает скорость установления сорбционного равновесия. Прививая достаточно тонкий слой полимера, можно увеличить емкость сорбентов, существенно не ухудшая кинетических характеристик сорбции. С этой целью была проделана работа [240], в которой путем послойного нанесения приготовлен набор сорбентов с различным содержанием модификатора, в качестве которого использовали γ -аминопропилтриэтоксисилан. Реакции прививки осуществляли в абсолютном ксилоле, чтобы исключить образование полисилоксанов. После гидролиза непрореагировавших этоксигрупп до силанольных проводили следующую стадию модифицирования, используя абсолютные растворители. Таким способом были получены регулируемые по толщине покрытия, различающиеся содержанием аминогрупп. В работе [240] выяснено, что высокая скорость установления сорбционного равновесия сохраняется вплоть до образования трехслойного покрытия, тогда как сорбционная емкость увеличивается по сравнению с монослоем в 2 раза.

Повышения емкости сорбента добились и в работе [241], авторы которой методом поликонденсации в поверхностном слое прививали различные количества модификаторов $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ или $(\text{NaO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$.

Прививку осуществляли за один прием, используя все увеличивающееся количество модификатора. Такой способ также позволяет повысить емкость сорбентов по сравнению с емкостью мономерного покрытия в 1,5–2 раза.

Таким образом, поликонденсация в поверхностном слое (послойное нанесение или прививка за один прием) может быть эффективным средством повышения емкости поверхностно-модифицированных материалов без ухудшения кинетических характеристик сорбции.

Полимеризация на поверхности Полимеризация на поверхности выглядит внешне очень привлекательно, так как позволяет использовать для синтеза поверхностно-модифицированных материалов богатый опыт химии высокомолекулярных соединений. Модифицирование носителей полимеризующимися соединениями можно осуществить под действием различных физических факторов, вызывающих активацию мономера вблизи поверхности. Такая активация приводит к возможности образования ковалентных связей с носителем с одновременной полимеризацией в поверхностном слое. Полимеризация на поверхности минеральных подложек таких мономеров, как стирол, метакриловая кислота, метилметакрилат, акрилонитрил, винилпиридины, под действием специальных радикальных инициаторов, ионизирующего излучения или других иницирующих воздействий позволяет получать широкий набор модифицированных минеральных носителей с высоким общим содержанием органического компонента. Одним из первых в этой области появилось сообщение [242] о полимеризации стирола, α -метилстирола, бутадиена и хлоропрена в процессе помола кремнезема в шаровой мельнице. Количество привитого полимера составило 0,2–2,0% от массы полученного материала. Считается, что ответственными за иницирование полимеризации являются радикалы, образующиеся при гомолитическом разрыве связей под механическим воздействием. В работе В. А. Каргина и Н. А. Платэ [243] показано, что активными центрами, которые образуются в процессе измельчения твердых частиц и иницируют полимеризацию, являются ион-радикалы. Роль центров, стимулирующих полимеризацию, могут играть и свободные (статические) заряды, возникающие при измельчении.

Стирол и этилвиниловый эфир способны полимеризоваться на поверхности аэросила, активированного с помощью плазмы. При этом выход полимеров больше, если эфир активировать кислородной, а не аргоновой плазмой. Средняя молекулярная масса образующегося полимера 4000. Основная часть полимера прививается к поверхности.

Однако наиболее широко для иницирования полимеризации на поверхности носителей используется γ -излучение. Облученные минеральные носители способны сохранять активность для прививки в течение десятков суток. Максимальная эффективность прививки достигается в условиях монослойной адсорбции мономеров.

Весьма интересные результаты по химическому модифицированию целого ряда пористых минеральных носителей фторполимерами получены в работах М. Р. Муйдинова и сотр. [244]. Тетрафторэтилен образует привитый полимер на поверхности оксидов, облученных γ -излучением Co^{60} . Содержание полимера в материале может достигать десятков масс. процентов. Полученные поверхностно-модифицированные материалы отличаются относительно высокой лиофобностью. Показана высокая эффективность их применения в качестве биосовместимых сорбентов медицинского назначения, гемосорбентов, сорбентов для хроматографии нуклеиновых кислот, носителей для катализаторов окисления водорода. Важно отметить, что полифторсодержащие покрытия на минеральных носителях могут быть получены и методом иммобилизации соответствующих силанов, но модификаторы, одновременно содержащие фтор и кремний, чрезвычайно труднодоступны и дороги, тогда как тетрафторэтилен является крупнотоннажным промышленным продуктом, а его полимеризация на поверхности осуществляется в одну стадию и легко масштабируется.

Эффективным приемом, позволяющим смягчить условия полимеризации мономеров в поверхностном слое и одновременно гарантировать прочную ковалентную

связь носитель — полимер, является предварительное модифицирование подложек кремнийорганическими соединениями. Для этой цели предложены модификаторы общей формулы $(\text{RO})_2\text{SiMe}(\text{CH}_2)_3\Phi$, где $\Phi = -\text{OCOCCl}_3$; $-\text{NMe}_2$; $-\text{NEt}_2$. На таких предварительно модифицированных носителях можно осуществить прививочную полимеризацию виниловых мономеров под действием видимого света [245].

Изучены особенности полимеризации на минеральных подложках, содержащих привитые к поверхности пероксиды. При повышенных температурах такие носители дают радикалы, что позволяет осуществить прививку разнообразных виниловых мономеров. Обзор работ в области синтеза и применения минеральных носителей, модифицированных полимеризацией в поверхностном слое, приведен в [232].

Следует подчеркнуть, что закономерности полимеризации на поверхности и в растворе заметно различаются. Так, наблюдается изменение констант скоростей элементарных стадий процесса; например, скорость гомолитического распада 2,2'-азобисизобутирогидразиды на поверхности увеличивается, тогда как скорость роста цепи уменьшается за счет взаимодействия мономера и полимера с поверхностью, а в системах с сильной адсорбционной связью процесс полимеризации практически не протекает. Это явление затрудняет априорный выбор условий модифицирования.

В большинстве случаев при полимеризации на поверхности не образуется гидролитически стабильных связей между полимером и носителем, и модифицирующий слой удерживается на поверхности за счет адсорбционных сил или геометрических факторов. При обработке таких материалов полярными растворителями может наблюдаться вытеснение полимера с поверхности. Для получения стабильных покрытий необходимо проводить сополимеризацию указанных мономеров с бифункциональными соединениями, например дивинилбензолом. При этом частица носителя оказывается заключенной в сетку из сшитого полимера (так называемое топологическое закрепление), образуя единое целое. Носитель эффективно экранируется закрепленным полимерным слоем от воздействия агрессивных сред, в результате чего значительно расширяется интервал гидролитической стабильности поверхностно-модифицированного материала.

Альтернативным путем является предварительное модифицирование носителя кремнийорганическими соединениями (в частности, винилтрихлорсиланом), способными выступать в качестве инициаторов роста полимерной цепи. При этом гарантируется образование прочной ковалентной связи полимера с носителем и достигается смягчение условий полимеризации в поверхностном слое.

Главные препятствия на пути использования таких материалов — трудность контроля за протеканием полимеризации на поверхности и сложность получения равномерного покрытия. Анализ данных разных авторов указывает на то, что лишь незначительная доля гидроксильных групп поверхности или привитых кремнийорганических соединений выступает в качестве инициаторов роста полимерных цепей. Происходит «островковое» заполнение поверхности, и для полного ее покрытия органическим полимером требуется большое количество модификатора. При этом наблюдается непрогнозируемое изменение структурных характеристик пористых материалов: во многих случаях удельная поверхность уменьшается в 2,5–10 раз при почти таком же уменьшении удельного объема пор. Это ухудшает массообменные характеристики поверхностно-модифицированных материалов, зачеркивая тем самым одно из основных достоинств этого класса материалов.

Процессы полимеризации на поверхности минеральных веществ используются преимущественно для синтеза наполнителей полимеров. Несмотря на ряд сообщений (см. напр., [246]) о возможности применения подобных материалов в других

областях, в частности в хроматографии, окончательное заключение может быть сделано только после детального изучения структуры привитого слоя и разработки методов управления процессом полимеризации на поверхности.

Модифицирование заранее синтезированными полимерами. На наш взгляд, сегодня более перспективно модифицирование поверхности заранее синтезированными полимерами. Это связано с тем, что имеется широкий ассортимент полимеров с известной структурой и молекулярно-массовым распределением; при необходимости достаточно просто может быть синтезирован полимер с требуемыми характеристиками. С другой стороны, в этой области имеется значительный цикл теоретических исследований по адсорбции полимеров на твердой поверхности [247–249].

К настоящему времени изучена адсорбция на поверхности минеральных веществ широкого круга полимеров, в том числе полистирола, полиметилметакрилата, полиакриловой кислоты, поли-*N*-винилпирролидона. Наиболее перспективные результаты получены при использовании полиэтиленimina (ПЭИ), обладающего высоким сродством к поверхности гидроксiliрованных носителей.

Для повышения стабильности полиэтилениминовых покрытий существуют различные приемы, в частности, предварительное модифицирование поверхности носителя кремнийорганическими соединениями, содержащими функциональные группы, способные взаимодействовать с ПЭИ. Эффективно также введение в состав полиэтиленimina ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ -групп, образующих при реакции с поверхностью прочные ковалентные связи. Наибольшую популярность приобрела сшивка адсорбированных олигомеров ПЭИ би- и поли-функциональными агентами, такими как диэпоксиды, дибромалканы и др. [250].

Получаемые материалы устойчивы к действию щелочных растворов вплоть до $\text{pH} = 14$, что значительно превышает гидролитическую стабильность минеральных носителей с ковалентно привитыми низкомолекулярными соединениями.

Интерес к материалам, содержащим нанесенный полиэтиленимин, определяется не только широким выбором путей его закрепления на поверхности, но и разнообразными возможностями его дальнейшей трансформации. Так, слабоосновные анионообменники на основе ПЭИ могут быть легко превращены в сильноосновные кватернизацией иодистым метилом или в слабокислотные катионообменники реакцией с галогенкарбоновыми кислотами или ангидридами двухосновных карбоновых кислот.

Как следует из приведенных далеко неполных данных, химическое модифицирование минеральных носителей полимерами открывает широчайшие возможности для синтеза поверхностно-модифицированных материалов самого различного назначения.

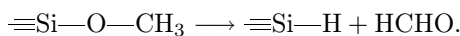
4.7. Химические реакции дефектов поверхности

До сих пор мы рассматривали реакции химического модифицирования, когда молекула модификатора взаимодействует своей якорной группировкой с функциональными группами поверхности. Вместе с тем, если поверхность твердого тела активировать с образованием точечных дефектов, то возникает возможность проведения химических реакций с их участием. В частности, таким способом осуществляют прививочную полимеризацию (см. разд. 4.6). Генерация и реакционная способность дефектов поверхности минеральных носителей — отдельная достаточно

обширная область химической физики поверхности, которую мы не рассматриваем в этой книге. Однако хотя бы упомянуть об этом направлении необходимо.

Среди работ по изучению структуры и свойств дефектов поверхности оксидов, выполненных в последнее десятилетие, следует упомянуть комплекс систематических исследований В. А. Радцига (Ин-т химической физики им. Н. Н. Семенова РАН), который реализовал этот подход на примере кремнезема (см. обзорную статью [251]).

Активация поверхности с образованием различных типов дефектов осуществлялась несколькими способами. Первый из них — механическая обработка материала в контролируемой атмосфере. Образование дефектов в этом случае связано с процессами разрыва и перегруппировки химических связей в материале под действием механических напряжений (механически активированный кремнезем — MS). Другой, термохимический метод активации поверхности кремнезема был предложен в работах Мортгерры и Лоу [252]. Он состоит в химическом модифицировании поверхности SiO_2 метанолом и последующем пиролизе образца:



При дальнейшей высокотемпературной обработке происходит разрушение поверхностного гидрида с выделением молекулярного водорода и образуется кремнезем, обладающий значительной хемосорбционной активностью («reactive silica» — RS).

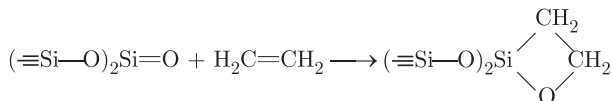
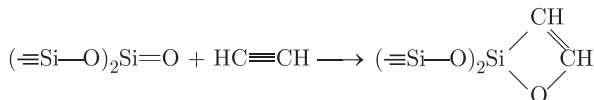
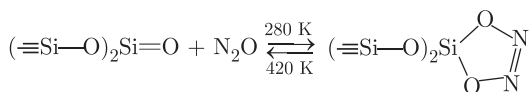
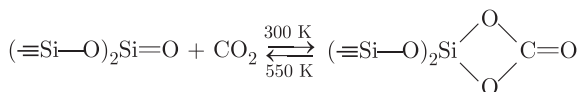
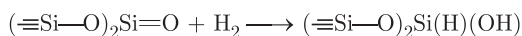
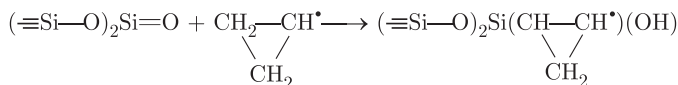
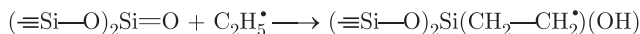
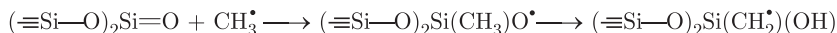
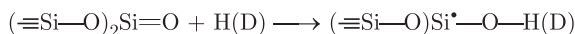
На поверхности кремнезема стабилизируются собственные дефекты двух типов, в которых атом кремния связан соответственно с тремя (парамагнитные) или двумя (диамагнитные) решеточными атомами кислорода. В. А. Радциг детально исследовал структуру и спектральные характеристики (оптические, радиоспектроскопические, ИК-спектроскопические), а также реакционную способность парамагнитных и диамагнитных точечных дефектов на поверхности SiO_2 . На многочисленных примерах показаны возможности получения привитых к поверхности высокореакционноспособных интермедиатов (табл. 4.13 и 4.14).

Таблица 4.13

**Некоторые реакции, использованные для модификации структуры
поверхностных дефектов**

Реакция	T , K
$\equiv\text{Si}^\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \equiv\text{SiOO}^\cdot$	77
$\equiv\text{Si}^\cdot + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \equiv\text{SiONN}^\cdot$	300
$\equiv\text{SiONN}^\cdot \longrightarrow \equiv\text{SiO}^\cdot + \text{N}_2$	450
$\equiv\text{SiO}^\cdot + \text{CO} \longrightarrow \equiv\text{SiOCO}^\cdot$	77
$\equiv\text{SiOCO}^\cdot \longrightarrow \equiv\text{Si}^\cdot + \text{CO}_2$	450
$\equiv\text{SiOCO}^\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \equiv\text{SiOO}^\cdot + \text{CO}_2$	200
$\equiv\text{SiOO}^\cdot + 2\text{CO}^\cdot \longrightarrow \equiv\text{Si}^\cdot + 2\text{CO}_2$	500
$>\text{Si}: + \text{O}_2 \longrightarrow >\text{Si}<\text{O}_2$	200
$>\text{Si}<\text{O}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{Si}<\text{O}_2>\text{C}=\text{O}$	250
$>\text{Si}<\text{O}_2>\text{C}=\text{O} \longrightarrow >\text{Si}=\text{O} + \text{CO}_2$	550
$>\text{Si}=\text{O} + \text{CO} \longrightarrow >\text{Si}: + \text{CO}_2$	600

Таблица 4.14

Направление химических реакций с участием группировок $\equiv\text{Si}=\text{O}$ 

Важным отличием метода модифицирования поверхности по ее функциональным группам от модифицирования по дефектам состоит в том, что вследствие более низкой (на 1–2 порядка) концентрации дефектов в последнем случае нельзя получить плотного покрытия. Расстояние между точечными дефектами составляет десятки ангстрем. Этим обстоятельством воспользовались М. Я. Мельников и сотр., которые успешно использовали активированную поверхность диоксида кремния в качестве матрицы для изоляции интермедиатов. Этими авторами продемонстрированы возможности метода матричной изоляции на поверхности для установления стадийности ряда химических превращений, для получения количественных характеристик реакционной способности интермедиатов. Обзор этих интересных работ сделан в [253].

4.8. Получение химически модифицированных материалов золь-гель методом *

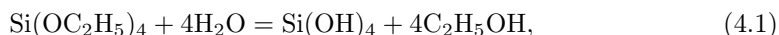
Золь-гель метод является разновидностью давно известного способа синтеза химически модифицированных материалов путем гидролитической поликонденсации [254, с. 81]. Метод гидролитической поликонденсации не нашел широкого распространения, за исключением синтеза немодифицированного микросферического силикагеля для хроматографии. Это объясняется трудностью регулирования физико-химических свойств и геометрической структуры продуктов. Иначе обстоит дело с золь-гель методом, который в настоящее время получает все большее распространение. Отметим, что с 1993 г. регулярно выходит в свет *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.

Согласно определению [255], золь-гель методом называют процесс образования геля через стадию золя, хотя нередко сюда же включается и образование порошковых материалов, строго говоря, не являющихся гелями. Существует две основные возможности получения золь-гелей с дальнейшим получением геля (желатинизацией).

1. Формирование из молекул, способных к полимеризации (поликонденсации) в результате гидролиза («алкоксидные гели»).
2. Формирование из частиц, диспергированных в жидкой среде, трехмерной сетки («частичные гели»). Эти частицы обычно получают из высокодисперсных оксидов, производимых промышленностью (например, из аэросила), а также из алкоксидов осаждением при высоких pH.

Для синтеза химически модифицированных оксидных материалов наиболее важен первый метод, поскольку в этом случае могут использоваться различные органические или элементоорганические соединения, которые будут включены в состав полученного материала.

В случае полимеризуемых гелей наиболее часто используется гидролитический процесс и полимеризация алкоколятов. Конкретные методики описаны для алкоксидов бора, магния, алюминия, кремния, титана, циркония, лантана и других элементов. В качестве модельного алкоксида в дальнейшем мы будем рассматривать тетраэтоксисилан (ТЭОС). Для него процесс описывается двумя простыми уравнениями:



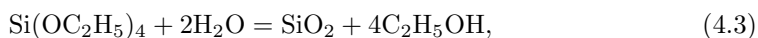
Кажущаяся простота реакций (4.1) и (4.2) не способна прояснить совокупность стадий, каждая из которых подвергается влиянию многих факторов. В исходной смеси должен присутствовать этанол для смешения ТЭОС и воды, который в то же время является продуктом реакции. Скорости реакций (4.1) и (4.2) сильно зависят от количеств добавленных воды и этанола, а также от pH. Так, при $\text{pH} < 7$ реакция (4.1) быстро завершается с разогревом исходной смеси, в то время как реакция (4.2) может потребовать для завершения дней и даже месяцев, и в результате получается мягкий гель, напоминающий желатину. При высоких значениях pH реакция (4.2) протекает очень быстро и приводит к образованию творожистых осадков. Для ускорения реакции (4.1) рекомендуется применять ультразвуковое облучение.

* Раздел написан при участии канд. хим. наук С. З. Бернадюка.

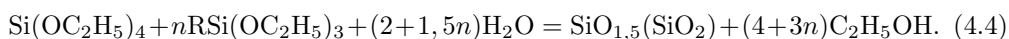
Варьируя соотношение реагентов и способ гидролиза, можно после прокаливания получать силикагели с удельной поверхностью от единиц до сотен м²/г. Широкое распространение получили работы, в которых используются смеси алкоксидов различных элементов.

В контексте настоящей книги основной интерес к золь-гель методу связан с получением материалов, которые бы включали органические молекулы, так называемые Ормосилы (Ormosil — organically modified silica). Можно выделить два крайних типа материалов: органические молекулы, химически связанные с основной массой геля, и органические молекулы, находящиеся в массе геля, как в ловушке. Иногда говорят и о третьем типе материалов, когда сначала получают пористый оксидный гель, а затем его пропитывают раствором, содержащим органическое соединение [256]. Но эти материалы рассматриваются при описании известного метода модифицирования — ковалентной иммобилизации.

Включение в состав реакционной смеси алкоксидов с функциональной группой. Суммарный результат проведения золь-гель процесса описывается уравнением



которое несколько усложняется при введении дополнительных функциональных силанов, например триалкоксисилана:



Отметим, что чистый триалкоксисилан может сам по себе при гидролизе образовывать трехмерную сетку, но для включения в трехмерную структуру моно- и диалкоксисиланов наличие ТЭОС является обязательным.

Уравнения (4.3) и (4.4) безусловно являются идеализированными, так как предполагается, что каждая связь Si—O— «находит» атом кремния, в то время как в условиях реального процесса весьма значительная часть таких связей заканчивается водородом или негидролизованной алкильной группой; к тому же на поверхности имеются гидроксильные группы.

Функциональная группа R может иметь самую разную природу: от простого алкильного радикала до сложного остатка комплекса переходного металла. Как уже упоминалось, алкоксиды других элементов с функциональной группой также могут быть вовлечены в золь-гель процесс [257].

Приведем несколько примеров, дающих представление о золь-гель методе в присутствии функциональных силанов.

Исходя из $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{OMe})_3$ в отсутствии ТЭОС получили ксерогель, вероятно, слоистой структуры, что предполагает лиофильное взаимодействие между конденсирующимися молекулами [258]. Согласно рис. 4.19, были получены материалы, содержащие порфириновый комплекс трехвалентного железа [259].

В работе [260] синтезированы комплексы Ru, Ir, Rh, Pt и Pd с фосфиновыми лигандами с триэтоксисилильной якорной группировкой $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ (R = Me, Ph). Эти комплексы вводили в золь-гель конденсацию с ТЭОС при 20–50-кратном избытке последнего. Полученные образцы имели удельную поверхность в диапазоне 70–800 м²/г и диаметр пор 2–4 нм (по азоту). При большем количестве ТЭОС удельная поверхность образцов достигала максимальных значений, но на размер пор это не влияло. Образцы были использованы для каталитического синтеза диметилформамида и метилформиата в сверхкритическом диоксиде углерода.

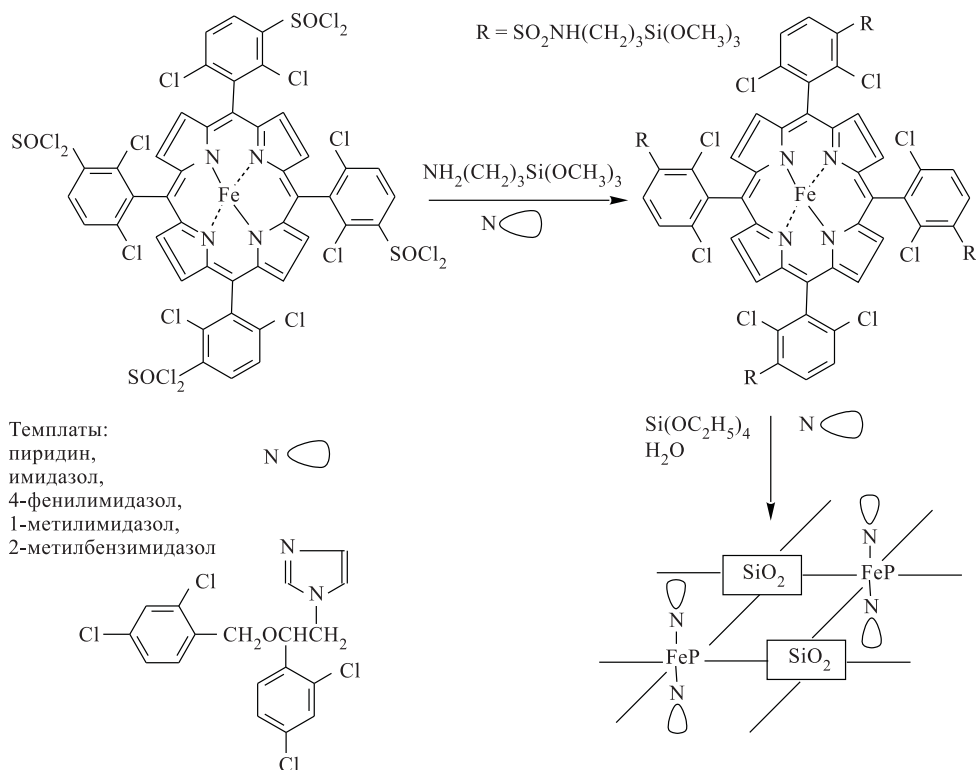


Рис. 4.19. Синтез закрепленного порфиринового комплекса железа (III) золь-гель методом

Инкапсулирование органических молекул в ходе золь-гель процесса. Описанный в предыдущем разделе метод требует применения весьма труднодоступных модификаторов с алкоксисилильной группой, тогда как в методе инкапсулирования нет необходимости в получении такого рода соединений, так как закрепление осуществляется посредством фиксации молекул в трехмерной сетке геля. Понятно, что этот метод значительно более универсален, но не применим к молекулам небольшого размера, которые могут вымываться из гелевой структуры. В обзоре [261] даются исчерпывающие сведения об основных материалах, получаемых этим методом: химические и ферментативные сенсоры, разновидности оптических материалов и т. д.

В табл. 4.15 приведено сопоставление трех методов закрепления органических соединений в минеральных матрицах: пропитка, иммобилизация, золь-гель инкапсулирование.

На наш взгляд, есть еще один недостаток, существенно ограничивающий применение золь-гель метода по сравнению с ковалентной иммобилизацией. В процессе получения минеральных носителей, в частности кремнезема, их прокалывают с целью придания необходимых поверхностно-пористых характеристик и механической прочности. Возможность прокалывания золь-гель образцов с включенными органическими соединениями определяется их невысокой, как правило, термостабильностью, и такие образцы не отличаются механической прочностью, легко подвержены

Таблица 4.15

Сопоставление различных методов гетерогенизации органических соединений

Характеристика метода	Метод		
	Пропитка	Иммобилизация	Золь-гель инкапсулирование
Общность	Общий	Специальный	Общий
Свойства реагента	Сохраняются	Меняются	Сохраняются
Подвижность внутри частиц	Высокая	Низкая	Средняя
Емкость	То же	То же	Высокая
Смываемость	—”—	—”—	Средняя
Стабильность	Низкая	Высокая	Средняя
Срок хранения	То же	То же	Высокий
Стоимость	—”—	—”—	Средняя

истирианию. Но надо признать, что основным направлением применения золь-гель инкапсулированных органических соединений является производство оптических материалов, где механическая прочность не столь критична.

Список литературы

1. *Неймарк И. Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. — Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
2. *Джигит О. М. и др.* // ДАН СССР. 1950. Т. 70. № 3. С. 441.
3. *Borello E., Zecchina A., Morterra C.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. p 9. P. 2938.
4. *Тертых В. А.* // Адсорбция и адсорбенты. — Киев: Наукова думка, 1983. С. 3.
5. *Стрелко В. В., Каниболоцкий В. А.* // Коллоидн. ж. 1971. Т. 33. № 5. С. 750.
6. *Deuel H. et al.* // Helv. Chim. Acta. 1959. V. 42. № 4. P. 1160.
7. *Unger K. K.* Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography // J. Chromatogr. Library. 1979. V. 16. P. 336.
8. *Айлер Р.* Химия кремнезема / Пер. с англ. / Под ред. В. П. Прянишникова. — М.: Мир, 1982. 1127 с.
9. *Киселев А. В., Лыгин В. И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. — М.: Наука, 1972. 459 с.
10. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. — М.: Мир, 1969. 514 с.
11. *Киселев А. В. и др.* // Коллоидн. ж. 1960. Т. 22. № 6. С. 671.
12. *Тертых В. А. и др.* // Теорет. и эксперим. хим. 1975. Т. 11. № 2. С. 174.
13. *Тертых В. А. и др.* // Там же. 1982. Т. 18. № 6. С. 717.
14. *Murrell L. L.* Corporate Research Laboratories Exxon Research and Engineering Company Linden. — N.Y.: Acad. Press, 1976. CR2–35. P. 76.
15. *Blackman L. C. F., Harrop R.* // J. Appl. Chem. 1968. V. 12. № 2. P. 43.
16. *Roumeliotis P., Unger K.* // J. Chromatogr. 1978. V. 149. P. 211.
17. *Berendsen G. E, Pikaart K. A., de Galan L.* // J. Liq. Chromatogr. 1980. V. 3. № 10. P. 1437.
18. *Киселев А. В., Лисичкин Г. В., Никитин Ю. С. и др.* // ЖФХ. 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
19. *Староверов С. М., Никитин Ю. С., Лисичкин Г. В.* // ЖФХ. 1982. Т. 56. № 11. С. 2813.
20. *Староверов С. М., Нестеренко П. Н., Лисичкин Г. В.* // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1980. Т. 21. № 4. С. 370.
21. *Okamoto M., Yamada E.* // J. Chromatogr. 1984. V. 283. P. 61.
22. *Little C. J. et al.* // Ibid. 1979. V. 171. P. 431; 435.
23. *Verzele M., Mussche P.* // Ibid. 1983. V. 254. P. 117.
24. *Ворошилова О. И., Киселев А. В., Никитин Ю. С.* // Коллоидн. ж. 1980. Т. 42. № 3. С. 223.
25. *Тертых В. А., Белякова Л. А.* Химические реакции с участием кремнезема. — Киев: Наукова думка, 1991. 260 с.
26. Общая органическая химия. Соединения селена, теллура, кремния, бора / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. — М.: Химия, 1984. 544 с.
27. *Eaborn C., Walton D. R. M.* // J. Organomet. Chem. 1965. V. 4. P. 217.
28. *Weidenbruch M., Peter W., Pierrard C.* // Angew. Chem. Int. Edn. 1976. V. 15. P. 43.
29. *Fadeev A. Y., Staroverov S. M.* // J. Chromatogr. 1988. V. 447. P. 103.
30. *Тертых В. А., Мащенко В. М., Чуйко А. А., Павлов В. В.* Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. — М., 1973. Т. 4. С. 37.
31. *Fyfe C. A., Zhang Y., Aroca P.* // JACS. 1992. V. 114. P. 3252.
32. *Pfleiderer B., Albert K., Bayer E. et al.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4189.

33. Albert K., Pfeleiderer B., Bayer E. Chemically Modified Surfaces. — NY.: Gordon and Breach, 1988. V. 2. P. 287.
34. Pfeleiderer B., Albert K., Bayer E. // J. Chromatogr. 1990. V. 506. P. 343.
35. Berg K., Unger K. K. // Kolloid Z. — Z. Polym. 1971. V. 246. P. 682.
36. Albert K., Bayer E. // J. Chromatogr. 1991. V. 544. P. 345.
37. Carvajal G. S., Leyden D. E., Quinting G. R., Maciel G. E. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 1776.
38. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. — Л.: Наука, 1976. 140 с.
39. Malygin A. A., Malkov A. A. // International Conference on Oxide Surface Chemistry and Reaction Mechanisms. Kiev, Ukraine, September 13–20. 1992. P. 45.
40. Павлов В. В., Тертых В. А., Чуйко А. А., Казаков К. П. // Адсорбция и адсорбенты. 1976. Т. 4. С. 62.
41. Kohlschuetter H. W., Boegel U. // Fortschr. Koll. Polym. 1977. V. 55. P. 29.
42. Ellestad O. H., Blindheim U. // J. Mol. Catal. 1985. V. 33. P. 275.
43. Максимов Н. Г., Кушнарёва Е. Г., Захаров В. А. и др. // КиК. 1974. Т. 15. С. 738.
44. Мащенко А. И. // КиК. 1974. Т. 15. С. 1015.
45. Киселев А. В., Лыгин В. И., Щепалин К. Л. // ЖФХ. 1985. № 6. С. 1521.
46. Possemiers K., Vrancken K. C., van den Voort P., Vansant E. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91(14). P. 2171.
47. Касперский В. А., Павлов В. В., Платотник В. Н., Чуйко А. А. // ДАН УССР. 1983. № 8(Б). С. 33.
48. Касперский В. А., Брей В. В., Чуйко А. А. // Ж. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49. С. 460.
49. Додонов В. А., Лыгин В. И., Молотовщикова М. Б. и др. // ЖФХ. 1990. Т. 64. р9. С. 2430.
50. Молотовщикова М. Б., Мардилович П. П., Лысенко Г. Н., Седова Л. Г. // Хим. физика. 1995. Т. 14. С. 151.
51. Nedez C., Lefebvre F., Choplin A. et al. // JACS. 1994. V. 116. P. 3039.
52. Mingalyov P. G., Rzhhevsky D. V., Perfiliev Yu. D., Lisichkin G. V. // J. Coll. Int. Sci. 2001. V. 241. P. 434.
53. Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В. // ДАН СССР. 1979. Т. 247. № 1. С. 117.
54. Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В., Иванов В. М. // Там же. 1980. Т. 250. № 3. С. 635.
55. Lochmuller C. H., Marshall S. F., Wilder D. R. // Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 19.
56. Nondek L., Malek J. // J. Chromatogr. 1978. V. 155. P. 187.
57. Martin S. A., Lough W. J., Bryan D. G. // J. High Resol. Chromatogr. 1980. V. 3. P. 33.
58. Muller A. J., Carr P. W. // J. Chromatogr. 1984. V. 284. P. 33.
59. Lochmuller C. H., Amoss C. W. // Ibid. 1975. V. 108. P. 85.
60. Bischoff R., McLaughlin L. W. // Ibid. 1983. V. 270. P. 117.
61. Becker N., Unger K. K. // Chromatogr. 1979. V. 12. P. 539.
62. Хроматография в биологии и медицине // Тез. докл. I Всес. конф. Москва, 21–25 ноября 1983 г. — М.: Наука, 1983. 303 с.
63. Small D. A. P., Atkinson T., Lowe C. R. // J. Chromatogr. 1981. V. 216. P. 175.
64. Gubitz G., Jellens W., Santi W. // J. Chromatogr. 1981. V. 203. P. 377.
65. Малиновский В. А., Староверов С. М., Лисичкин Г. В. // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1984. Т. 25. № 1. С. 80.
66. Hagemeier E. et al. // J. Chromatogr. 1983. V. 268. P. 291.
67. Crowther J. B., Fazio S. D., Hartwick R. A. // Ibid. 1983. V. 282. P. 619.
68. Astmus P. A., Low C. E., Novotny M. J. // Ibid. 1976. V. 119. P. 25.
69. Novotny M. et al. // Anal. Chem. 1973. V. 45. P. 971.

70. *Asmus P. A., Low C. E., Novotny M.* // J. Chromatogr. 1976. V. 123. P. 109.
71. *Мотина Л. И., Борисова В. Н., Федотов Н. С. и др.* // Прикл. биохим. и микробиол. 1982. Т. 18. № 3. С. 352.
72. *Matlin S. A. et al.* // Proc. Anal. Div. Chem. Soc. 1979. V. 16. № 2. P. 354.
73. *Gimpel M., Unger K. K.* // Chromatogr. 1982. V. 16. № 2. P. 117.
74. *Бернадож С. З. и др.* // ЖВХО. 1982. Т. 27. р5. С. 586.
75. *Официров В. И., Ямицков В. Ф.* // Биоорг. Хим. 1983. Т. 9. № 9. С. 1248.
76. *Sugawara K. F., Weetall H. H., Schucker G. O.* // Anal. Chem. 1974. V. 46. № 4. P. 489.
77. *Feibush B., Cohen M. J., Karger B. L.* // J. Chromatogr. 1983. V. 282. № 1. P. 3.
78. *Narayanan S. R., Knochs S., Crane L. J.* // Ibid. 1990. V. 503. P. 93
79. *Аффинная хроматография. Методы* / Под ред. П. Дина, У. Джонсона, Ф. Мидла. — М.: Мир, 1988. 280 с.
80. *Larsson P. O., Glad M., Hansson L. et al.* // Adv. Chromatogr. 1983. V. 21. P. 41.
81. *Phillips D. J., Bell-Alden B., Cava M. et al.* // J. Chromatogr. 1991. V. 536. P. 95.
82. *Livingston A. G., Chase H. A.* // Ibid. 1989. V. 481. P. 159.
83. *Ernst-Cabrera K., Wilchek M.* // Ibid. 1987. V. 397. P. 187.
84. *Kasai K. J., Ishii S. I.* // J. Biochem. (Tokyo). 1975. V. 77. P. 281.
85. *Landgrebe M. E., Wu D., Walters R. R.* // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 1607.
86. *Mingalyov P. G., Fadeev A. Y.* // J. Chromatogr. 1996. V. 719. P. 291.
87. *Тертых В. А., Белякова Л. А., Колотуша Т. П. и др.* // Адсорбция и адсорбенты. 1983. Т. 11. С. 18.
88. *Weetall H. H.* // Biochim. Biophys. Acta. 1970. V. 212. р1. P. 1.
89. *Мутин Ю. В., Озуй С. А., Тертых В. А.* // Биоорг. Хим. 1985. Т. 11. № 11. С. 1476.
90. *Fulcher C., Crowell A., Bayliss R. et al.* // Anal. Chim. Acta. 1981. V. 129. P. 29.
91. *Nonder L.* // J. Chromatogr. 1983. V. 373. P. 61.
92. *Porter M. D., Bright T. B., Allara D. L. et al.* // JACS. 1987. V. 109. P. 3559.
93. *Bain C. D., Troughton E. B., Tao Y. T. et al.* // Ibid. 1989. V. 111. P. 321.
94. *Walczak M. M., Chung C., Stole S. M. et al.* // Ibid. 1991. V. 113. P. 2370.
95. *Bryant M. A., Pemberton J. E.* // Ibid. 1991. V. 113. P. 3629.
96. *Wirdig C. A., Chung C., Porter M. D.* // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 310. P. 335.
97. *Groat K. A., Creager S. E.* // Langmuir. 1993. V. 9. P. 3668.
98. *Bharati S., Yegnaraman V., Rao G. P.* // Langmuir. 1993. V. 9. P. 1614.
99. *Ron H., Rubinstein I.* // JACS. 1998. V. 120. P. 13444.
100. *Wagner D., Gerischer H.* // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 258. P. 127.
101. *Everett W. R., Fritsch-Fauls I.* // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 307. P. 253.
102. *Nuzzo R. G., Fusco F. A., Allara D. L.* // JACS. 1987. V. 109. P. 2358.
103. *Алешин В. Г., Снежнов А. А., Богатырева Г. П., Круг В. Б.* Химия поверхности алмаза. — Киев: Наукова Думка, 1990. 200 с.
104. *Алесковский В. Б.* Курс химии надмолекулярных соединений. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 284 с.
105. *Кулакова И. И., Руденко А. П.* // Сверхтвердые материалы. 2001. № 1. С. 40.
106. *Boehm H. P.* // Kolloid Z. — Z. Polymer. 1968. Bd. 227. № 1–2. P. 17.
107. *Sappok R., Boehm H. P.* // Carbon. 1968. V. 6. № 3. P. 283.
108. *Boehm H. P.* // Adv. Catal. 1966. V. 16. P. 179.
109. *Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.* // Ж. прикл. хим. 1978. Т. 51. № 11. С. 2572.
110. *Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.* // Там же. 1979. Т. 52. № 1. С. 199.

111. Гордеев С. К., Смирнов Е. П., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. // Там же. 1980. Т. 53. № 1. С. 199.
112. Гордеев С. К., Смирнов Е. П. // ЖОХ. 1983. Т. 53. № 5. С. 994.
113. Смирнов Е. П., Гордеев С. К. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 1. С. 88.
114. Тарковская И. А. Окисленный уголь. — Киев: Наукова Думка, 1981. 198 с.
115. Schindler F., Schmidbaur H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967. V. 6. P. 683.
116. Amati D., Kovals E. et al. // Langmuir. 1988. V. 4. P. 329.
117. Яцюк С. П., Бреу В. В., Чуйко А. А. // ЖФХ. 1988. Т. 62. С. 1940.
118. Fadeev A. Y., McCarthy T. J. // JACS. 1999. V. 121. P. 12184.
119. Helmy R., Fadeev A. Y. // Langmuir. 2002. V. 18(23). P. 8924.
120. Rigney M. P. // Ph. D. Thesis. University of Minnesota, Minneapolis MN. 1988.
121. Yu J., El Russi Z. // J. Chromatogr. 1993. V. 631. P. 91.
122. Moses R. P., Wier L. M., Lennox J. C. et al. // Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 576.
123. Finklea H. O., Murray R. W. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 353.
124. Tsubokawa N., Kogure A. // J. Polymer Sci. 1991. V. 29. P. 697.
125. Mahon M., Wulser K. W., Langell M. A. // Langmuir. 1991. V. 7. P. 486.
126. Xiao S.-J., Textor M., Spencer N. D. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 5507.
127. Gamble L., Hugenschmidt M. B., Campbell C. T. et al. // JACS. 1993. V. 115. P. 12096.
128. Gamble L., Jung L. S., Campbell C. T. // Langmuir. 1995. V. 11. P. 4505.
129. Gamble L., Henderson M. A., Campbell C. T. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 4536.
130. Ojeda F., Castro-Garcia A., Gomez-Alexandre C., Albella J. M. // J. Mater. Res. 1998. V. 13. P. 2308.
131. Rebhan M., Rohwerder M., Stratmann M. // App. Surf. Sci. 1999. V. 140. P. 99.
132. Shinohara M., Maehama T., Niwano M. // Ibid. 2000. V. 162–163. P. 161.
133. Tada H., Tanaka M. // Thin Solid Films. 1996. V. 281–2. P. 404.
134. Tada H., Nakamura K., Nagayama H. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 12452.
135. Tada H. // Langmuir. 1995. V. 11. P. 3281.
136. Tada H. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 966.
137. Tripp C. P., Hair M. L. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 5693.
138. Voronkov M. G., Mileshekevitch V. P., Yuzhelevskii Yu. A. The Siloxane Bond. — N. Y.: Consult. Bur., 1978.
139. Folkers J. P., Gorman C. B., Laibinis P. E. et al. // Langmuir. 1995. V. 11(3). P. 813.
140. Pawsey S., Yach K., Halla J., Reven L. // Ibid. 2000. V. 16. P. 3294.
141. Marguerettaz X., Fitzmaurice D. // Ibid. 1997. V. 13. P. 6769.
142. Schafer W. A., Carr P. W., Funkenbusch E. F. et al. // J. Chromatogr. 1991. V. 587(2). P. 137.
143. Randon J., Blanc P., Paterson R. // J. Membrane Sci. 1995. V. 98. P. 119.
144. Gao W., Dickinson L., Grozinger C. et al. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 6429.
145. Van Alsten J. G. // Ibid. 1999. V. 15. P. 7605.
146. Clearfield A., Smith G. D. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 431.
147. Pawsey S., Yach K., Reven L. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 5205.
148. Sung C. S. P., Lee S. H. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1978. V. 19. № 2. P. 788.
149. Kono M., Sun X., Li R. et al. // Surf. Rev. Lett. 2001. V. 8. P. 43.
150. Parker A. A., Kolek P. L. // J. Adh. 2000. V. 73. P. 197.
151. Quinton J., Thomsen L., Dastoor P. // Surf. Int. Anal. 1997. V. 25. № 12, P. 931.
152. Furukawa T., Eib N. K., Mittal K. L., Anderson H. R., Jr. // J. Coll. Int. Sci. 1983. V. 96. P. 322.

153. *Petrinin M. A., Nazarov A. P., Mikhailovski Y. N.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 251.
154. *Lee I., Wool R. P.* // Thin Solid Films. 2000. V. 379. P. 94.
155. *Salou M., Yamazaki S., Nishimiya N., Tsutsumi K.* // Coll. Surf. A, Physicochem. and Eng. Asp. 1998. V. 139. P. 299.
156. *Allara D. L.* // Biosensors & Bioelectronics. 1995. V. 10. P. 771.
157. *Ramsier R. D., Henriksen P. N., Gent A. N.* // Surf. Sci. 1988. V. 203. P. 72.
158. *Messerschmidt C., Schwartz D. K.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 462.
159. *Rohwerder M., Stratmann M.* // MRS Bulletin. 1999. V. 24. № 7. P. 43.
160. *Dobson K. D., McQuillan A. J.* // Spectrochim. Acta Part A. 1999. V. 55. P. 1395.
161. *Dobson K. D., McQuillan A. J.* // Ibid. 2000. V. 56. P. 557.
162. *Wallace R. M., Chen P. J., Henck S. A., Webb D. A.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. P. 1345.
163. *Thompson W. R., Pemberton J. E.* // Langmuir. 1995. V. 11. P. 1720.
164. *Woodward J. T., Schwartz D. K.* // JACS. 1996. V. 118. P. 7861.
165. *Woodward J. T., Ulman A., Schwartz D. K.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 3626.
166. *Neves B. R. A., Salmon M. E., Russell P. E., Troughton E. B., Jr.* // Ibid. 2001. V. 17. P. 8193.
167. *Neves B. R. A., Salmon M. E., Russell P. E., Troughton E. B., Jr.* // Ibid. 2000. V. 16. P. 2409.
168. *Yamamoto K., Otsuka H., Wada S-I., Takahara A.* // Trans. Mater. Res. Soc. Japan 2001. V. 26. P. 893.
169. *Yamamoto K., Otsuka H., Wada S-I., Takahara A.* // Chem. Letters. 2001. V. 11. P. 1162.
170. *Haehner G., Hofer R., Klingenfuss I.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 7047.
171. *Randon J., Paterson R. J.* // Membrane Sci. 1997. V. 134. P. 219.
172. *Nedez C., Choplin A., Lefebvre F., Basset J. M.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 1575.
173. *Nedez C., Theolier A., Lefebvre F. et al.* // JACS. 1993. V. 115. P. 722.
174. *de Mallmann A., Lot O., Perrier N., et al.* // Organometallics. 1998. V. 17. P. 1031.
175. *Ballivet-Tkatchenko D., dos Santos J. H. Z., Malisova M.* // Langmuir. 1993. V. 9. P. 3513.
176. *Мингалева П. Г., Ржевский Д. В., Перфильев Ю. Д., Лисичкин Г. В.* // ВМХ. Сер. 2. Хим. 2000. Т. 41. № 1. С. 53.
177. *Мингалева П. Г., Ржевский Д. В., Леенсон И. А., Лисичкин Г. В.* // 2-я Международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». — СПб., 1998. С. 187.
178. *Мингалева П. Г., Ржевский Д. В., Лисичкин Г. В.* // I Всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнология». — СПб.—Хилово, 1999. С. 40.
179. *Кочешков К. А., Землянский Н. Н., Шевердина Н. И., Панов Е. М.* Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец / Под ред. А. Н. Несмеянова, К. Н. Кочешкова. — М.: Наука, 1968. 330 с.
180. *Бучнев М. В., Мингалева П. Г., Лисичкин Г. В.* // Изв. РАН, сер. хим. 2001. № 9. С. 1613.
181. *Morrow B. A., Lang S. J.* // Langmuir. 1994. V. 10. P. 756.
182. *Tsuji K., Yamamoto T.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. № 9. P. 1011.
183. *Adler P., Startmann J.* // FATIPEC Congr. 1998. V. 14 (B). P. 1233.
184. *Kosuke N., Seiji W.* // Jpn. Kokai Tokyo Koho. JP Pat. 219.150 [98219.150] (Cl. C09D5/38); Chem. Abstr. 1998. V. 129. № 16. P. 204209.
185. *Noak M., Koelch P., Bentrup U. et al.* // J. Caro, Chem. Ing. Tech. 1998. V. 70(10). P. 1331.
186. *Rigney M. P., Funkenbusch E. F., Carr P. W.* // J. Chromatogr. 1990. V. 499. P. 291.
187. *Yee C., Kataby G., Ulman A. et al.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 7111.
188. *Sahoo Y., Pizem H., Fried T. et al.* // Ibid. 2001. V. 17. P. 7907.

189. *Textor M., Ruiz L., Hofer R. et al.* // *Ibid.* 2000. V. 16. P. 3257; 1995. T. 14. № 9. С. 151.
190. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий / Под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова. — М.: Наука, 1964. 500 с.
191. *Wiberg E., Schuetterlin W.* // *Z. Anorg. Chem.* 1931. B. 202. S. 1.
192. *Torrsell K.* // *Acta Chem. Scand.* 1954. V. 8. P. 1779.
193. Бописов А. Е. // Изв. АН СССР. ОХН. 1951. С. 402.
194. *Michaelis A.* // *Becker P. Ber.* 1882. B. 27. S. 244.
195. *Muetterties E. L.* // *JACS.* 1960. V. 82. P. 4163.
196. Спиридонов В. С., Мингалев П. Г., Лисичкин Г. В. // ВМУ. Сер. Хим. 2002. Т. 43. № 5. С. 315.
197. Кольцов С. И., Алесковский В. Б. // Ж. прикл. хим. 1967. Т. 40. № 12. С. 2774.
198. Алесковский В. Б. // Там же. 1974. Т. 47. № 10. С. 2145.
199. Алесковский В. Б. // Вестн. АН СССР. 1975. № 6. С. 48.
200. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений. — СПбГУ, 1996. 252 с.
201. Волкова А. Н., Смирнов В. М., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. // ЖОХ. 1972. Т. 42. № 7. С. 1431.
202. Ежовский Ю. К. // Соросовский образоват. ж. 2000. Т. 6. № 1. С. 56.
203. Алехин А. П. Физико-химические основы субмикронной технологии. — М., 1996. 178 с.
204. Толстой В. П. // Усп. хим. 1993. Т. 62. № 3. С. 260.
205. Малыгин А. А. // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 4. С. 617.
206. *Malygin A. A., Malkov A. A., Dubrovenskii S. D.* // *Adsorption on new and modified inorganic sorbents.* — Elsevier, 1996. V. 99. P. 213.
207. Кучеров С. В., Дергачев В. Ф., Малыгин А. А. и др. // Хим. пром. 1987. № 7. С. 149.
208. Малыгин А. А. // Ж. прикл. хим. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585.
209. *Malygin A. A.* // *Comp. Int.* 1998. V. 5. № 6. P. 561.
210. *Pessa M., Makela R.* // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 38. № 3. P. 131.
211. *Suntola T.* // *Mater. Sci. Rep.* 1989. V. 4. № 7. P. 265.
212. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. — Новосибирск: Наука, 1980. 240 с.
213. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Тез. Всес. сов. Новосибирск, июнь 1977. — Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1977. С. 23.
214. Лисичкин Г. В. и др. // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1976. Т. 17. № 4. С. 467–471.
215. *Theolier A. et al.* // *J. Organometal. Chem.* 1980. V. 191. № 3. P. 415–419.
216. *Robertson J., Webb I. et al.* // *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A.* 1974. V. 341. № 3. P. 383–387.
217. *Goodwin J. G., Naccache C.* // *J. Molec. Catal.* 1982. V. 14. № 2. P. 259–262.
218. *Besson B. et al.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. № 12. P. 569–571.
219. *Collier G. et al.* // *J. Catal.* 1983. V. 80. № 1. P. 154–171.
220. Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов // Тез. Всес. совещ. — Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1978. 326 с.
221. *Foger K., Anderson J. B.* // *J. Catal.* 1979. V. 59. № 3. P. 325–339.
222. *Lisichkin G. V., Yuffa A. Ya., Kudryavtsev G. V.* // *Proc. of the 8th Intern. Congr. Catal.* W. Berlin, 3–8 jule 1984. Florida — Basel, Verlag Chemie, Weinheim — Deerfield Beach, 1984. V. 4. P. 669.

223. *Vuffa A. Ya., Panichev S. A., Lisichkin G. V.* // 29th IUPAC Congress. 1983. Abstracts. KoIn, BRD, 5–10 June. 1983. P. 373.
224. *Захаров А. Н., Королькова Т. В., Романовский Б. В.* // Коорд. хим. 1986. Т. 12. № 1. С. 94.
225. *Zakharov A. N., Figueiredo J. L., de Casto B.* // Proc. Int. Symp. on zeolites and microporus crystals. ZMPC-97. Tokyo. Japan. Н.103.
226. *Zakharov A. N.* // Proc. Congr. on Catalysis EUROPACAT-III. Krakov. Poland. 1997. V. 2. P. 819.
227. *Захаров А. Н.* Морфологические особенности и каталитические свойства закрепленных на пористых носителях хелатных комплексов переходных металлов с органическими носителями. Дисс. ... докт. хим. наук. — М.: МГУ, 2001.
228. *Захаров А. Н., Зефиоров Н. С.* // Докл. РАН. 1997. Т. 357. р1. С. 60.
229. *Zakharov A. N., Zefirov N. S.* // Proc. XVIIIth ICOM. 1998. Munich. Germany. B. 103.
230. *Zakharov A. N.* // XIIth Conf. on Organomet. Chem. 1997. FELCHEM. Prague. Czech. Rep. PB 88.
231. *Захаров А. Н., Зефиоров Н. С.* // КиК. 1998. Т. 39. № 4. С. 533.
232. *Иванчев С. С., Дмитриенко А. В.* // Усп. хим. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178.
233. *Брык М. Т.* Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. — Киев: Наукова думка, 1981.
234. *Брук М. А.* // Усп. хим. 1987. Т. 56. С. 148.
235. *Павлов С. А., Брук М. А.* // Высокомолек.соед. 1987. Т. 29А. С. 118.
236. *Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б. и др.* // Там же. 1983. Т. 25А. С. 423.
237. *Дмитриенко А. В., Демидова В. А., Сасс В. П., Иванчев С. С.* // Там же. 1988. Т. 30Б. С. 172.
238. *Stewart H. N. M., Perry S. G.* // J. Chromatogr. 1968. V. 37. № 1. P. 97.
239. *Majors R. E., Hopper M. J.* // J. Chromatogr. Sci. 1974. V. 12. № 11. P. 767.
240. *Кудрявцев Г. В., Маркин С. В., Лисичкин Г. В.* // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1983. Т. 24. № 5. С. 509.
241. *Gimpel M., Unger K.* // Chromatogr. 1983. V. 17. № 4. P. 200.
242. Патент США №2728732, 1955.
243. *Каргин В. А., Платэ Н. А.* // Высокомол. соедин. 1959. Т. 1. № 4. С. 330.
244. *Муйдинов М. Р.* // РХЖ. 2002. Т. 46. № 3.
245. *Кашутина Э. А., Андрианов А. К., Жданов А. А. и др.* // ЖОХ. 1984. Т. 54. № 3. С. 657.
246. *Suzuki T. M., Itabashi O., Goto T. et.al.* // Anal. Sci. 1986. V. 2. P. 391.
247. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. — М.: Мир, 1982.
248. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. — М.: Мир, 1986.
249. *Поляков М. Л.* // Высокомол. соедин. 1987. Т. 29А. С. 2212.
250. *Кудрявцев Г. В., Вировец Ю. П., Лисичкин Г. В.* // Направленный синтез твердых веществ, вып.3. — СПб.: Изд-во СПбГУ, 1992. 52 с.
251. *Радциг В. А.* // КиК. 1999. Т. 40. № 5. С. 764.
252. *Morterra C., Low M. J. D.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1972. V. 220. P. 135.
253. *Мельников М. Я., Пергушов В. И., Осокина Н. Ю.* // КиК. 1999. Т. 40. № 5. С. 789.
254. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Химия, 1986. 248 с.
255. *Rabinovich M. E.* Sol-Gel Processing General Principles // Sol-Gel Optics. Processing and Applications. — Boston/Dordrecht/London, 1994. P. 1–38.
256. *Mackenzie J. D.* // J. Sol-Gel Sci. Tech. 1994. V. 2. P. 81.

257. *Schmidt H.* Inorganic-Organic Composites for Optoelectronics. // Sol-Gel Optics. Processing and Applications. — Boston/Dordrecht/London, 1994. P. 451.
258. *Boury B., Corriu R. J. P., Delord P., Le Strat V.* // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 265. P. 41.
259. *Ciuffi K. J., Sacco H. C., Valim J. B., et al.* // Ibid. 1999. V. 247. P. 146.
260. *Krecher O., Koppel R. A., Fraba M., Baiker A.* // J. Catal. 1998. V. 178. P. 284.
261. *Avnir D., Braun S., Lev O. et al.* Organically doped Sol-Gel porous glasses: chemical sensors, enzymatic sensors, electrooptical materials, luminescent materials and photochromic materials. // Sol-Gel Optics. Processing and Applications. — Boston/Dordrecht/London, 1994. P. 539.
262. *Fadeev A. Y., Helmy R., Marcinko S.* // Langmuir. 2002. V. 18(20). P. 1521.

Вопросы и задания к главе 4

1. При каком типе прививки (равномерном, статистическом, островковом) может быть достигнута максимальная экранированность поверхности носителя? Ответ поясните.

2. При каком типе прививки экранирование поверхности будет минимальным? Ответ поясните.

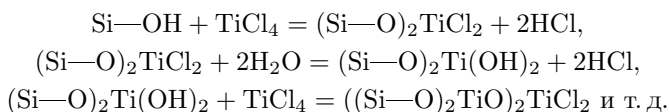
3. Почему в качестве химических модификаторов поверхности обычно используют элементоорганические соединения, чаще всего кремнийорганические, но лишь в редких случаях применяют обычные органические вещества?

4. Наивысшую плотность прививки органических молекул на поверхности кремнезема можно получить, например, заменой Si—ОН-групп на Si—Cl (обработка тионилхлоридом) с последующим взаимодействием полученного носителя с реактивом Гриньяра. Тем не менее этот способ не получил широкого распространения. Обсудите возможные причины этого.

5. С какими трудностями можно столкнуться при модифицировании кремнезема алкоксисиланами в сухих условиях?

6. Какой из силанов — 3-бромпропилдиметилхлорсилан, 3-бромпропилдиметилбромсилан или 3-бромпропилдиметилиодсилан следует взять для модифицирования кремнезема с тем, чтобы получить максимальную плотность прививки бромпропильных групп? Обсудите возможные варианты.

7. Сколько циклов «молекулярное наслаивание — гидролиз» надо провести, чтобы получить на поверхности кварца слой оксида титана толщиной 0,1 мм? Используется процесс



8. Предложите несколько способов получения привитых монослоев с концевыми карбоксильными группами на кремнеземе. Напишите уравнения реакций. Обсудите достоинства и недостатки предложенных методов.

9. Предложите наилучший, на ваш взгляд, метод получения кремнезема с привитыми меркаптогруппами методом поверхностной сборки. Объясните причину выбора.

10. Обсудите достоинства и недостатки следующих защитных групп, позволяющих получать кремнеземы с привитыми спиртовыми группами: ацетильная, метоксиметильная и триметилсилильная.

11. Какие эффекты можно наблюдать при помещении кремнезема, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисилоном, в дистиллированную воду? Будут ли меняться характеристики этого носителя, и если да, то как?

12. С какими трудностями можно столкнуться при модифицировании поверхности кремнезема оловоорганическими хлоридами?

13. Какой из модификаторов — трифенилхлорсилан или фенилтрихлорсилан, на ваш взгляд, может давать более высокую плотность прививки при модифицировании произвольного неорганического оксида (при прочих равных условиях)?

14. При химическом модифицировании пористого боросиликатного стекла октилтрихлорсиланом получился темноокрашенный продукт, тогда как и исходное стекло, и модификатор бесцветны. В чем может быть причина появления окраски?

15. С какими сложностями можно столкнуться при модифицировании оксида алюминия 3-аминопропилтриэтоксисилоном? Обсудите воспроизводимость свойств носителей, получаемых при модифицировании оксида алюминия аминотриэтоксисилоном, 3-аминопропилтриэтоксисилоном и 11-аминоундецилтриэтоксисилоном.

16. Какой из модификаторов — октилтрихлорсилан или диэтиловый эфир октилфосфоновой кислоты — при равной плотности прививки будет давать более высокую степень экранирования поверхности оксида алюминия? Ответ поясните.

17. С какими затруднениями можно столкнуться при модифицировании оксида меди (II) кремнийорганическими модификаторами? Какой тип кремнийорганических модификаторов мог бы быть наиболее пригоден для этого?

18. Почему углеродные носители нецелесообразно модифицировать кремнийорганическими модификаторами? Какой тип модификаторов можно предложить в этом случае?

19. Почему для химического модифицирования поверхности золота обычно используют тиолы и органические дисульфиды, а не силаны?

Глава 5

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СЛОЕВ

5.1. Основные типы привитых слоев кремнийорганических соединений

В химии привитых поверхностных соединений, как и в химии вообще, результат реакции часто зависит от условий проведения реакций и соотношения реагентов. Ярким примером, иллюстрирующим возможное многообразие типов привитого слоя, является реакция хлорсиланов с поверхностью кремнезема (рис. 5.1). Сравнительный анализ основных типов привитых слоев хлорсиланов на кремнеземе и обзор литературы по этой теме был проведен в работе [1].

Монофункциональные силаны (R_3SiX), имея в своем составе только одну группу, способную реагировать с поверхностью ($X = Cl, Br, OR, OH, NR_2, H$), образуют только один тип привитых структур — *ковалентно-привитые монослои*, в которых каждая молекула связана с поверхностью ковалентной связью $\equiv Si-O-Si$ (см. рис. 5.1). Реакция триметилхлорсилана с кремнеземом была одной из первых исследованных в пионерских работах по химическому модифицированию [2–7]. С тех пор выполнено значительное число исследований по механизму, условиям получения и свойствам ковалентно-привитых монослоев различных монофункциональных силанов на кремнеземе [3, 8–15].

Максимальная плотность прививки (ρ_{\max}) ковалентно-привитых монослоев монофункциональных силанов на предельно гидратированном кремнеземе определяется поперечником прививаемой молекулы. Чем более объемна закрепляемая молекула, тем меньше максимальная плотность прививки (табл. 5.1). Как видно из данных табл. 5.1, площадь, занимаемая молекулой в привитом слое ($1/\rho_{\max}$), находится в хорошем соответствии с поперечником молекулы (ω), определенным из данных по плотности жидкого модификатора. В предположении, что координационное число в жидкости равно 12, а на поверхности — 6, поперечник молекулы сферической формы может быть рассчитан по формуле [16]:

$$\omega = 1,091 \left(\frac{M}{dN_A} \right)^{2/3},$$

где M — молярная масса модификатора, d — плотность, N_A — число Авогадро.

Аналогичный вывод о том, что упаковка в плотном монослое соответствует геометрически плотной упаковке молекул, может быть получен при более строгом рассмотрении привитых молекул с учетом длин и углов связей на поверхности, а также кристаллической структуры кремнезема [17, 18].

Для длинноцепочечных алкилдиметилсиланов $C_nH_{2n+1}Si(CH_3)_2X$ фактором, лимитирующим плотность прививки, является размер диметилсилильной группы. Поэтому для планарных, непористых и широкопористых носителей наблюдаемая плотность прививки алкилдиметилсиланов составляет 2,4–2,8 групп/нм² и лишь незначительно уменьшается с ростом алкильной цепи [8–11].

Таблица 5.1

**Максимальная плотность прививки для некоторых монофункциональных
силанов на предельно гидроксिलированном кремнеземе**

Модификатор	ρ_{\max} , групп/нм ²	$\sigma = \frac{1}{\rho_{\max}}$, нм ²	ω , рассчитанная из плотности модификатора, нм ²
(CH ₃) ₃ SiCl	2,6–2,8	0,36±0,01	0,38
(<i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₃ SiCl	1,5–1,8	0,60±0,05	0,57
(C ₆ H ₅) ₃ SiCl	1,4–1,5	0,69±0,02	0,65
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ SiCl	1,2–1,3	0,80±0,02	0,76

Для частично дегидроксигированных кремнезёмов плотность прививки может определяться уже не размером модификатора, а числом силанольных групп на поверхности. Например, для аэросила, дегидратированного при 250 °C, максимальная плотность прививки триметилхлорсилана (1,68 групп/нм²) совпадает с содержанием силанольных групп [19].

Для узкопористых носителей максимальная плотность прививки, особенно для длинноцепочечных молекул, определяется уже не размером молекул, а диаметром пор носителя. Подробно влияние пористости носителя на свойства привитых слоев рассмотрены в разд. 5.8.

Бифункциональные силаны (R₂SiX₂, X = Cl и OR) в присутствии органических аминов или при высоких температурах также образуют ковалентно-привитые монослои, сходные по структуре с монослоями монохлорсиланов [1, 3, 20–22]. При взаимодействии дихлорсиланов с поверхностью кремнезема в присутствии адсорбированной воды происходит образование *полимерных слоев* линейных полисилоксанов [2, 22–28]. Максимальная плотность прививки для таких слоев, рассчитанная на одно силоксановое звено, отражает степень полимеризации привитого полимера и зависит от реакционной способности дихлорсилана и количества воды на поверхности.

В работе [22] был исследован механизм реакции диметилдихлорсилана с кремнеземом различной степени гидратации. Методом ИК-спектроскопии было показано, что реакция (CH₃)₂SiCl₂ с влажным кремнеземом (1–22 масс. %) протекает через образование полидиметилсиланолов, которые реагируют с поверхностью с образованием привитых полисилоксановых циклов, связанных с поверхностью двумя связями ≡Si—O—Si (рис. 5.2). Данные поверхности обладают высокой однородностью. Отсутствие доступных OH-групп на таких поверхностях подтверждается

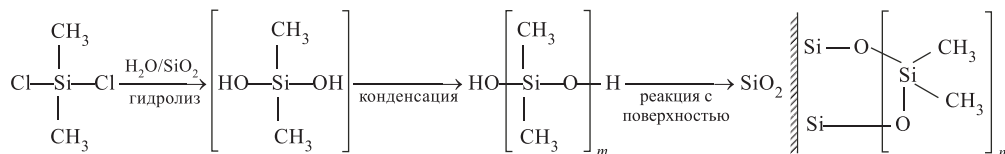


Рис. 5.2. Получение привитых полидиметилсилоксановых циклов на кремнеземе [22]

адсорбционными исследованиями [29] и данными смачивания [1]. Предположительно полидиметилсиланолы реагируют с поверхностью обоими силанольными группами, кроме того, после завершения реакции, возможно, происходит дополнительная

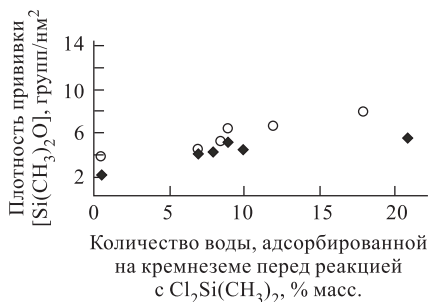


Рис. 5.3. Эффективная плотность прививки для реакции диметилдихлорсилана увеличивается с ростом содержания воды в кремнеземе для реакции из газовой фазы (кружки) и выходит на плато для реакции из толуола (ромбы)

сшивка свободных силанольных групп с образованием силоксанов. Эффективная плотность прививки данных полимерных слоев меняется от ~ 2 до $11,4$ групп/нм² в зависимости от содержания воды в кремнеземе. Примечательно, что для реакции диметилдихлорсилана из газовой фазы плотность прививки растет практически линейно с увеличением содержания воды в кремнеземе во всем исследованном диапазоне ($0,1 \div 22\%$), тогда как для реакции из толуола плотность прививки выходит на плато, соответствующее $\sim 4,5$ групп/нм² при содержании воды $\sim 10\%$ (рис. 5.3).

Трифункциональные силаны (RSiX_3 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{OR}, \text{H}$) значительно более реакционно-способны, чем их ди- и монофункциональные аналоги, а также способны к разветвленной полимеризации в присутствии воды, что увеличивает число потенциально возможных

типов привитых структур. Достоверно установлено как минимум три различных типа привитых слоев, которые могут быть воспроизводимо получены из трифункциональных силанов. Наряду с ковалентной прививкой, возможно образование двух- и трехмерных полисилоксановых структур на поверхности [1] (см. рис. 5.1).

Самособирающиеся монослои отличаются высокой упорядоченностью и незначительным числом связей с поверхностью. Стабильность данных монослоев определяется наличием сильных латеральных взаимодействий между молекулами монослоя (горизонтальные силоксановые связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия между алкильными цепями), а не взаимодействием последних с поверхностью. Для получения самособирающихся монослоев реакцию трихлорсиланов с поверхностью для данного силана следует проводить при $T < T_{\text{крит}}$ и при наличии определенного количества воды на поверхности. Подробно механизм образования и свойства самособирающихся монослоев будут рассмотрены далее в разд. 5.2. Здесь следует указать, что согласно общепринятой модели [30–34], в хорошо сформированных самособирающихся монослоях алкилтрихлорсиланов алкильные цепи находятся в конформации (все *транс*-), и максимальная плотность прививки для таких монослоев составляет $4,5\text{--}5$ групп/нм², что соответствует плотной упаковке *n*-алкильных цепей. Примечательно, что трихлорсиланы с разветвленными алкильными группами не образуют самособирающихся монослоев. Наиболее подробно самособирающиеся монослои исследованы для плоских поверхностей. Однако сообщалось также об образовании самособирающихся монослоев для пористых [35–37] и высокодисперсных непористых кремнезёмов [38].

Самосборка алкилтрихлорсиланов на поверхности, безусловно, самый изящный, но далеко не единственный тип привитого слоя, образуемый трихлорсиланами.

При определенных условиях алкилтрихлорсиланы реагируют с поверхностью по механизму ковалентной прививки, что не вполне правильно интерпретируется как «неудавшаяся самосборка», поскольку плотность прививки таких монослоев примерно вдвое ниже, чем для самособирающихся монослоев. Ковалентная прививка является доминирующим процессом при реакции трихлорсиланов с высушенным кремнеземом при высоких температурах [3, 39, 40] или в присутствии катализаторов реакции — органических аминов — при комнатной температуре [12, 13, 41, 42]. Стехиометрия ковалентной прививки трифункциональных силанов (среднее число связей между атомом кремния силана с поверхностью) не вполне ясна. Согласно данным ЯМР [21], ИК [3, 41, 43] и других методов [14, 20], на поверхности присутствуют структуры 1 : 1 (одна связь $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) и 1 : 2 (две связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Структуры, содержащие три связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, не образуются по стерическим причинам [14, 43].

При наличии в системе воды короткоцепочечные трифункциональные силаны реагируют с поверхностью с образованием сшитых полисилоксанов [38, 44, 45]. Триалкоксиланы общей формулы $\text{Z}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$ получили название «силановые сшивающие агенты» [45] и широко используются для получения полимерных покрытий и оптимизации адгезии в органоминеральных композитах. Наибольшее практическое значение получили модификаторы, имеющие в своем составе функциональную группу $\text{Z} = \text{NH}_2$, SH , CN , Hal , $-\text{CH}=\text{CH}_2$, глицидил, метакрил и др., $\text{R} = \text{CH}_3$ или C_2H_5 , а n обычно равно трем [46]. Механизм образования и структура привитых слоев, образуемых данными модификаторами, был предметом исследования во многих работах [47]. Однако природа связывания полисилоксанов с поверхностью не вполне понятна. Представляется, что в значительной степени стабильность подобных полимерных слоев определяется образованием высокомолекулярных сшитых структур, удерживаемых на поверхности за счет ковалентных ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) и водородных связей (полярных концевых групп X с силанолами поверхности), а также дисперсионного взаимодействия.

Отметим, что приведенные на рис. 5.1 и рассмотренные выше основные типы привитых слоев не сводятся один к другому и могут быть получены с достаточно высокой воспроизводимостью свойств (плотность прививки, поверхностная энергия и др.) при поддержании соответствующих условий реакции. С точки зрения разработки общей стратегии химического модифицирования поверхности важным является вопрос о воспроизводимости получения привитых слоев и об однозначности поверхностных реакций. В связи с этим предпочтительны монофункциональные реагенты, дающие только один тип привитых слоев, а именно, ковалентно-привитые монослои (см. рис. 5.1). Любопытно, что однозначность поверхностной реакции далеко не всегда означает получение однородных привитых слоев. Например, ковалентно-привитые монослои алкилдиметилхлорсиланов из-за сравнительно высокого расстояния между алкильными цепями неупорядочены и даже при плотнейшей прививке содержат как минимум два типа функциональных групп (CH_2 и CH_3), доступных для взаимодействия с молекулами жидкости или газовой фазы. Подобная полидисперсность снижает однородность поверхности и увеличивает энергию межфазных взаимодействий (подробнее о взаимодействии привитых слоев с жидкостью см. разд. 5.7). Как будет видно из дальнейшего, наиболее однородные (бездефектные) привитые слои, согласно адсорбционным данным и данным смачивания, получаются при самосборке длинноцепочечных алкилтрихлорсиланов, а также при поликонденсации короткоцепочечных дихлорсиланов (в обоих случаях необходимо контролировать условия реакции).

5.2. Высокоупорядоченные (самособирающиеся) монослои

5.2.1. Получение и свойства монослоев. В определенных условиях при химическом модифицировании поверхности возможно образование высокоупорядоченных монослойных структур с близкой к идеальной упаковкой молекул. В англоязычной литературе такие структуры получили название *self-assembled monolayers (SAMs)*, что в буквальном переводе означает самособирающиеся монослои. Данная терминология отражает процесс самопроизвольного образования высокоупорядоченных структур при хемосорбции определенных молекул на поверхности^{*}. В общем виде

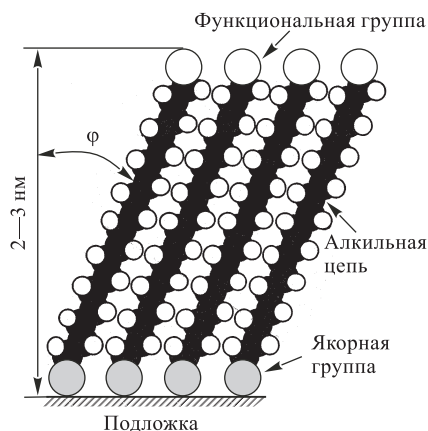


Рис. 5.4. Упорядоченный монослой длинноцепочечных молекул, закрепленных на поверхности

не смывались растворителем, были устойчивы в широком интервале температур и pH, выдерживали интенсивные механические воздействия. Уже в самых первых работах была показана принципиальная возможность направленного химического модифицирования полученных монослоев без нарушения порядка и получение упорядоченных мультислойных структур. Практически одновременно с появлением первых работ по трихлорсиланам, Р. Наззо и Д. Аллара в 1983 г. сообщили о получении высокоупорядоченных монослоев при хемосорбции алкилсульфидов на золоте [57]. Сульфидные и тиольные якорные группы, в отличие от хлорсиланов, не гидролизуются на воздухе, а также совместимы с основными химическими группами, что объясняет популярность данного метода.

Работы [48–57] заложили основы нового направления в химии поверхности — химии высокоорганизованных закрепленных структур. Данная область находится

структура упорядоченного монослоя, закрепленного на поверхности, представлена на рис. 5.4.

По-видимому, высокоупорядоченные монослои впервые были получены при адсорбции поверхностно-активных веществ на твердых поверхностях. Начиная с 1946 г., в работах В. Зисмана с сотр. были подробно исследованы, главным образом методом смачивания, упорядоченные монослои, образующиеся при адсорбции длинноцепочечных спиртов, кислот, аминов и т. п. на поверхности металлов [48–51]. Однако стабильность данных монослоев была невысока, что исключало их применение для целей химического модифицирования. В 1980 г. (и в серии последующих работ) Дж. Сагив с сотр. описал получение высокоупорядоченных монослоев при хемосорбции длинноцепочечных трихлорсиланов на поверхности кремния [52–56]. Данные монослои были прочно связаны с поверхностью,

^{*} Следует отметить, что многими авторами данная терминология используется применительно к любым типам привитых слоев, и это приводит к путанице и чрезвычайно затрудняет интерпретацию результатов. Например, в современных публикациях можно встретить выражения типа «плотно организованные самособирающиеся монослои» и т. п. Необходимо помнить, что самособирающиеся монослои далеко не единственный тип монослоев, получаемых из длинноцепочечных трихлорсиланов.

в стадии интенсивного роста; за последние 15 лет число работ по получению и исследованию упорядоченных монослоев, закрепленных на поверхности, выросло на два порядка (рис. 5.5). Главными объектами исследования являются монослои органотиолов (RSH) на благородных металлах (Au, Ag) и монослои кремнийорганических соединений (преимущественно трихлорсиланов RSiCl_3) на поверхностях оксидов, в основном SiO_2 . Имеются работы по получению высокоупорядоченных монослоев органофосфоновых кислот RP(O)(OH)_2 на металлах.

Сравнительная легкость получения, высокая стабильность, возможность широкого варьирования и направленного изменения химии концевых групп, близкая к идеальной упаковка молекул — все это делает упорядоченные монослои прекрасным модельным объектом для изучения молекулярных механизмов таких явлений, как специфическая адсорбция, смачивание, адгезия, трение и т. п. Высокоупорядоченные модельные системы по типу представленных на рис. 5.4 являются прекрасными стартовыми объектами для конструирования поверхностей с заданной двух- и трехмерной структурой. Изучение механизмов самосборки на поверхности и свойств упорядоченных структур представляет огромный фундаментальный и практический интерес. Такие поверхности применяются для создания сенсоров [58–61], в оптико-электронных и полупроводниковых технологиях [62], для создания изделий нано- и микромеханики [63, 64] и нанолитографии [65], для моделирования взаимодействий биополимеров и клеток с поверхностью и разработки биосовместимых материалов [66–70] и др. В живой природе самосборка упорядоченных монослойных структур играет главную роль при образовании клеточных мембран [71]. Последние достижения по методам получения, исследования и свойствам упорядоченных монослоев рассмотрены в обзорных работах [72–74].

Рассмотрим управление процессом сборки упорядоченных монослоев на поверхности. Самопроизвольность процесса образования упорядоченных структур в конечном итоге определяется соотношением энергий следующих взаимодействий:

- якорной группы с атомами подложки;
- латеральных взаимодействий между якорными группами и между алкильными цепями;
- функциональных групп с окружающей средой.

По типу взаимодействия с поверхностью все известные упорядоченные монослои могут быть разделены на две группы:

- связанные с поверхностью химической связью (хемосорбированные);
- связанные с поверхностью за счет дальнедействующих сил (физосорбированные).

В случае хемосорбированных монослоев прочность монослоя определяется силой взаимодействия якорных групп с атомами подложки. Наличие сильного взаимодействия с подложкой, однако, не является необходимым для образования прочно

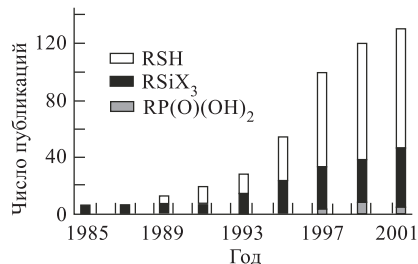


Рис. 5.5. Число публикаций по SAMs

Таблица 5.2

Свойства некоторых высокоорганизованных закрепленных монослоев

Подложка	Модификатор	Механизм связывания с поверхностью	Свойства монослоев
SiO ₂ (пластинки стекла, кварца, окисленного кремния, высокодисперсные непористые кремнеземы)	Cl ₃ Si(CH ₂) _n X X=CH ₃ ; OCH ₃ ; CO(O)CH ₃ ; C(O)OCH ₃ ; C(S)OCH ₃ ; COCl; CH=CH ₂ ; Hal; CN; SCN, SH, N ₃	Квазидвухмерная полисилоксановая пленка связи Si—O—Si с поверхностью	Плотность прививки 4,5–5 групп/нм ² . Привитые молекулы упорядочены и вытянуты примерно перпендикулярно поверхности. Высокая химическая и термостабильность (до 300 °C). Возможность проведения реакций с концевыми группами X [34, 75]
Si (неокисленный кремний, (111)Si—H, (100)Si—H)	CH ₂ =CH—(CH ₂) _n X X=CH ₃ , OH, COOH, C(O)OCH ₃ , OC(O)CH ₃	Связь Si—C	Плотность прививки несколько меньше, чем для монослоев трихлорсиланов. Привитые цепи упорядочены и наклонены ~30–45° от нормали. Высокая термостабильность (до 350 °C в вакууме) [34, 76–80]
TiO ₂ ; ZrO ₂ ; HfO ₂ (пленки, монокристаллы, высокодисперсные непористые частицы) Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , WO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, ZnO и др. Al ₂ O ₃	H ₃ Si(CH ₂) _n X X=CH ₃ ; Br; C ₆ F ₁₃	Квазидвухмерная полисилоксановая пленка связи Si—O—M с поверхностью	Плотность прививки 4,5–4,8 групп/нм ² (X=CH ₃) и 3,5 групп/нм ² (X=C _n F _{2n+1}). Термическая устойчивость до 300 °C [81, 82]
Au (Слюда)	Cl ₃ Si(CH ₂) _n X X=CH ₃ ; CH=CH ₂ ; CN Cl ₃ Si(CH ₂) _n X	Предположительно так же, как для SiO ₂ [34, 75]	Плотность прививки 4,5–5 групп/нм ² . Алкильные цепи вытянуты примерно перпендикулярно поверхности. Упорядоченность монослоев несколько выше, чем для SiO ₂ . Стабильность монослоев, как на SiO ₂ [34, 75]
Au	HS(CH ₂) _n X; [S(CH ₂) _n X] ₂ X=OH, NH ₂ , COOH, CH=CH ₂ , CH ₃	Связь Au—SR	Плотность прививки ~4,7 групп/нм ² . Структура монослоя ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° для Au(111). Алкильные цепи наклонены на ~26–35° от вертикали. Достаточная стабильность для проведения многих реакций с концевыми группами. Термическая стабильность до 200 °C [34, 72–75]
Ag, Cu	HS(CH ₂) _n X X=OH, COOH, CH ₃	Связь Металл—SR	Плотность прививки ~5,4 групп/нм ² . Структура монослоя ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R 10,9° для Ag(111) и Cu(111). Алкильные цепи вытянуты примерно перпендикулярно поверхности [74]
Al ₂ O ₃ ; TiO ₂ ; ZrO ₂ ; MgO; CaO; CaCO ₃ (плоские поверхности, высокодисперсные порошки)	(HO) ₂ P(O)(CH ₂) _n X	Недостаточно исследованы Предположительно связи P—O—Металл Возможны ионные пары PO—...M ⁺	Высокие плотности прививки (~4,5 групп/нм ²). В ряде случаев наблюдается объемное модифицирование с образованием органоросфатных композитов. Короткоцепочечные органоросфатные кислоты растворяют Al ₂ O ₃ [34, 72–75]

закрепленных монослоев. На примере монослоев алкилтрихлорсиланов было показано, что прочность монослоя в значительной степени определяется наличием «горизонтальной» сшивки между адсорбированными молекулами. В табл. 5.2. суммированы результаты по наиболее хорошо исследованным упорядоченным монослоям, важнейшие из которых (алкилтрихлорсиланы и алкилтиолы) будут кратко рассмотрены.

5.2.2. Монослои кремнийорганических соединений. Как видно из данных табл. 5.3, плотность прививки в самособирающихся монослоях алкилтрихлорсиланов имеет значение около 4,5–5 групп/нм². При такой плотности прививки на одну молекулу в монослое приходится 20–22 Å². Данные значения практически совпадают с молекулярной площадкой в конденсированных монослоях Лэнгмюра–Блоджетт для жирных кислот и спиртов (20,5–22 Å²) и лишь немного превосходят значение кристаллографической проекции алкильной цепи в кристаллах *n*-алканов и полиэтилена (18,5 Å²). Подобные плотности прививки свидетельствуют о плотной упаковке молекул и наличии организации в привитом слое. Степень упорядоченности алкильных групп в монослоях можно оценить, исходя из значений частот симметричных и антисимметричных С—Н-колебаний метиленовых групп. Известно, что положение максимума пиков С—Н-колебаний зависит от конформации алкильных цепей [83]. В спектрах хорошо сформированных монослоев пики проявляются при 2915–2918 см^{−1} (ν_A) и 2846–2850 см^{−1} (ν_S); при тех же частотах они наблюдаются и в кристаллах парафинов, когда все алкильные цепи находятся в конформации *all-trans*. Для разупорядоченных структур на поверхности, например монослоев алкилдиметилхлорсиланов, а также для жидких алканов аналогичные пики наблюдаются при 2922–2928 и 2852–2856 см^{−1} (табл. 5.3) [33, 84]. Угол наклона привитых молекул от нормали к поверхности,

Таблица 5.3

Избранные частоты СН₂-колебаний для различных монослоев алкилсиланов

Подложка	Модификатор	Плотность прививки, групп/нм ²	$\nu_A(\text{CH}_2)$, см ^{−1}	$\nu_S(\text{CH}_2)$, см ^{−1}
SiO ₂	C ₁₈ H ₃₇ SiCl ₃	4,5–4,8	2915–2918	2850
TiO ₂ ; ZrO ₂ ; HfO ₂	C ₁₈ H ₃₇ SiH ₃	4,5–4,8	2916–2918	2848–2850
SiO ₂	C ₁₈ H ₃₇ Si(CH ₃) ₂ Cl	2,4	2921–2923	2852–2854
Кристаллический парафин		—	2915–2918	2846–2850
Жидкий C ₁₈ H ₃₇ SiCl ₃		—	2924	2856

определенный методом ИК-спектроскопии, незначителен [32, 85, 86]. Абсолютные значения толщины привитого слоя показывают, что алкильные цепи находятся в *all-trans*-конформации. Так, для привитого октадецилсилана расчет с учетом длин связей и валентных углов дает 26,2 Å, что хорошо совпадает с экспериментальным значением 25,1 ± 2,5 Å. Как показано методами смачивания, поверхность монослоев

в значительной степени образована концевыми группами органосиланов, а метиленовые группы алкильных «ножек» или другие группы подложки недоступны для молекул смачивающей жидкости (подробнее см. разд. 5.7).

Несмотря на высокую плотность упаковки и взаимную ориентацию алкильных цепей, степень организации молекул в данных монослоях все же меньше, чем в кристаллах. По данным работы [87], методом рентгеновской дифракции при малых углах падения было показано, что даже в плотнейшем монослое C_{18} привитые молекулы расположены достаточно хаотично, и структура слоя «подобна жидкости» (в смысле отсутствия дальнего порядка, но не в смысле агрегатного состояния).

Движущей силой взаимодействия трихлорсиланов с поверхностью является образование новых силоксановых связей с подложкой (прививка) и между молекулами силана (сшивка). Чрезвычайно интересным является вопрос о соотношении вертикальных ($Si_{\text{силан}}-O-M_{\text{поверхность}}$) и горизонтальных ($Si_{\text{силан}}-O-Si_{\text{силан}}$) связей в самособирающихся монослоях трихлорсиланов. Предполагается, что образование горизонтальных связей и минимизация вертикальных связей (прививки алкилсилана к подложке) являются определяющими условиями образования высокоупорядоченных монослоев. Далее будут подробно рассмотрены факторы, влияющие на образование упорядоченных монослоев.

Влияние поверхностных OH-групп на процесс самосборки монослоев октадецилтрихлорсилана было исследовано в работах [32, 88]. Как было показано, октадецилтрихлорсилан образует высокоупорядоченные монослои с упаковкой молекул, близкой к плотнейшей, одинаково хорошо, как на пластинках окисленного кремния (содержит около 5 OH-групп/ nm^2), так и на золоте (не содержит поверхностных OH-групп). Структура монослоев, закрепленных на столь разных носителях, оказалась практически идентичной (данные ИК, эллисометрии, и смачивания). В [33] исследовали сборку монослоев октадецилтрихлорсилана (ОТС) на поверхности предварительно сформированных монослоев, содержащих контролируемое сочетание спиртовых (ОН) и метильных (CH_3) групп. Данная поверхность была приготовлена путем совместной адсорбции $HS(CH_2)_{15}CH_3$ и $HS(CH_2)_{15}OH$. В зависимости от соотношения ОН к CH_3 , хемосорбция октадецилтрихлорсилана протекала по трем различным механизмам. На 100 %-й CH_3 -поверхности ОТС не адсорбировался. При содержании ОН от 10 % до 80 % наблюдалось образование неплотных разупорядоченных монослоев ОТС, плотность прививки которых и степень организации в монослое увеличивались с ростом гидрофильности исходной поверхности. При содержании ОН свыше 80 % наблюдалось образование плотнейших монослоев ОТС, преимущественно с *all-trans*-конформацией привитых цепей.

Согласно модели, предлагаемой авторами [33], сборка монослоя октадецилтрихлорсилана происходит на пленке воды (несколько монослоев), адсорбированной на поверхности носителя. Как полагают авторы, октадецилтрихлорсилан после гидролиза собирается в упорядоченный монослой, который стабилизируется за счет образования горизонтальных силоксановых связей между соседними молекулами силана. Любопытно, что подобный «свободностоящий» привитый слой обладает прочностью и стабильностью, значительно превышающей прочность и стабильность традиционных ковалентно-закрепленных структур. Например, термическая и гидролитическая стабильность плотно сформированных монослоев октадецилтрихлорсилана выше, чем для ковалентно-привитых слоев октадецилдиметилхлорсилана. Высокая стабильность, например к гидролизу, вероятно, определяется стерической недоступностью связей $Si-O-Si$, определяющих целостность монослоя.

Роль воды в процессе получения упорядоченных монослоев изучалась многими исследователями [40, 89–94]. В условиях недостатка воды получаются монослои с разупорядоченной структурой [40, 89, 90], а в абсолютно сухих условиях при умеренных температурах трихлорсиланы вообще не взаимодействуют с силанольными группами поверхности [91]. Избыток воды в системе также нежелателен, поскольку может привести к неуправляемой поликонденсации трихлорсиланов в растворе с последующим осаждением неупорядоченных силосановых олигомеров на поверхности, т. е. для получения плотнейших покрытий необходимо оптимальное содержание воды в системе. В связи с этим растворителю отводится очень важная роль в образовании упорядоченных монослоев. Наиболее подробно влияние растворителя на формирование упорядоченных монослоев было изучено в работе [92]. Авторы исследовали реакцию октадецилтрихлорсилана со стеклянными пластинками в 11-ти растворителях. Плотность прививки и качество полученных монослоев оценивали при помощи методов РФЭС и смачивания. Количество воды, экстрагированной растворителем с поверхности пластинок, определяли изотопными методами (D_2O) с последующим масс-спектрометрическим контролем содержания D_2O в объемной фазе растворителя. Как было показано, монослои с плотнейшим покрытием получались в ароматических растворителях (бензол, толуол). Как предполагают авторы [92], в процессе модифицирования растворитель экстрагирует некоторое количество слабосвязанной воды с поверхности в объемную фазу, где и происходит гидролиз трихлорсилана ($RSiCl_3$) с образованием трисиланолов ($RSi(OH)_3$). Далее трисиланолы конденсируются друг с другом в приповерхностном слое с образованием плотноупакованного слоя. При этом поверхность, вероятно, оказывает ориентирующее влияние и предотвращает образование дефектов в привитом слое. Растворители с высоким средством к воде, например 1,4-диоксан, приводят к образованию разупорядоченных монослоев, поскольку, как полагают авторы, способствуют сольubilизации октадецилтрисиланола в объемной фазе, что препятствует его реакции с поверхностью. Растворители с низкой по отношению к воде экстрагирующей способностью также неэффективны, поскольку не в состоянии предоставить достаточное для гидролиза количество воды. Было установлено, что содержание воды в растворителе на уровне 0,15 мг/100 мл является оптимальным для получения хорошо упорядоченных монослоев с высокой плотностью прививки. Согласно [31, 93, 95], вода на поверхности субстрата играет роль «смазочного слоя», по которому могут свободно скользить молекулы $RSi(OH)_3$, собираясь в упорядоченные монослои. Таким образом, для получения высокоупорядоченных монослоев носитель должен быть покрыт пленкой воды, на которой и происходит образование монослоя.

Самособирающиеся закрепленные на поверхности монослои имеют много общего по структуре с конденсированными монослоями Лэнгмюра – Блоджетт (Л–Б), которые образуются при адсорбции поверхностно-активных молекул на границе раздела жидкость – газовая фаза. Интересным методом получения закрепленных упорядоченных монослоев является «перенос» Л–Б-монослоев кремнийорганических соединений с поверхности воды на твердую подложку. Как было показано, плотность упаковки молекул в результате закрепления несколько ухудшается, и монослой становится более разупорядоченным.

Согласно модели, предложенной с работе [96], возможно образование плотнейшего «свободностоящего» монослоя с идеальной структурой, который вообще не связан с поверхностью ковалентными связями. В упорядоченном монослое атомы кремния располагаются в узлах гексагональной сетки, атомы кис-

лорода находятся между ними, а алкильные группы расположены перпендикулярно к поверхности (рис. 5.6, *a*). Однако структура, подобная изображенной на рис. 5.6, *a*, вряд ли возможна из-за стерических взаимодействий алкильных цепей.

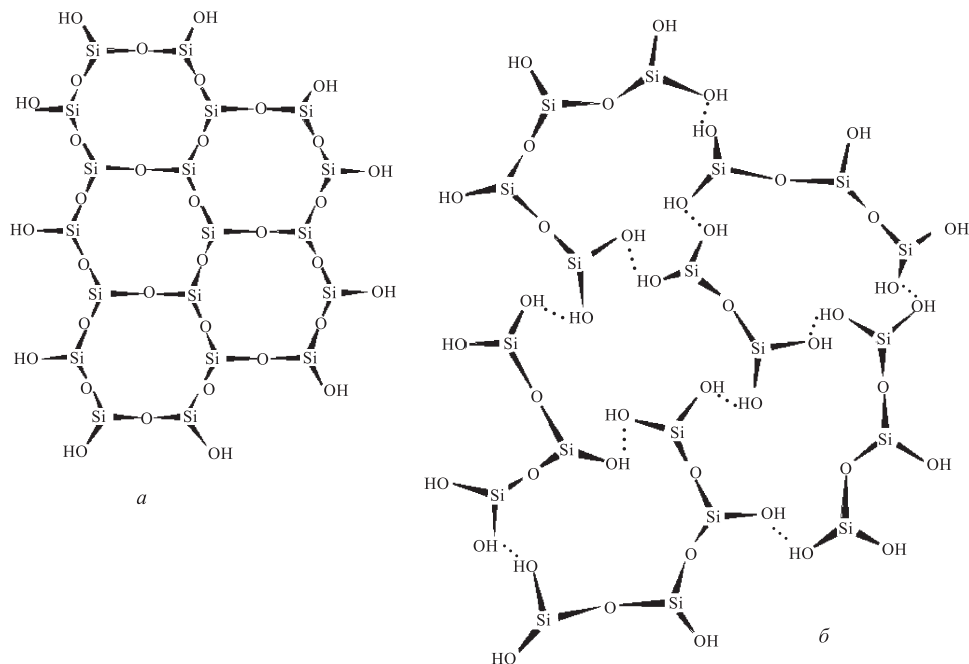


Рис. 5.6. Идеализированные структуры свободстоящего алкилсилоксанового монослоя. Все атомы кремния соединены силоксановыми связями (*a*). Некоторые атомы кремния соединены силоксановыми связями; общая прочность структуры достигается за счет водородных связей между силанольными группами (*б*). Алкильные группы связаны с каждым атомом кремния и расположены перпендикулярно поверхности (не показаны)

Действительно, максимальная длина Si—O—Si-связи составляет 3,2 Å или меньше (если угол O—Si—O < 180°), что явно недостаточно для размещения алкильных цепей (ван-дер-ваальсов диаметр алкильных цепочек ~4,6 Å). Таким образом, горизонтальная сшивка и образование плотнейшего монослоя (алкильные цепи *all-trans* и вытянуты перпендикулярно поверхности) являются взаимоисключающими процессами. По нашему мнению, плотноупакованный слой состоит из отдельных силоксановых кластеров, которые прочно связаны в общую структуру водородными связями (см. рис. 5.6, *б*). Эта модель согласуется с данными работы [87], где методами рентгеновской дифракции было показано, что в плотном монослое C₁₈ молекулы образуют искаженную гексагональную упаковку и расположены достаточно хаотично.

Из-за чрезвычайной чувствительности к условиям проведения реакции воспроизводимость получения высокоупорядоченных монослоев трихлорсиланов невысока. В связи с этим интересный случай упомянут в книге [97]. В одной из исследовательских групп (Аризона, США) авторы наблюдали сезонную зависимость качества

монослоев, получаемых из октадецилтрихлорсилана, на кремнии. Удивительным образом эффект воспроизводился. Весной и осенью получались плотноупакованные монослои, тогда как зимой качество монослоев значительно ухудшалось. Как выяснилось впоследствии, данный эффект был связан со значительными сезонными колебания влажности лабораторного воздуха, а следовательно, и равновесной адсорбции воды на поверхности. В условиях чрезмерно сухого воздуха (зимой) высокоупорядоченные слои не образовывались.

В работе [98] методами NEXAFS и РФЭС были исследованы C_{18} -монослои, полученные из трихлор- ($C_{18}H_{37}SiCl_3$) и триметоксисилана ($C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$) на кремнии. Было показано, что хотя механизмы заполнения поверхности несколько различаются, в обоих случаях образуются высокоупорядоченные закрепленные монослои C_{18} . Влияние длины алкильной цепи и концевой функциональной группы на степень упорядоченности монослоев исследовались в работах [98, 99]. Полученные результаты показывают, что длина алкильной цепи в 18 атомов углерода является оптимальной для получения высокоупорядоченных монослоев. Увеличение или уменьшение длины алкильной цепи (по сравнению с C_{18}) приводит к менее упорядоченным монослоям [98, 99]. Наличие концевых функциональных групп ($COCH_3$, CN , Br) в алкильной цепи также приводит к менее упорядоченным монослоям по сравнению с незамещенными алкилсиланами. Особенно сильное разупорядочивающее действие оказывают функциональные группы, способные к специфическому взаимодействию с поверхностью, например, амины. Как было показано в работе [98], полностью разупорядоченные монослои получаются при взаимодействии $17-NH_2(CH_2)_{17}Si(OCH_3)_3$ и $3-NH_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ с кремнием. Представляется, однако, что получение упорядоченных монослоев сильно зависит от условий проведения реакции, которые в данных работах не оптимизировались.

С учетом приведенных данных для получения функциональных монослоев более предпочтительной представляется стратегия вторичных реакций в сформированном монослое, по сравнению, например, с иммобилизацией «готовых» функциональных групп. Наиболее удобными в качестве стартовых являются монослои с концевыми бром-группами, которые могут быть получены из длинноцепочечных ω -бромалкилтрихлорсиланов. На рис. 5.7 суммированы данные работ [100, 101],

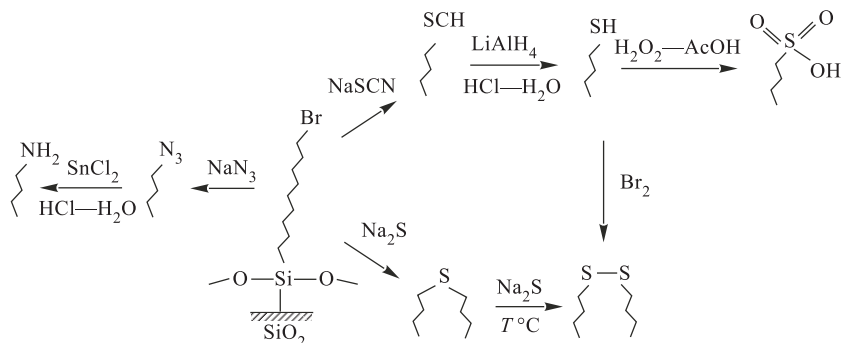
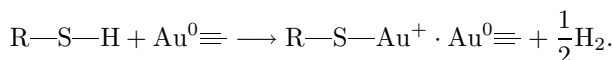


Рис. 5.7. Реакции замещения в бромалкильном монослое [100, 101]

в которых исследовались возможности замещения концевых Br -групп различными нуклеофильными реагентами. Степень превращения в привитом слое определяли

по данным РФЭС, ИК и смачивания. Как отмечалось в работе [101], S_N2 -замещение в плотносформированных монослоях значительно замедлено по сравнению с аналогичными реакциями в растворе, очевидно, из-за стерических причин. Только реакция с высоконуклеофильным азидом протекает количественно с замещением всех Br. Более слабые нуклеофилы (SCN, SH) реагируют с меньшими выходами. Другим примером удобной стартовой поверхности для дальнейшего химического модифицирования являются монослои с концевыми двойными связями, которые могут быть получены из ω -алкенилтрихлорсиланов. Для таких монослоев описаны реакции бромирования, окисления в COOH [102], гидроборирования с последующим гидролизом с образованием первичного спирта [54] и др.

5.2.3. Монослои сераорганических соединений. Наиболее хорошо исследована реакция алкилтиолов с поверхностью кристаллической модификации золота Au(111). Хемосорбция происходит, по-видимому, как окислительное присоединение S—H к атому золота с последующим восстановительным элиминированием водорода. При реакции с высокоочищенной поверхностью наиболее вероятно образование молекулярного водорода в качестве продукта реакции:



Этот механизм подтверждается тем, что реакция алкилтиолов с золотом происходит и в отсутствие кислорода [96]. Наличие тиолатных групп на поверхности монослоев, полученных из алкилтиолов, подтверждается методами РФЭС [103–105], ИК [106], масс-спектрометрии [107], электрохимии [108] и др.

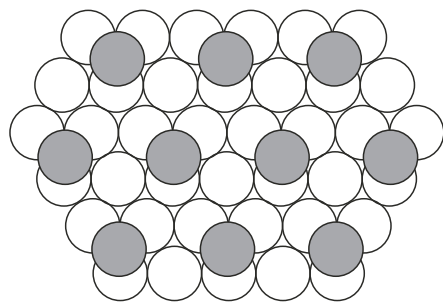


Рис. 5.8. Гексагональная упаковка в плотнейших монослоях алкилтиолов, закрепленных на кристаллическом золоте Au(111). (Незаштрихованные кружки — атомы золота, темные — атомы серы)

Методами электронной дифракции (высокой и низкой энергии) [109, 110] было установлено, что структура монослоев алкилтиолов на золоте имеет гексагональную упаковку с расстоянием между атомами серы 4,97 Å (рис. 5.8). Расчетная площадка, приходящаяся на молекулу в плотнейшем слое, составляет 21,4 Å², что эквивалентно плотности прививки 4,67 групп/нм². Методами атомно-силовой микроскопии [111] и дифракции гелия [112] было показано, что структура алкилтиольного монослоя соответствует структуре золотой подложки Au(111) и является ад-слоем со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R$ 30°.

Термическая стабильность монослоев алкилтиолов, закрепленных на золоте, была исследована в работе [106]. Методами ТПД и масс-спектрометрии было показано, что термическое разрушение монослоев (десорбция) происходит в области 200 °С. Связь тиолатной группы с золотом достаточно прочная, энергия гомолитического разрыва оценивается в 170 кДж/моль.

Наличие функциональных групп, не взаимодействующих с подложкой, не препятствует процессу самосборки, и различные функциональные монослои с высокой

степенью упорядоченности могут быть получены при использовании соответствующих ω -замещенных тиолов. Совместимость тиольной якорной группы со многими «важными» для химии поверхности функциональными группами значительно облегчает этот процесс. Например, в одну стадию могут быть получены монослои с концевыми спиртовыми и карбоксильными группами. Монослои алкилтиолов с концевыми спиртовыми группами являются удобными стартовыми поверхностями для дальнейшего химического модифицирования. На рис. 5.9 суммированы данные работ [85, 86, 113–118] по модифицированию ОН-монослоев.

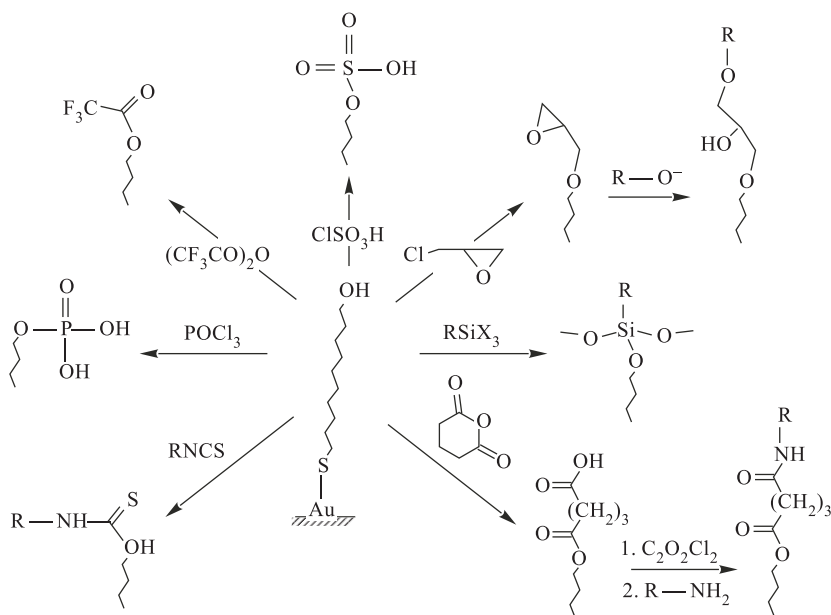


Рис. 5.9. Реакции замещения в спиртовом монослое

Как следует из [85, 86, 113–118], можно провести разнообразные реакции без нарушения упорядоченной структуры монослоев и с высоким выходом. Контроль за степенью превращения обычно осуществляется методами РФЭС, ИК, эллипсометрии и смачивания.

5.2.4. Угол наклона и ориентация привитых молекул. Существование определенного угла наклона длинноцепочечных алкильных групп в плотноупакованных монослоях вытекает из простейшего геометрического рассмотрения (рис. 5.10). При заданном расстоянии между центрами фиксации (L) максимальный ван-дер-ваальсов контакт между алкильными цепями будет достигнут при угле φ , удовлетворяющем соотношению $\text{tg } \varphi = (nR)/D$, где n — целое число. Угол наклона алкильных цепей от нормали определяется как $\varphi = 90^\circ - \phi$. Выбрав в качестве D расстояние, соответствующее ван-дер-ваальсовому контакту между алкильными цепями (0,424 нм [119]), и для R — расстояние до второго ближайшего атома углерода в алкильной цепи (0,252 нм), получим, что угол наклона алкильных цепей может быть только 0° , $30,7^\circ$ и $49,9^\circ$ [120]. Необходимо отметить, что для доменной

структуры привитого слоя наблюдаемый угол является средним для доменов с различной ориентацией молекул.

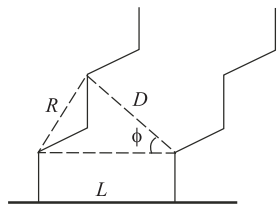


Рис. 5.10. Для достижения максимального контакта алкильные цепи образуют определенный угол с подложкой

Ориентацию привитых молекул исследуют методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и др. В качестве подложек используют плоские поверхности (монокристаллический кремний, кварц, напыленные пленки металлов и др.). Наиболее доступным является метод ИК-спектроскопии поляризованного света. В методе используется тот факт, что колебания CH_2 -групп не проявляются в плоскополяризованном свете в случае, если цепи расположены вертикально (колебания в плоскости, параллельной подложке). При отклонении цепей от вертикали интенсивность данных колебаний увеличивается. Таким образом, интенсивность CH_2 -колебаний монослоя в поляризованном свете непосредственно связана с углом наклона алкильных цепей. Для хорошо сформированных алкилсиланов угол наклона, определенный данным методом, незначителен и составляет $\sim 0\text{--}10^\circ$ [32, 99].

В плотных монослоях алкилтиолатов на $\text{Au}(111)$ алкильные цепи наклонены на $\sim 26\text{--}35^\circ$ от нормали [34, 75]. Более высокий угол наклона алкильных цепей по сравнению с алкилсиланами объясняется большим расстоянием между соседними атомами серы ($\sim 5 \text{ \AA}$) по сравнению с диаметром алкильной цепи ($\sim 4,24 \text{ \AA}$). Алкильные цепи должны сильнее отклоняться от вертикали для достижения максимального ван-дер-ваальсового контакта с соседними молекулами (рис. 5.10). Для монослоев алкилтиолов на серебре расстояние между центрами фиксации несколько меньше, чем на золоте и, следовательно, привитые цепи ориентированы более вертикально. Согласно разным авторам [121–123], угол наклона составляет от 0° до 14° .

Угол скручивания цепей вокруг своей оси (ψ), (рис. 5.11) также может быть определен методом ИК-спектроскопии и составляет $\sim 55^\circ$ для монослоев алкилтиолов на золоте [107].

Метод рентгеновской дифракции при стелющихся углах падения (Grazing Incidence X-ray Diffraction) позволяет непосредственно исследовать наклон привитых цепей. Для двумерного кристалла привитых молекул интенсивность рассеянных лучей в направлении, перпендикулярном поверхности, связана с углами φ и Φ [124, 125]. Для хорошо сформированных монослоев октадецилтиола на золоте были получены значения $\varphi \approx 30^\circ$ и $\Phi \approx 8^\circ$ (по отношению к направлению наклона ближайшего соседа). Точность определения углов составляет около $0,5^\circ$. Как было показано в работе [125], для длинноцепочечных алкилтиолов ($n \geq 16$) упаковка молекул на поверхности близка к упаковке, наблюдаемой для орторомбической объемной фазы кристаллов n -алканов с нечетным числом атомов углерода. Для алкилтиолов с $n \leq 14$ упаковка является моноклинной, которая не имеет аналога для трехмерных кристаллов.

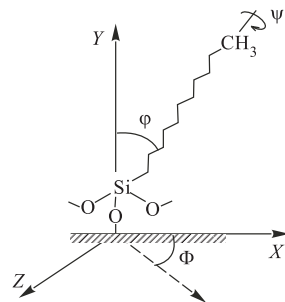


Рис. 5.11. Угол наклона от нормали φ , азимутальный угол Φ и угол скручивания ψ для привитой алкильной цепи

В работе [126] изучали ориентацию привитых молекул в монослоях алкилтрихлорсиланов методом коноскопии (conoscopy). В методе коноскопии исследуются оптические свойства жидкокристаллической пробы, нанесенной на поверхность. Считается, что ориентация молекул нанесенной жидкокристаллической пробы идентична ориентации привитых молекул [127]. Метод коноскопии позволяет определять преимущественный угол наклона привитых цепей от нормали (φ) и азимутальный угол (Φ). Как было показано, для плотных самособирающихся монослоев октадецилтрихлорсилана на стекле угол наклона от нормали лежит в пределах $0 \div 6^\circ$, что соответствует близкой к вертикальной ориентации цепей. Для азимутального угла не наблюдалось выраженного значения, что означает отсутствие преимущественной ориентации привитых молекул в этом измерении. Интересно, что при малых заполнениях поверхности наблюдался практически одинаковый угол наклона цепей (φ), что свидетельствует в пользу островкового распределения при заполнения поверхности модификатором (подробнее см. разд. 5.4). В работе [126] было исследовано большое число монослоев, полученных из разных растворителей, из силанов с различной якорной группой (трихлор- и триметокси-), включая смешанные монослои двух различных силанов, а также упорядоченные полислои. Как заключают авторы [126], ни в одном случае не удалось получить монослои с выраженным значением азимутального угла.

5.3. Толщина привитого слоя

Толщина привитого слоя определяется как среднее расстояние от внешней границы привитого слоя до поверхности подложки. Толщина в определенной степени отражает конформацию привитых молекул и является важным параметром, характеризующим привитый слой. Отметим, что прямые исследования толщины привитых слоев возможны только на плоских поверхностях. В пористых носителях возможно определение объема привитого слоя из адсорбционных данных и расчет эффективной толщины привитого слоя.

Планарные подложки. Толщина привитых слоев на планарных подложках может быть исследована методами эллипсометрии [128–130], рентгеновского отражения [128, 131], зондовой микроскопии [73], РФЭС [130] и др. Наиболее широко используется относительно простой и очень эффективный метод эллипсометрии (см. разд. 6.4). В целом наблюдается хорошее соответствие данных для толщины, определяемой различными методами, однако в ряде случаев обнаруживаются систематические отклонения, связанные с особенностями метода определения. В связи с этим интересно упомянуть работу [128], в которой проведено сравнение методов рентгеновского отражения и эллипсометрии при исследовании самособирающихся монослоев алкилтрихлорсиланов на кремнии. Было найдено, что оба метода показывают очень близкие результаты, однако метод эллипсометрии по сравнению с рентгеновским отражением дает систематически завышенные данные, в среднем на $2,2 \text{ \AA}$, что составляет около 10 % толщины для C_{18} -монослоя. Результаты обоих методов совпадают, если в качестве показателя преломления монослоев использовать значение $n = 1,55$ вместо 1,45. Однако, по мнению авторов, значение $n = 1,55$, наблюдаемое для кристаллического полиэтилена, неоправданно высоко для монослоев, содержащих метильные группы. Наблюдаемые расхождения объясняются фундаментальными различиями двух методов: метод эллипсометрии «определяет» расстояние между слоями с различными показателями преломления,

а метод отражения рентгеновских лучей — расстояние между слоями с различной электронной плотностью. По мнению авторов, якорная группа O_3SiCH_2 по показателю преломления неотличима от алкильных цепей, а по электронной плотности весьма близка к материалу подложки, т. е. к диоксиду кремния. Таким образом, метод эллипсометрии определяет толщину привитых слоев, включая якорную группу $\text{O}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, а метод рентгеновского отражения — без учета якорной группы $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, что и обуславливает систематические отклонения результатов.

Для алкилхлорсиланов на планарном кремнеземе (монокристаллы окисленного кремния, кварц, стекло) толщина привитого слоя зависит от длины алкильной цепи, функциональности силана (моно-, ди-, три-) и в огромной степени определяется условиями реакции модифицирования, поскольку для полифункциональных модификаторов в зависимости от условий реакции могут быть получены привитые слои принципиально разной структуры (см. разд. 5.1).

Для хорошо сформированных самособирающихся монослоев алкилтрихлорсиланов толщина привитого слоя (h) линейно растет с увеличением числа атомов углерода в алкильной цепи (n) (рис. 5.12) и описывается следующей зависимостью [102]:

$$h(\text{нм}) = 0,126n + 0,478.$$

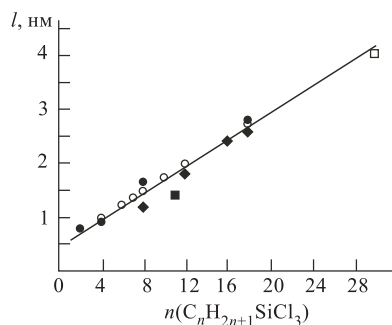


Рис. 5.12. Эллипсометрическая толщина привитого слоя самособирающихся монослоев алкилтрихлорсиланов на кремнии и стекле по данным авторов [1, 102, 128, 132–134]. Прямая линия соответствует модели привитых молекул в конформации *all-trans* и расположенных перпендикулярно поверхности

По абсолютной величине значения толщины хорошо соответствуют модели полностью вытянутых (*all-trans*) алкильных цепей, расположенных перпендикулярно поверхности. Данные результаты хорошо воспроизводятся и подтверждаются в работах разных авторов [1, 102, 128, 132–134].

По сравнению с самособирающимися монослоями ковалентно-привитые монослои силанов, закрепленные на плоских поверхностях, исследованы значительно меньше. В работе [1] проведено систематическое исследование привитых слоев алкилдиметилхлор-, алкилметилдихлор- и алкилтрихлорсиланов на монокристаллическом

кремнии, полученных хемосорбцией из жидкости и из газовой фазы. Как было показано [1], толщина монослоев алкилдиметилхлорсиланов слабо зависит от метода получения и по абсолютному значению примерно вдвое меньше длины полностью вытянутых молекул (рис. 5.13). Так, для октадецилдиметилхлорсилана толщина привитого слоя составляет 1,3 нм, тогда как длина привитой молекулы в конформации *all-trans* — 2,62 нм. Близкое значение (1,2 нм) было получено в работе [135] методом РФЭС для монослоев октадецилдиметилхлорсилана на стекле. Данные значения толщины монослоев свидетельствуют в пользу того, что привитые цепи разупорядочены и, вероятно, компактно сложены на поверхности, занимая минимальный объем. Разупорядоченность монослоев алкилдиметилхлорсиланов хорошо согласуется с данными смачивания [15, 136, 137] и др. методов исследования [94, 135]. В то же время в работах [28, 138] для монослоев октадецилдиметилхлорсилана на кремнии и стекле методом эллипсометрии были получены значения толщины $\sim 2,5$ – $2,6$ нм, которые представляются сильно завышенными. Действительно,

при плотности прививки $\sim 2,4$ групп/нм² такой толщине монослоя должен соответствовать молярный объем привитых групп ~ 627 см³/моль, что неправдоподобно много для молекул данного строения. Так, для октадецилдиметилсилана молярный объем, рассчитанный из плотности жидкости, равен 397 см³/моль [46]. Для того чтобы молярные объемы совпали, толщина привитого слоя должна быть $\sim 1,5$ нм, что хорошо согласуется с результатами [1, 135].

Для ковалентно-привитых монослоев алкилди- и алкилтрихлорсиланов [1] толщина привитых слоев несколько выше (на $\sim 50\%$), чем для соответствующих моноклорсиланов (см. рис. 5.12 и 5.13), но на $\sim 20\text{--}30\%$ меньше длины полностью вытянутых молекул. Данное обстоятельство, вероятно, свидетельствует

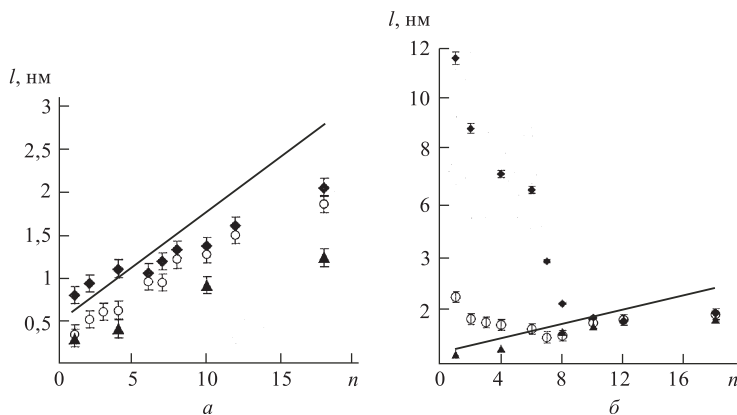


Рис. 5.13. Эллипсометрическая толщина привитого слоя для монослоев алкилдиметилхлор- (m), алкилметилдихлор- (s) и алкилтрихлорсиланов (r) на монокристаллическом кремнии, полученных (a) — хемосорбцией из раствора толуола в присутствии основания (амин) и (б) — хемосорбцией из газовой фазы в присутствии адсорбированной воды [1]. Прямая линия соответствует модели привитых молекул в конформации *all-trans* и расположенных перпендикулярно поверхности

о наличии некоторого количества поперечно сшитых димеров или более сложных агрегатов (для трихлорсиланов) на поверхности. В силу пространственной ограниченности алкильные цепи в поперечно-сшитых фрагментах вытягиваются в сторону от поверхности, т.е. толщина привитого слоя увеличивается. Для короткоцепочечных алкилтрихлорсиланов (C_1 , C_2 , C_4) толщина привитых слоев несколько превышает длину молекул (*all-trans*), что, по-видимому, указывает на некоторую долю полимеризации при реакции силанов с поверхностью.

При реакции алкилди- и алкилтрихлорсиланов из газовой фазы с поверхностью кремния в присутствии адсорбированной воды происходит образование полимерных привитых слоев [1, 27, 28]. Трихлорсиланы дают более толстые слои, чем дихлорсиланы, что, вероятно, связано с большей скоростью гидролиза $RSiCl_3$ и возможностью образовывать разветвленные полимеры [1]. Зависимость толщины привитых слоев от числа атомов углерода (см. рис. 5.13, б) имеет совершенно иной характер, чем для самособирающихся или ковалентно-привитых монослоев (см. рис. 5.12, 5.13, а). Наиболее толстые покрытия наблюдаются для короткоцепочечных силанов (свыше 10 нм у метилтрихлорсилана). С увеличением длины

алкильной цепи толщина привитых слоев уменьшается и для $C_7H_{15}SiCH_3Cl_2$ и $C_{10}H_{21}SiCl_3$ достигает значений, соответствующих монослойным покрытиям. Дальнейшее увеличение алкильной цепи приводит к незначительному увеличению толщины привитого слоя. Как и в случае монослоев, полученных по реакции из жидкой фазы (см. рис. 5.13, а), толщина монослоев длинноцепочечных алкилсиланов на $\sim 20\text{--}30\%$ меньше длины молекул в конформации *all-trans* [1].

Толщина самособирающихся монослоев алкилтиолов на Au, Ag, Cu и др. исследована достаточно подробно [34, 74, 75]. Как было показано различными методами, толщина монослоев закономерно увеличивается с ростом числа атомов углерода в алкильной цепи. По абсолютной величине значения толщины, определенные различными методами, хорошо согласуются друг с другом и с моделью вытянутых (*all-trans*) алкильных цепей, наклоненных под определенным углом к поверхности (см. также разд. 5.2.3).

Пористые носители. Для пористых носителей толщина привитого слоя может быть рассчитана по данным о падении объема пор в результате химического модифицирования [29, 139, 140]. Объемы пор до (V_{SiO_2}) и после химического модифицирования ($V_{modified}$) определяют по конечной точке изотермы адсорбции паров, например азота (77 K) [29, 140] или бензола (298 K) [139]. Разница V_{SiO_2} и $V_{modified}$ соответствует объему привитого слоя, который после деления на удельную поверхность дает толщину привитого слоя в предположении однородного распределения привитого материала по поверхности пор:

$$h = \frac{(V_{SiO_2} - V_{modified})}{S_{SiO_2(BET)}}. \quad (5.1)$$

Необходимо отметить, что при расчетах по формуле (5.1) следует использовать объемы пор, приведенные к 1 грамму исходного носителя, т. е. учитывать поправку на привес носителя в результате модифицирования. Данная поправка может быть найдена по формуле

$$f_{corr} = \frac{1}{1 + \rho \cdot S_{SiO_2} \cdot MW \cdot 6 \cdot 10^{-7}},$$

где ρ — плотность прививки (групп/нм²), S_{SiO_2} — удельная поверхности носителя (м²/г), MW — молярная масса привитой группы.

Значения толщины привитых слоев, рассчитанные по формуле (5.1), для пористых кремнезёмов, модифицированных различными алкилхлорсиланами, приведены в табл. 5.4. Для сравнения там же приведены значения толщины для аналогичных монослоев, но на плоских подложках, определенные методом эллипсометрии. Как видно, наблюдается хорошее соответствие между двумя столь различными методами, и значения толщины привитых слоев, закрепленных в порах и на плоской поверхности, согласуются очень хорошо. Толщина привитого слоя уменьшается с уменьшением диаметра пор носителя. Данное поведение легко объяснить, если принять во внимание снижение плотности прививки при переходе к более узкопористым носителям. Более подробно влияние размера пор носителя на структуру привитого слоя рассмотрено в разд. 5.4.

Молярные объемы соединений, закрепленных на поверхности. Данные о молярных объемах молекул в привитом слое представляют значительный интерес. Сравнение молярных объемов привитых молекул с молярными объемами близких по строению

Таблица 5.4

Значения толщины привитых слоев алкилсиланов для различных пористых носителей и на плоской поверхности

Модификатор	Пористые кремнеземы [29, 139, 140] Расчет толщины (h) из данных по падению объема пор в результате модифицирования (5.1)			Плоский носитель Si(100) Толщина (h) определена для плотных монослоев методом эллисометрии [1]
	d_p , нм	Плотность прививки, групп/нм ²	h , нм	h , нм
ClSi(CH ₃) ₂ C ₁₈ H ₃₇	10 9,7	2,10 1,51	1,1 ± 0,1 0,75 ± 0,1	1,3 ± 0,1
ClSi(CH ₃) ₂ C ₁₆ H ₃₃	25 13 11,5 5,3	2,1 2,0 1,9 1,4	1,2 ± 0,2 0,95 ± 0,1 1,1 ± 0,1 0,85 ± 0,1	1,1 ± 0,1
ClSi(CH ₃) ₂ трет-С ₄ H ₉	14,5	1,52	0,27 ± 0,1	0,3 ± 0,1
(CH ₃) ₂ NSi(CH ₃) ₃	14,5	2,80	0,28 ± 0,1	0,35 ± 0,1
Cl ₂ Si(CH ₃) ₂	14,5	2,45	0,2 ± 0,1	0,23 ± 0,1

«гомогенных аналогов» позволяет судить о плотности упаковки молекул на поверхности.

На плоской поверхности объем, занимаемый одним молекул привитого вещества ($V_{\text{моль}}$), может быть рассчитан, исходя из данных о плотности прививки (ρ) и толщины привитого слоя (h):

$$V_{\text{моль}} (\text{см}^3/\text{моль}) = \frac{602,3 \cdot h(\text{нм})}{\rho(\text{групп}/\text{нм}^2)}. \quad (5.2)$$

Мольные объемы для ряда привитых соединений и мольные объемы жидкостей, молекулы которых сходны по строению с привитыми соединениями, приведены в табл. 5.5. Для самособирающихся монослоев октадецилсилана расчет был сделан для плотности прививки 4,8 групп/нм² и толщины 2,5 нм [1, 128, 134]. Для ковалентно-привитого слоя оксадецилдиметилсилана были выбраны значения 2,4 групп/нм² и 1,3 нм [1]. В качестве молекул, наиболее близко соответствующих по составу привитым молекулам, были выбраны C₁₈H₃₇Si(OH)₃ для самособирающегося монослоя и C₁₈H₃₇Si(CH₃)₂H для ковалентно-привитого монослоя соответственно.

Мольный объем привитых молекул в порах может быть определен из данных по изменению объема в результате химического модифицирования [29, 139, 140]:

$$V_{\text{моль}} = \frac{V_{\text{BL}}}{\rho \cdot S_{\text{БЭТ}}} 10^6, \quad (5.3)$$

где ρ — плотность прививки (групп/нм²), $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная поверхность исходного (м²/г), V_{BL} — объем привитого слоя, приведенный на грамм кремнезема, (см³/г(SiO₂)).

Молекулярные объемы для различных типов привитых слоев на пористом кремнеземе, определенные по уравнению (5.3), приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Мольные объемы привитых соединений и их «гомогенных аналогов»

Соединение	Тип привитого слоя	Подложка	Мольный объем, см ³ /моль
—O ₃ SiC ₁₈ H ₃₇	Самособирающийся монослой	Si(100)	320 ± 10
(HO) ₃ SiC ₁₈ H ₃₇	—	—	354*
—Si(CH ₃) ₂ C ₁₈ H ₃₇	Ковалентно-привитый монослой	Si(100)	371 ± 20
	То же	Пористый кремнезем (d _п = 14,5 нм)	342 ± 15
HSi(CH ₃) ₂ C ₁₈ H ₃₇	—	—	397**
—[OSi(CH ₃) ₂]—	Полимерный привитый слой	Пористый кремнезем (d _п = 14,5 нм)	52 ± 7
	—	—	45***

* Мольный объем рассчитан с использованием программы ACD/Chemsketch 4.55.

** Определено из данных по плотности жидкости.

*** Определено из данных по плотности для ряда циклических полидиметилсилоксанов.

Анализ этих данных позволяет сделать два вывода. Во-первых, наблюдается хорошее соответствие между мольными объемами привитых молекул и мольными объемами аналогичных молекул в жидкости. Во-вторых, на примере ковалентно-привитого слоя октадецилдиметилсилаана видно, что мольные объемы для привитых молекул, закрепленных на плоской поверхности и в порах, имеют достаточно близкие значения. Данные факты свидетельствует в пользу того, что привитые слои являются аморфными с упаковкой молекул, близкой к упаковке молекул в жидкости. При интерпретации данных табл. 5.5 следует иметь в виду, что значения объемов пор для модифицированных кремнезёмов получают при температуре 77 К и при этом привитый слой находится в контакте с жидким азотом. Тогда, как для расчетов по уравнению (5.2), используют значения толщины привитого слоя, полученные при комнатной температуре и в контакте с воздухом.

5.4. Распределение модификатора в привитом слое

5.4.1. Виды распределений и их методы исследования. Распределение молекул по поверхности является важнейшим параметром, характеризующим привитые слои. Распределение формируется в процессе химического модифицирования и отражает механизм (последовательность) заполнения поверхности. Для геометрически и химически неоднородных подложек распределение молекул также отражает природу и тип неоднородностей исходной поверхности. С практической точки

зрения знание распределения привитых молекул необходимо для воспроизводимого получения поверхностно-модифицированных материалов в следующих случаях:

1. для получения субмонослоев (распределение компонента по поверхности носителя);
2. для получения бинарных и более сложных привитых слоев (равномерность смешения на поверхности).

В настоящем разделе будут рассмотрены методы исследования данных распределений, а также проанализированы накопленные экспериментальные данные. Методы получения «нетривиальных» распределений привитых молекул и направленное конструирование привитых слоев будут рассмотрены в разд. 5.9. Методы получения материалов с различным распределением привитых молекул по пористой частице описаны в главе 9.

Случайное распределение. При исследовании распределения привитых молекул по поверхности центральным понятием является случайное распределение, поскольку более сложные распределения удобно интерпретировать как отклонения от случайного распределения. Случайное распределение реализуется, когда молекулы модификатора не оказывают влияния друг на друга и равновероятно могут прореагировать с любым участком поверхности (рис. 5.14). Соответствующий механизм заполнения поверхности может быть назван случайным. При этом очевидно, что на поверхности наряду с изолированными молекулами могут находиться и кластеры из двух и более молекул. Важно отметить, что при отсутствии перемещения привитых молекул данный механизм не позволяет получать плотноупакованные монослои, в которых отсутствуют пустоты. Размер этих пустот сопоставим с посадочной площадкой модификаторов — $35\text{--}45 \text{ \AA}^2$ для диметилхлорсиланов и $60\text{--}70 \text{ \AA}^2$ для триэтоксисиланов.

Из самых общих закономерностей химического модифицирования в результате действия различных кинетических или термодинамических факторов ясно, что возможны отклонения от случайного распределения. Некоторые причины, вызывающие отклонения от случайного распределения, будут изложены ниже. Здесь мы рассмотрим два идеализированных типа распределения привитых молекул — островковое и равномерное (см. рис. 5.14) [141, 142].

Островковое распределение. Привитые молекулы создают благоприятные условия для закрепления последующих в непосредственной близости от себя. Подобный положительный эффект «соседа» может проявляться в ускорении реакции модифицирования соседних реакционных центров (кинетический контроль) или в дополнительной стабилизации агрегатов привитых молекул за счет латеральных взаимодействий на фоне слабого взаимодействия с поверхностью (термодинамический контроль). Соответствующий механизм заполнения поверхности состоит в образовании и росте *островков* привитых молекул. Привитый слой состоит преимущественно из кластеров привитых молекул, а изолированные молекулы практически отсутствуют. С ростом степени заполнения кластеры растут и затем сливаются, образуя сплошное монослойное покрытие (см. рис. 5.14).

Равномерное распределение. Привитые молекулы дезактивируют соседние места (отрицательный эффект «соседа»). Прививка последующих молекул преимущественно происходит в отдалении от уже привитых молекул (стерическая блокировка

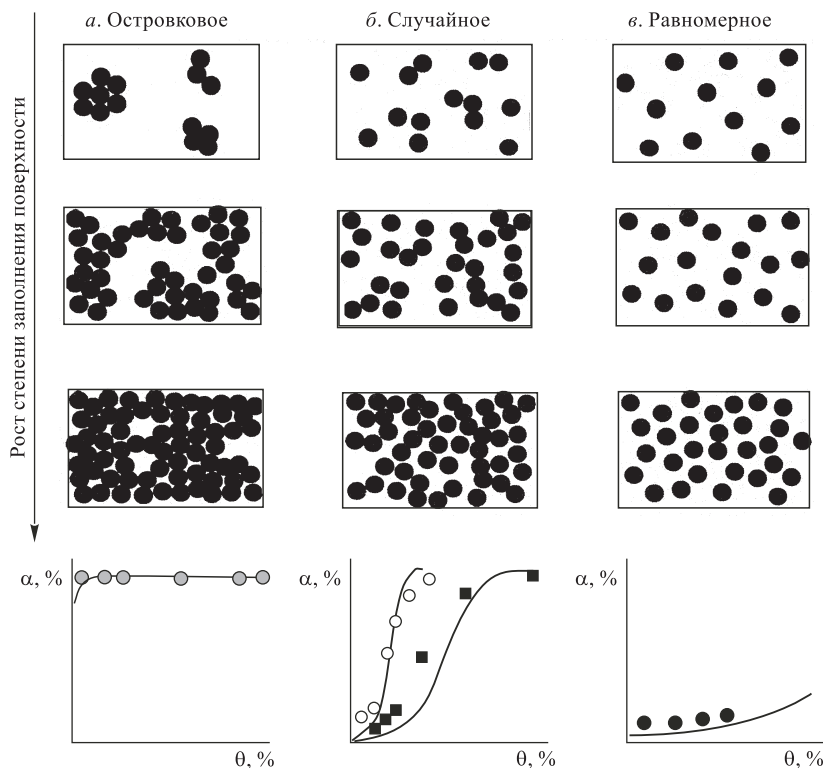


Рис. 5.14. Распределение привитых молекул по поверхности при низких, средних и высоких степенях заполнения для островкового (а), случайного (б) и равномерного (в) распределений. Нижняя строка — зависимость доли привитых молекул, находящихся в кластерах, (α) от степени заполнения поверхности (θ) для указанных типов распределения. Точки — экспериментальные данные для следующих реакций [142]: бромметилдиметилхлорсилан + широкопористый кремнезем силохром C-120 (серые кружки); лизин + тозил активированный C-120 (черные квадраты); 3-3-пиренипропилдиметилхлорсилан + узкопористый силикагель Si60 (светлые кружки, построено по данным [143]); октадециламин + эпокси-активированный C-120 (черные кружки)

соседних центров, ионное отталкивание и др.). При малых степенях заполнения в привитом слое преобладают одиночные привитые группы (см. рис. 5.14). С ростом степени заполнения поверхности молекулами модификатора высокие степени заполнения труднодостижимы из-за уменьшения скорости реакции модифицирования. Соответствующий механизм может быть назван равномерным.

Необходимо отметить, что получение полномасштабной картины распределения — исключительно трудная задача. Главная трудность состоит в ограниченности того или иного метода исследования. Например, методы, чувствительные к локальному окружению привитых молекул (методы парамагнитных и флуоресцентных меток, ИК-спектроскопия, NEXAFS и др.), дают информацию о распределении молекул на наноуровне, однако нечувствительны к наличию дальнего порядка и организации привитых слоев на микроуровне. Метод атомно-силовой микроскопии исключительно информативен и нагляден, поскольку позволяет «видеть» привитые

слои на значительной площади, однако возможности метода весьма ограничены при исследовании малых поверхностных концентраций и агрегатов молекулярного размера. Методы сканирующей микроскопии также недоступны для исследования подложек с «неидеальной» геометрией, например, пористых и высокодисперсных носителей. Спектральные методы исследования, наоборот, наиболее эффективны для носителей с развитой удельной поверхностью, что связано с чувствительностью методов.

В литературе наблюдаются некоторые расхождения терминологии для описания типов распределений, в связи с чем уместно сделать несколько пояснений. В подавляющем большинстве работ по исследованию распределений молекул на плоских подложках авторы рассматривают только два крайних случая: однородное и неоднородное распределение. Термин «островковое» (island like) достаточно хорошо закрепился для описания неоднородных распределений. Для описания всех неостровковых распределений наиболее часто используют термин «однородное» (uniform) распределение.

Методы исследования распределения привитых молекул. Методы с использованием парамагнитных или флуоресцентных меток основаны на изменении спектрального сигнала от молекул метки в зависимости от расстояния между ними. Общая методика исследования состоит в получении серии образцов с различной поверхностной концентрацией метки и оценки среднего эффективного расстояния между метками на основании спектральных данных. Далее проводится сопоставление наблюдаемых расстояний с расстояниями, ожидаемыми в рамках той или иной модели заполнения поверхности.

Стабильные нитроксильные радикалы наиболее хорошо подходят в качестве парамагнитных меток для точного исследования распределения привитых молекул, поскольку в данном случае возможно определение расстояния между метками («молекулярная рулетка»). В спектре ЭПР нитроксильных радикалов, находящихся на расстоянии ~ 4 нм и ближе, наблюдается диполь-дипольное уширение. Параметр диполь-дипольного уширения прямо пропорционален концентрации парамагнитных центров, что может быть использовано для расчета среднего расстояния между метками [144, 145]. Теория метода парамагнитных меток с использованием нитроксильных радикалов хорошо разработана, и данный метод широко используется при исследовании конформаций белков, распределения полимерных цепей, мембранного транспорта и др. [146–148]. Так, в работе [149] была исследована прививка специально синтезированного производного нитроксильного радикала на кремнеземе.

Удобной флуоресцентной меткой является пирен. Если метки расположены достаточно близко друг к другу, то в спектре флуоресценции пирена появляется дополнительная интенсивная полоса, соответствующая эксимерам пирена*. Получение и исследование взаимодействия пиренмеченного силана с кремнеземом было проведено в работах С. Лохмюллера с сотр. [143, 150, 151]. Для пирен-меченного силана, изображенного на рис. 5.15, расстояние между центрами фиксации молекул, при котором возможно образование эксимеров, составляет 1,12–1,84 нм.

*Эксимер — комплекс, образующийся между молекулой пирена в возбужденном состоянии и молекулой пирена в основном состоянии. Эксимеры являются динамическими комплексами, которые образуются и существуют только в течение времени жизни пирена в возбужденном состоянии [152].

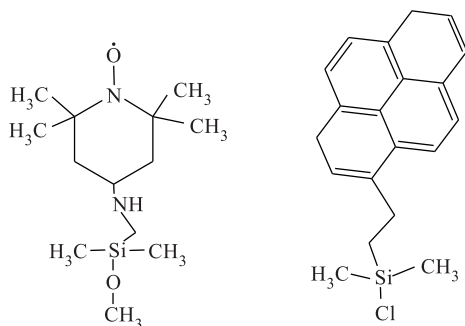


Рис. 5.15. Кремнийорганические модификаторы, содержащие парамагнитную (нитроксил) [149] и флуоресцентную (пирен) [143] метки, которые использовались для исследования распределения привитых молекул

Как на основании данных о расстоянии между соседними привитыми молекулами определить тип распределения? В работе [149] была разработана методика для полук количественного решения данной задачи. В качестве критерия для отнесения того или иного типа распределения было предложено сравнивать экспериментальные зависимости среднего расстояния между молекулами с модельной зависимостью, полученной для случайного распределения. Кривая зависимости среднего расстояния между молекулами от степени заполнения поверхности для случайного распределения может быть получена путем компьютерного моделирования* или рассчитана математически [153]. Для удобства сравнения распределений различных модификаторов на различных но-

сителях удобны безразмерные координаты. По оси абсцисс откладывается величина, обратная степени заполнения поверхности, (ϕ), которая определяется как отношение плотности прививки к максимальной плотности прививки:

$$\frac{1}{\phi} = \frac{\rho_{\max}}{\rho}.$$

По оси ординат откладывается приведенное расстояние между молекулами на поверхности, определяемое как отношение наблюдаемого расстояния к минимально возможному расстоянию:

$$\delta = \frac{r}{r_{\min}}.$$

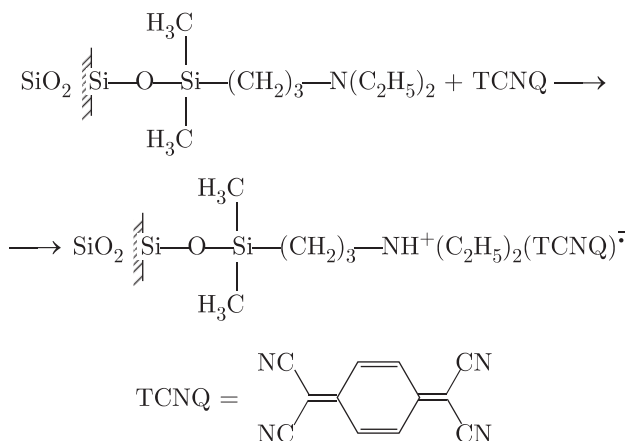
Минимально возможное расстояние между молекулами вычисляют исходя из экспериментальных данных по максимальной плотности прививки. Результаты приведены на рис. 5.16. На рисунке приведены также зависимости для идеальных равномерного и островкового распределений.

* Для получения зависимости расстояния между молекулами на поверхности была написана программа, моделирующая случайное заполнение поверхности. Ниже приведен алгоритм программы.

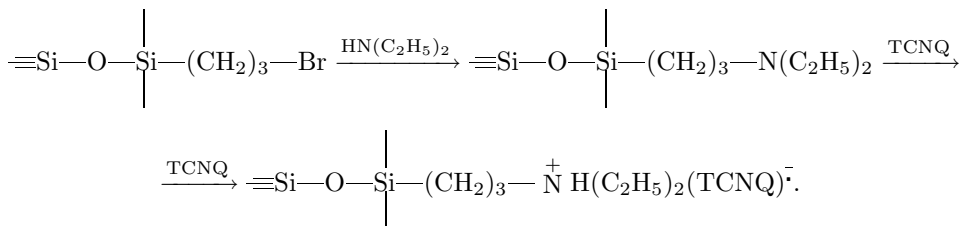
1. Построение гексагональной сети. Размер ячеек вводится пользователем.
2. Выброс дисков одинакового размера на построенную сеть. Центр диска попадает в узел сети. Отношение диаметра диска к размеру ячейки сети и число выброшенных дисков вводятся пользователем. Пересечение или наложение дисков исключается.
3. После окончания выброса производится расчет среднего расстояния между центрами дисков.
4. Построение графика зависимости среднего расстояния между дисками на поверхности от количества дисков.
5. Создание файлов, содержащих графическую и цифровую информацию о размерах ячейки сети, размере дисков, числе дисков и среднем расстоянии между дисками на поверхности.

($d_n = 3,5 \div 5$ нм) [154] и широкопористым кремнеземом ($d_n = 35$ нм) [149]. В обоих случаях было обнаружено хорошее соответствие случайному распределению.

В работах [142, 155, 156] было предложено использовать тетрацианохинодиметан (TCNQ) для генерирования парамагнитных меток на поверхности. Метод основан на способности TCNQ образовывать стабильные ион-радикальные соли с вторичными и третичными аминами на поверхности. Реакция протекает при комнатной температуре с высоким выходом, а получающиеся ион-радикальные соли могут служить в качестве парамагнитных меток.



Спецификой метода является то, что ион-радикалы тетрацианохинодиметана образуют упорядоченную «фазу», если расстояние между аминогруппами не превышает 1–1,5 нм. Спектр ЭПР подобных образцов проявляется в виде характеристического обменно-суженного синглета с шириной линии $\Delta H = 0,5 \div 1,1$ Гс и g -фактором 2,0025. Если расстояние между аминами ~ 2 нм и больше, фаза ион-радикальных солей не образуется, и спектр ЭПР проявляется в виде диполь-дипольного уширения или сверхтонкой структуры. Метод можно также использовать для исследования распределения модификаторов, которые могут быть превращены в аминогруппы путем последовательных реакций на поверхности, например:



Из-за сложности интерпретации спектров ЭПР анион-радикалов TCNQ определение среднего расстояния между молекулами, как это делается в случае нитроксильных радикалов, затруднительно. При интерпретации спектров было принято, что доля обменного синглета в спектре пропорциональна доле молекул, находящихся в кластерах и образующих поверхностную фазу. На рис. 5.17 приведена модельная зависимость доли привитых молекул, находящихся в кластерах, (α) от степени заполнения поверхности для случайного распределения (θ). Также на рисунке

приведены типичные ЭПР-спектры для образцов с различным содержанием поверхностной фазы (α). С применением «метода TCNQ» было исследовано большое число поверхностных реакций, среди которых реакции хлор- и алкоксисиланов с пористым кремнеземом; аминов и аминокислот с кремнеземами, активированными эпокси-, тозилокси- и галогеналкильными группами [142]. На рис. 5.14 (нижняя строка) суммированы экспериментальные зависимости $\alpha = \alpha(\theta)$, которые четко указывают на наличие по крайней мере трех принципиально различных типов распределения молекул по поверхности (случайного, островкового и равномерного).

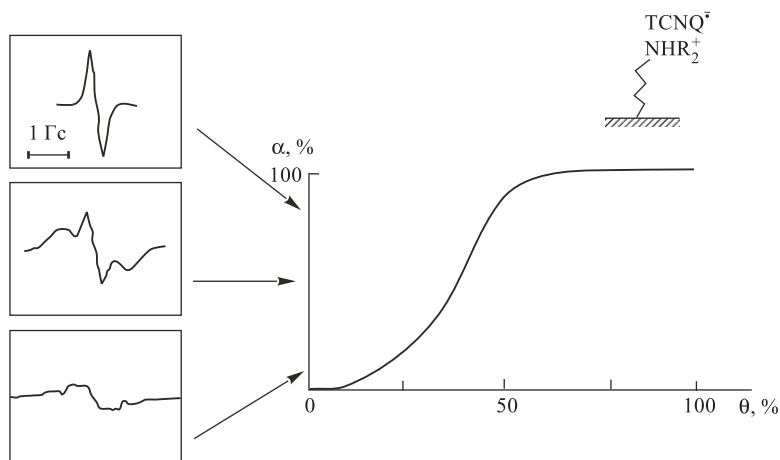


Рис. 5.17. Зависимость доли привитых молекул, находящихся в кластерах, (α) от степени заполнения поверхности (θ). Кривая на графике соответствует случайному распределению и получена компьютерным моделированием. Слева — типичные ЭПР-спектры образцов, обработанных TCNQ, для различных α

Иллюстрацией важности анализа экспериментальных данных при помощи кривой для случайного распределения может служить повторный анализ результатов работы [143]. Авторы исследовали взаимодействие пиренметченного силана (см. рис. 5.15) и наблюдали образование эксимеров пирена при сравнительно низких поверхностных концентрациях, на основании чего был сделан вывод об островковой структуре привитого слоя. Однако сопоставление данных [143] с соответствующей кривой для случайного распределения, проведенное в работе [142], показывает очень хорошее соответствие экспериментальных данных случайному распределению (см. подпись к рис. 5.14).

Алкилсиланы не содержат функциональных групп, которые могут быть использованы для закрепления меток. Однако, как было показано в работе [142], некоторые выводы о распределении алкилсиланов можно сделать на основании исследования распределения немодифицированного кремнезема для монослоев с высоким заполнением поверхности. Предполагается, что при островковом распределении алкилсилана оставшиеся незаполненные участки поверхности также будут иметь островковое распределение. И наоборот, при случайном распределении алкилсилана оставшиеся незаполненные центры поверхности будут также распределены случайно. Распределение незаполненных участков кремнезема было

определено после обработки бромпропилтрихлорсиланом, диэтиламином и TCNQ. Как было показано, распределение незаполненных участков является островковым, если реакция алкилхлорсилана с кремнеземом происходит в присутствии органического амина, и случайным, если алкилхлорсилан реагирует с кремнеземом в отсутствие амина. Для оценки распределения длинноцепочечных алкилсиланов можно также использовать данные об упорядоченности привитых слоев в зависимости от степени заполнения поверхности. Дж. Сагив с сотр. в работе [157] с применением метода ИК-спектроскопии установили, что для частично заполненных слоев ОТС степень упорядоченности привитых молекул лишь немного ниже, чем в предельно заполненных монослоях, что указывает на агрегацию привитых молекул и образование островков. Напротив, в работах [87, 128], методами рентгеновского отражения и эллипсометрии были получены доказательства в пользу равномерной модели заполнения поверхности. В работе [98] с применением метода NEXAFS было показано, что в неплотно заполненных монослоях существует преимущественная ориентация молекул, а угол наклона цепей от вертикали постепенно уменьшается по мере заполнения поверхности.

Бурное развитие в 80-х годах различных сканирующих микроскопических методов исследования поверхности позволило изучать не только микрометровые, но и нанометровые участки поверхности. Наиболее широко в данной области используют группу методов под общим названием сканирующей силовой микроскопии [158, 159], которая позволяет исследовать широкий круг поверхностей, включая кремний, кварц, стекло, слюду и др. Для кремнийорганических модификаторов наиболее подробно изучен механизм заполнения поверхности у алкилтрихлорсиланов (RSiCl_3). Подробно механизмы заполнения поверхности и роста самособирающихся монослоев рассмотрены в обзорах [73, 74]. В работе [98] методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) было показано, что рост монослоя ОТС на кремниевой пластинке происходит с образованием островков. Островковое заполнение наблюдается для длинноцепочечных алкилсиланов (C_{18} и длиннее), тогда как короткоцепочечные алкилсиланы (C_3) островков не образовывали. Образование островков методом АСМ также имело место для ОТС на слюде [160]. Авторы [160] наблюдали островки с высотой около 2 нм, площадь которых увеличивалась с ростом времени контакта подложки с модифицирующим раствором. Было показано, что кинетика заполнения поверхности согласуется с моделью двумерной диффузионно-контролируемой агрегации. Необратимость «прилипания» адсорбированных молекул к растущим кластерам объясняет «фрактальную» форму кластеров. Фрактальная размерность кластеров привитых молекул составила 1,7.

В работе [93] методом атомно-силовой микроскопии исследовали монослой октадецилтрихлорсилана, закрепленные на поверхности слюды. В процессах модифицирования варьировались температура, время и количество воды на поверхности слюды. Распределение модификатора менялось в широких пределах в зависимости от условий модифицирования. Было показано, что после модифицирования при 25°C модификатор образует на поверхности два типа структур: изолированные друг от друга островки небольшого размера или протяженные разветвленные структуры. При модифицировании частично дегидратированной слюды при температуре 9°C наблюдались только островковые структуры, при этом их размеры были меньше, чем размеры структур, образовавшихся во время модифицирования при 25°C . Авторы полагают, что механизм образования таких структур на поверхности происходит за счет агрегации небольших первичных островков в большие структуры.

При некоторых условиях было продемонстрировано образование равномерно распределенных по поверхности небольших островков.

Образование островков наблюдали также методом АСМ при модифицировании кремния трихлорсиланами, содержащими концевые функциональные группы ($\text{Cl}_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{32}\text{SCOCH}_3$ и $\text{Cl}_3\text{SiC}_{11}\text{H}_{22}\text{OCOCH}_3$) [161]. Однако, как отмечали авторы, морфология островков заметно отличается друг от друга и от морфологии островков, образуемых для $\text{Cl}_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$. При модифицировании кремния $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ образование островков не происходит [98].

Влияние температуры на процесс образования и распределение молекул в неплотных монослоях весьма велико. Как было показано в работах [31, 95], для алкилтрихлорсиланов существует критическая температура $T_{\text{крит}}$, при проведении реакции выше которой наблюдается образование разупорядоченных монослоев, нарушение упаковки молекул, уменьшение толщины слоя и плотности прививки. Существование критической температуры было подтверждено методами ИК, эллипсометрии, смачивания. Для октадецилтрихлорсилана $T_{\text{крит}} \approx 28 \pm 4^\circ\text{C}$, а при уменьшении длины алкильной цепи $T_{\text{крит}}$ падает. Таким образом, для получения плотноупакованных высокоорганизованных монослоев алкилтрихлорсиланов необходимо проводить реакции при температурах ниже критической. В работе [165] методом АСМ исследовали топографию монослоев ОТС на кремнии, приготовленных при различных температурах. Было показано, что при низкой температуре (10°C) заполнение поверхности наблюдается как рост и слияние «дендритных» островков. В то же время при повышенной температуре (40°C) заполнение поверхности было однородным, и островки не наблюдались. При 25°C заполнение поверхности происходило по смешанному механизму: наблюдались как островки, так и участки поверхности с равномерным заполнением.

В работе [163] авторы исследовали формирование ОТС монослоев при 12, 21,5, 26,5, 35 и 43°C . Методом АСМ в частично заполненных монослоях было показано наличие трех областей с различной толщиной, которые были идентифицированы как газообразное, жидкое и твердое состояние привитых молекул (по аналогии с терминологией, принятой для описания монослоев Лэнгмюра – Блоджетт). Под твердой фазой следует понимать высокоупорядоченный монослой с плотностью прививки близкой к предельной (~ 5 групп/ nm^2). При $26,5^\circ\text{C}$ и ниже заполнение поверхности наблюдается как последовательные переходы от газообразного к жидкому и твердому состоянию привитого слоя посредством нуклеации и роста островков. При температурах $\geq 35^\circ\text{C}$ с ростом заполнения поверхности наблюдался только переход от газообразной к жидкой фазе, а образование твердой фазы не происходило. Подобное поведение может быть отображено на фазовой диаграмме состояния привитого слоя (рис. 5.18). При температуре ниже

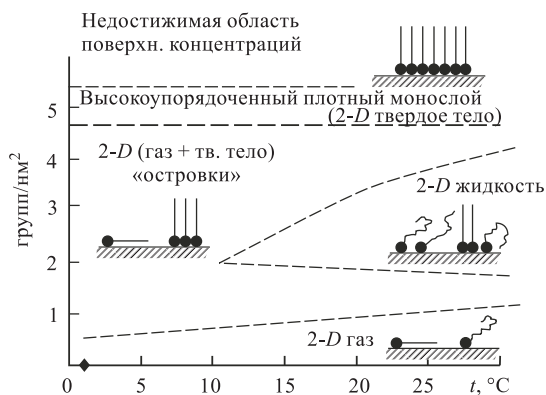


Рис. 5.18. Фазовая диаграмма состояния привитого слоя

тройной точки (10–12 °С для ОТС) заполнение поверхности происходит как 2-D-переход газ–твердая фаза. Доля твердой фазы увеличивается с ростом поверхностного заполнения. При температурах выше тройной точки (но ниже 30 °С) образование твердой фазы происходит через образование жидкой фазы, а при температурах выше критической твердая фаза не образуется. Наличие критической температуры может быть объяснено с позиций механизма заполнения поверхности. Действительно, образование плотноупакованной твердой фазы возможно только в том случае, когда последующие молекулы силана присоединяются к уже сформированному кластеру, а не образуют новых центров роста (островковый механизм). При температурах выше критической тепловая энергия превышает энергию стабилизации растущего кластера, и эффективная посадочная площадка молекул увеличивается, что приводит к возникновению стерических барьеров и нарушает упорядоченный рост монослоя. В результате получаются разупорядоченные монослои (2-D-жидкость).

Большинство выполненных экспериментальных исследований распределения привитых молекул выполнены *ex situ*, т.е. после прерывания реакции модифицирования и удаления растворителя. Данное воздействие может изменять распределение молекул, что необходимо учитывать при интерпретации работ. В работах [164, 165] исследовали рост монослоев ОТС при комнатной температуре методом рентгеновского отражения *in situ*. Авторы наблюдали островковый рост монослоев и обнаружили систематические расхождения при исследовании привитых слоев *in situ* против *ex situ*: прерывание реакции приводило к уменьшению толщины и плотности привитого слоя. Наблюдаемые изменения были необратимы, т.е. структуры не восстанавливались при повторном добавлении растворителя. Интересно, что наибольшим изменениям подвергались области, содержащие слабосвязанные молекулы между островками, тогда как области с плотной упаковкой молекул (островки) не подвергались значительным изменениям. Островковые структуры наблюдались также для монослоев октадецилфосфоновой кислоты на слюде [166–169].

Основные результаты по исследованию распределения для различных реакций иммобилизации сведены в табл. 5.6. Как видно, к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал и можно считать установленным, что в зависимости от условий модифицирования, природы подложки и модификатора реализуются различные типы распределений привитых молекул. Вместе с тем данных явно недостаточно для объяснения причин реализации того или иного распределения. Наиболее хорошо исследованными и поэтому наиболее предсказуемыми являются самособирающиеся монослои длинноцепочечных алкилтрихлорсиланов (строки 10–12, табл. 5.6).

Можно сформулировать следующие общие условия, благоприятствующие островковому механизму заполнения.

1. Отсутствие сильного взаимодействия (реакции) с поверхностью и достаточная подвижность молекул в адсорбированном состоянии.
2. Температура проведения реакции должна быть ниже критической для данного алкилсилана ($\sim 28^\circ\text{C}$ для $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$).
3. Проведение модифицирования растворами с низкой концентрацией силанов (10^{-3} М и ниже).

Как нетрудно видеть, соблюдение перечисленных условий направлено на подавление взаимодействия модификатора с подложкой и облегчение реализации

Таблица 5.6

Распределение молекул по поверхности в реакциях иммобилизации

Носитель	Модификатор	Условия реакции: растворитель — T	Метод исследования	Тип распределения*	Литература
Пористые носители					
Силикагель Si60	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{—Ru}$		Флуоресценция	Случайное**	[143]
Силикагель КСС-4	$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)\text{NH—TEMPO}$	Толуол — 70–80 °C	ЭПР	То же	[149]
Пористое стекло	$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Вода — комн. темп.	ТЕМРО/ЭПР	—	[154]
Силикагель КСК-Г	$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Толуол — 80 °C	То же	—	[149]
Силохром С-80	$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_2$	То же	ТСNQ/ЭПР	—	[142]
	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}$	—	То же	—	[142]
	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}$	Толуол/Пиридин — 80 °C	—	Островковое	[142]
	$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	Толуол — 80 °C	—	То же	[142]
	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$	То же	—	—	[142]
Плоские подложки					
Окисленный кремний	$\text{Cl}_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$	$T < T_{\text{крит}} (\sim 28^\circ\text{C})$ $T > T_{\text{крит}}$	АСМ	Островковое Неостровковое (однородное)	[99, 162, 163]
	$\text{Cl}_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$	Гексадекан — комн. темп.	Рентгеновое отражение	Неостровковое (однородное)	[87, 128]
Слюда	$\text{Cl}_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$	Дициклогексил < 25 °C	АСМ	Островковое	[93, 99, 160]
	$(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	Изопропиловый спирт	То же	То же	[166–169]

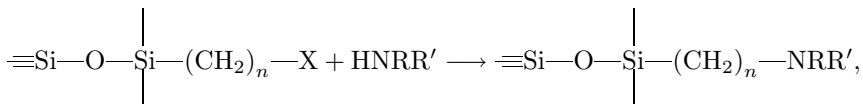
*Комментарий по поводу терминологии в названии типов распределения см. на стр. 197–198.

**В оригинальной работе [143] ошибочно интерпретировано как островковое. Повторный анализ данных и установление типа распределения проведено в [142].

сильных латеральных взаимодействий силан–силан (горизонтальные Si—O—Si-связи), преобладающих над взаимодействиями силан–растворитель (термодинамический контроль). Вероятно, наиболее подходящими подложками для получения островков алкилтрихлорсиланов являются гладкие поверхности монокристаллов, содержащие тонкую пленку воды. Роль воды двояка: она необходима для превращения RSiCl_3 в RSi(OH)_3 в ходе гидролиза, и в роли «смазочного слоя», обеспечивающего необходимую подвижность адсорбированных молекул. Невыполнение хотя бы одного из перечисленных условий приводит к нарушению островкового механизма поверхностной реакции. Сильное взаимодействие модификатора с растворителем, например реакция ОТС из гексадекана, вероятно, послужило причиной нарушения островкового распределения (строка 11, табл. 5.6).

По-видимому, в отсутствие высокой подвижности молекул в адсорбированном состоянии большинство реакций модификатора с однородной поверхностью происходит по случайному механизму. Отсутствие подвижности может быть связано с быстрой реакцией прививки (высокие температуры) или со специфическими взаимодействиями концевых функциональных групп с гидроксилами поверхности, например, для пиренилсилана или для силанов, содержащих аминогруппы (первые пять строк табл. 5.6). Реакции бромалкилсиланов с пористым кремнеземом (строки 8, 9, табл. 5.6) происходят по островковому механизму, что, возможно, объясняется активацией соседних силанольных групп за счет диполей C—Br, т. е. обусловлено кинетическими эффектами. Интересным примером смены механизма является реакция алкилхлорсиланов в присутствии и без органического основания (пиридин).

Распределение молекул в реакциях поверхностной сборки исследовано значительно меньше, чем для реакций иммобилизации. В табл. 5.7 суммированы данные работ [141, 142, 155, 156], в которых было исследовано распределение в реакциях органических аминов и аминокислот с эпокси-, бромпропил- и тозилокси-активированными кремнеземами:



Среди многих факторов, влияющих на тип распределения, необходимо отметить нуклеофильность амина. Как видно из табл. 5.7, вероятность получения островкового распределения тем больше, чем выше нуклеофильная активность амина (основная среда, короткая алкильная цепь). Согласно [142], островковый механизм имеет место благодаря активации соседних электрофильных групп поверхности за счет неподеленной электронной пары азота. Подобное взаимодействие может облегчать нуклеофильную атаку последующих молекул и приводить к островковому механизму поверхностных реакций. Длинноцепочечные алкиламины реагируют с поверхностью по равномерному механизму, что может быть объяснено пространственными эффектами блокировки соседних реакционных центров. Чрезвычайно интересным в плане «управления» поверхностными реакциями является влияние различных «инертных добавок» на конечное распределение. Так, для реакции диэтиламина с эпоксикремнеземом распределение меняется с равномерного на островковое при проведении реакции в присутствии электролита (NaCl). Реакция в электролите стабилизирует образование промежуточных заряженных частиц и усиливает ак-

тивацию соседних функциональных групп. Напротив, добавление триэтиламина нейтрализует положительный эффект соседа, и реакция из островковой становится случайной (реакция диэтиламина с тозилкремнеземом).

Таблица 5.7

Распределение молекул по поверхности в реакциях поверхностной сборки [142] методом ТСНQ/ЭПР

Носитель	Модификатор	Условия реакции: растворитель — T	Тип распределения*
Бромпропил-Силохром С-120	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	Вода — 20°C	Островковое
Бромпропил-Силохром С-120	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Вода — 20°C	Островковое
Тозил-Силохром С-120	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Вода — 20°C Вода — 20°C , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Островковое Случайное
	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$	Этанол — 20°C	Равномерное
	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2$	Вода — 20°C	Случайное
Эпокси-Силохром С-120	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	Вода — 20°C	Островковое
	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$	ДМФА — 100°C	Равномерное
	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$	Этанол — 20°C	Равномерное
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Вода — 20°C Вода — 20°C , 1M NaCl	Равномерное Островковое

5.4.2. Бинарные привитые слои. Для решения ряда фундаментальных и прикладных задач часто требуется «разбавление» привитых функциональных групп инертным компонентом или получение поверхностей, содержащих смесь функциональных групп определенного состава. В литературе описано два подхода к получению таких поверхностей: 1) модифицирование смесями модификаторов и 2) последовательное модифицирование, которое состоит в двухстадийной обработке поверхности сначала недостатком модификатора 1, а затем модификатором 2 (рис. 5.19). Как нетрудно видеть, в обоих случаях «рисунок» получающихся поверхностей зависит от распределения привитых молекул (см. разд. 5.4.1).

Наибольшее распространение в силу своей простоты (одностадийный процесс) получил метод модифицирования смесями или метод конкурентной хемосорбции. Путем обработки кремнезема смесями силанов были получены следующие поверхностные смеси: алкил/арил (фенил [170, 171], нафтил [172], пиренил [173]), алкил $R_{(1)}$ /алкил $R_{(2)}$ [35, 132, 171], фторалкил/алкил [177–179], сложный эфир/алкил [101], галоген/алкил [101, 142, 170, 180], фталид/алкил [181], дифенилфосфин/алкил [171], нитрил/алкил [182, 183], аминокислота валин/алкил [184]. Смешанные монослои можно также получать путем совместной адсорбции силана

с молекулами, способными только к физической адсорбции, например, алкилтрихлорсилан — жирная кислота [177, 185], алкилтрихлорсилан — органический краситель [52] и др. Сообщалось о получении смешанных монослоев, полученных путем переноса двухкомпонентных монослоев Лэнгмюра–Блоджетт на твердую подложку [177, 185]. Путем конкурентной хемосорбции органотиолов и/или органосульфидов на золоте и серебре могут быть получены бинарные монослои алкил $R_{(1)}$ /алкил $R_{(2)}$ [104, 186, 187], алкил/спирт [104, 186–188], алкил/карбоновая кислота [189].

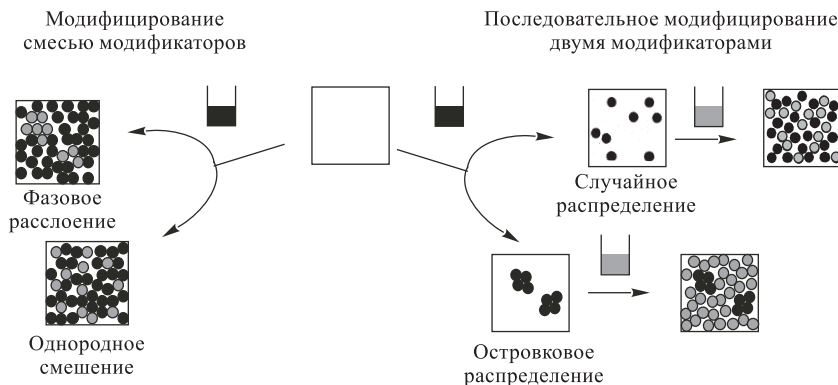


Рис. 5.19. Два способа получения «смешанных» привитых слоев. В обоих случаях свойства поверхностей зависят от распределения привитых молекул

Принципиальная трудность получения бинарных монослоев контролируемого состава состоит в том, что состав привитого слоя может значительно отклоняться от состава модифицирующего раствора. Кроме того, возможно фазовое расслоение и образование доменной структуры привитого слоя (рис. 5.19). Подобные отклонения могут быть обусловлены кинетическими [132] (различие в скорости хемосорбции модификаторов) и/или термодинамическими [190] (различие в энергии хемосорбции модификаторов) факторами. По-видимому, быстрая и необратимая реакция с поверхностью способствует образованию однородно-перемешанных привитых слоев. Напротив, слабая связь молекул с поверхностью и высокая подвижность благоприятствуют фазовому расслоению и образованию «доменной» структуры на поверхности. Фазовое расслоение наблюдается для многих бинарных слоев органотиолов на золоте, что согласуется с «обратимостью» их хемосорбции. Термодинамическая теория фазового расслоения бинарных монослоев алкилтиолов рассмотрена в работе [191].

Для бинарных слоев кремнийорганических соединений результат в значительной степени зависит от условий модифицирования. В этом отношении показательны работы [177, 185]. Авторы исследовали бинарные монослои октадецилтрихлорсилана/2-(перфтороктил)этилтрихлорсилана, полученные переносом пленки Лэнгмюра–Блоджетт смеси силанов с поверхности воды на поверхность слюды. Методом атомно-силовой микроскопии было показано наличие на такой поверхности кластеров октадецилсилана, распределенных в среде перфторалкилсилана. В то время как совместная хемосорбция тех же силанов на кремнеземе дает однородно-смешанные привитые слои. Фазовое расслоение наблюдали при хемосорбции раз-

бавленных растворов смеси коротко- и длинноцепочечных алкилтрихлорсиланов на поверхности кристалла титаната стронция [192].

В работе [132] авторы исследовали смешанные монослои, полученные путем конкурентной хемосорбции алкилтрихлорсиланов с различной длиной цепи. На основании исследования толщины привитых слоев, их смачиваемости и спектров РФЭС, авторы пришли к выводу, что состав привитого слоя определяется соотношением скоростей хемосорбции индивидуальных силанов. Так, при модифицировании смесью *n*-алкилтрихлорсилан/*трет*-бутилтрихлорсилан привитый слой обогащен *n*-алкилсиланом, который реагирует с поверхностью значительно быстрее, чем стерически затрудненный *трет*-бутилтрихлорсилан. При конкурентной хемосорбции двух различных *n*-алкилтрихлорсиланов соотношение концентраций силанов на поверхности было практически идентично соотношению силанов составу модифицирующей смеси. Значительные отклонения состава привитого слоя (обогащение бромалкилсиланом) от состава модифицирующего раствора наблюдали в работе [142] при модифицировании широкопористого кремнезема смесями $\text{BrCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}/(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiCl}_3$. Наблюдаемые эффекты авторы связывают с более высокой скоростью хемосорбции бромалкилхлорсиланов по сравнению с алкилхлорсиланами. Подробное исследование по модифицированию поверхности смесями монофункциональных модификаторов $(\text{R}_{(1)}\text{R}_{(2)}\text{R}_{(3)}-\text{SiN}(\text{CH}_3)_2)$ было выполнено в работе [171]. Авторы заключили, что состав привитого слоя в точности соответствует составу модифицирующего раствора при совместной хемосорбции одностипных силанов*. Обогащение привитого слоя одним из компонентов по сравнению с составом раствора наблюдалось в работах [142, 178–180, 182], в то время как об отсутствии обогащения каким-либо компонентом сообщалось в работах [170, 171, 174, 175, 183, 184]. Довольно часто наблюдаются значительные расхождения данных, полученных в разных лабораториях. Например, в работе [101] авторы получили идеальное смешение на поверхности по отношению к составу раствора при модифицировании смесью 17-бромгептадецилтрихлорсилан/гексадецилтрихлорсилан. В работе [180] при модифицировании того же субстрата (кремниевые пластины) смесью 11-бромундецилтрихлорсилан/ундецилтрихлорсилан авторы наблюдали обогащение поверхности бромалкилами по сравнению с составом раствора. В работах [101, 171] сообщалось о влиянии растворителя на состав бинарного привитого слоя.

Необычные отклонения состава привитого слоя от состава модифицирующего раствора наблюдались при модифицировании кремниевых пластинок смесью силанов $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ и $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в изопропанол [193]. На рис. 5.20 приведена зависимость соотношения концентраций силанов на поверхности (получено методом РФЭС) от соотношения концентрации силанов в модифицирующем растворе. Как видно, зависимость сильно отклоняется от линейности (пунктирная линия). Необычность результата состоит в том, что на поверхности «концентрируется» тот силан, который присутствует в недостатке в растворе. Отметим, что данные исследования были выполнены на окисленном монокристаллическом кремнии, т. е. наблюдаемые эффекты нельзя приписать неоднородности исходной поверхности. Указанные эффекты пока не находят внятного объяснения и, наиболее вероятно, свидетельствуют о структурировании раствора в приповерхностном слое.

* Авторы оперировали с понятием мольная удельная поверхность силана — поверхность, которую занимает один моль привитых молекул.

Метод последовательного модифицирования является более трудоемким, поскольку включает дополнительные стадии выделения, промывки и сушки промежуточного образца. Вместе с тем данный метод является более «гибким»,

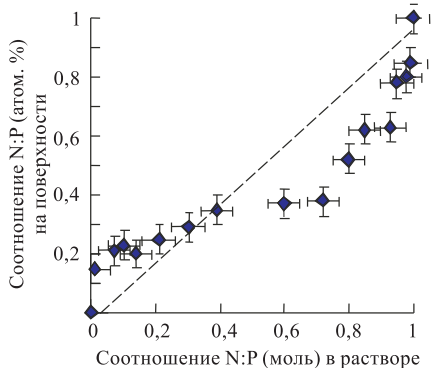


Рис. 5.20. Зависимость концентрации силанов на поверхности от соотношения концентрации силанов в модифицирующем растворе

поскольку позволяет получать более широкий набор поверхностных смесей, например смеси функциональных групп, которые реагируют в растворе. Учитывая принципиальные сложности воспроизводимого получения бинарных монослоев методом конкурентной хемосорбции, метод последовательного модифицирования выглядит предпочтительнее в плане предсказуемости результата. Действительно, благодаря «неподвижности» привитых молекул распределение компонентов в бинарном слое определяется распределением компонента, реагирующего первым. Например, если первый компонент дает островки, то и результирующий слой будет островковым. Если первый компонент реагирует с поверхностью по случайному механизму, результирующий бинарный слой будет

статистически-однородным. Как показано в разд. 5.4.1, к настоящему времени можно считать достаточно надежно установленным, что при соблюдении определенных условий модифицирования (низкие температуры, наличие адсорбированной воды, низкие концентрации) октадецилтрихлорсилан реагирует с поверхностью по островковому механизму. Реакция октадецилтрихлорсилана в отсутствие воды или при высокой температуре приводит к случайному механизму заполнения поверхности. Путем обработки указанных поверхностей вторым модификатором могут быть воспроизводимо получены бинарные привитые слои с островковым или статистически-однородным распределением компонентов в зависимости от желания исследователя.

5.5. Динамические свойства привитых молекул

Привитый слой образован иммобилизованными молекулами, что в буквальном переводе означает «лишенными подвижности». В действительности привитые молекулы лишены только возможности двигаться как целое, сохранив в значительной мере подвижность своих частей. Исследование подвижности молекул на поверхности необходимо для более полного описания привитых слоев и предсказания свойств химически модифицированных материалов. В настоящее время можно считать хорошо установленным, что подвижность привитых молекул уменьшается с ростом плотности прививки и снижением температуры. Литературные данные о влиянии растворителя на подвижность привитых молекул достаточно противоречивы. Процесс взаимодействия привитых слоев с растворителем во многом остается непонятным и требующим дальнейшего изучения. Для исследования динамики привитых слоев наиболее эффективным, вероятно, является метод твердотельной ЯМР-спектроскопии. Наряду с ЯМР также широко применяются методы спектроскопии ЭПР и флуоресценции с использованием меток и зондов. Данные методы,

хотя и являются высокоинформативными и высокочувствительными, имеют принципиальный недостаток: при интерпретации результатов, как правило, открытым остается вопрос о возмущении, привносимом самой меткой или зондом в исследуемый процесс.

В работах [194, 195] методом ^{13}C ЯМР с Фурье-преобразованием исследовалось динамическое поведение привитых алкильных цепей различной длины, обогащенных ядрами ^{13}C в различных положениях. Было показано, что в спектрах силанов, содержащих метки в терминальном положении, практически не наблюдается химических сдвигов при иммобилизации молекул на поверхность. Как полагают авторы [194], преимущественным видом движения концевых метильных групп является вращение вокруг концевой $\text{C}-\text{C}$ -связи. Интересно, что время спин-решеточной релаксации для терминальных групп не зависит от длины привитой цепи при удалении метки на 8–9 атомов от поверхности. При нахождении метки ближе к поверхности наблюдалось значительное уменьшение времени релаксации, что соответствует уменьшению подвижности фрагментов молекул при приближении к поверхности. В работе [196] также было показано, что подвижность фрагментов алкильных цепей растет с удалением от поверхности, однако при этом не становится подобной движению в жидкости. Она уменьшается с ростом плотности прививки. В работе [194] было исследовано влияние температуры на подвижность привитых слоев, полученных из алкилмоноклор- и алкилтрихлорсиланов. Как считают авторы [194], в «сухом» состоянии привитый слой находится в разупорядоченном виде, тогда как в присутствии растворителя наблюдается значительное упорядочивание привитых молекул. Подвижность привитых цепей уменьшается с ростом содержания воды в растворителе, контактирующем с поверхностью [197].

Увеличение подвижности с ростом длины цепи было показано методом ^2H ЯМР [198]. По мнению авторов [198], подвижность цепей увеличивается в присутствии растворителя (метанол). Для образцов с дополнительной силинизацией удается различить по подвижности привитые молекулы алкилсиланов и триметилсилана при исследовании методом ЯМР-спин-эхо [199]. В работе [200] была исследована подвижность привитых октадецильных цепей методом рассеяния нейтронов. Согласно [200], движение алкильных цепей происходит как совокупность «сегментальных прыжков». При 80°C одновременные движения совершают пять $\text{C}-\text{C}$ -связей, в то же время при комнатной температуре преобладают движения, включающие только три $\text{C}-\text{C}$ -связи. Как было показано, растворитель (CD_3OH) практически не взаимодействует с привитыми цепями. По-видимому [200], объем пор носителя разделен на две части: фазу привитого слоя и жидкий метанол.

Подвижность привитых молекул C_{22} была исследована методами твердофазного ЯМР, спектроскопии флуоресценции и жидкостной хроматографии [201]. Было показано, что подвижность привитых молекул уменьшается с ростом плотности прививки, а для плотности прививки близкой к предельной ($\sim 4,2$ групп/ nm^2) была обнаружена необычно высокая жесткость привитого слоя. Исследования поведения адсорбированной флуоресцентной метки $\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Ph}$ показали наличие двух времен жизни для молекул пробы, которые были отнесены соответственно к адсорбированной метке и к метке, растворенной в подвижной фазе. Согласно [201], при адсорбции наблюдается проникновение молекул пробы в привитый слой. Максимальная концентрация адсорбированной пробы наблюдается для средних значений плотности прививки C_{22} -цепей (~ 3 группы/ nm^2).

Подвижность и конформационные переходы в монослоях октадецилтиола на коллоидном золоте были исследованы методом ^2H ЯМР [202]. Выяснено, что ал-

кильные цепи участвуют в быстрой *транс-гачи*-изомеризации и осевом вращении, а подвижность различных сегментов молекул уменьшается по мере приближения к поверхности носителя. Процессы динамического упорядочения — разупорядочения самособирающегося слоя додекантиола на золоте исследованы при помощи сканирующей зондовой микроскопии при комнатной температуре [203].

В работах [204, 205] авторы использовали флуоресцентный зонд (пирен) для исследования полярности и динамических свойств привитых слоев некоторых коммерческих гидрофобных адсорбентов. В спектре флуоресценции пирена имеется пять основных колебательных полос, обозначаемых цифрами от I до V соответственно. Соотношение интенсивностей этих полос может служить критерием для оценки полярности окружения молекул пирена. Так, для раствора пирена в гексане соотношение интенсивностей III/I равно 1,63, а для раствора в воде 0,51 [204]. У алкилкремнеземов Лихросорб RP-2 и RP-18, диспергированных в воде, полярность окружения адсорбированного пирена соответствует полярности октанола 1. При увеличении содержания метанола в водной фазе полярность окружения уменьшается, что авторы связывают с проникновением молекул метанола в привитый слой и блокированием остаточных силанольных групп. В водно-ацетонитрильных смесях при малом содержании ацетонитрила (< 14 %) полярность поверхности уменьшается, однако при содержании ацетонитрила 14–28 % полярность поверхности вновь возрастает, что объясняют насыщением привитого слоя молекулами ацетонитрила. Авторы [205] проводили аналогичные исследования с применением специальной кюветы, позволяющей моделировать условия жидкостной хроматографии. Изучали два коммерческих C₁₈-адсорбента — мономерный и полимерный. Исследования показали, что полярность поверхности (точнее, полярность окружения адсорбированного пирена) уменьшается с ростом содержания воды в подвижной фазе для смесей ацетонитрил — вода, метанол — вода и тетрагидрофуран — вода. Поведение мономерного и полимерного привитых слоев было в целом аналогично. По мнению авторов [205], полученные результаты свидетельствуют о проникновении молекул пробы (пирена) в гидрофобный привитый слой в условиях обращенно-фазовой жидкостной хроматографии. В своей следующей работе [206] авторы исследовали поведение в системе пирен — привитый слой C₁₈ — растворитель в широкой области состава растворителя метанол — вода. Было показано, что при уменьшении содержания воды в растворителе от 90 до 20 % полярность окружения адсорбированного пирена проходит через минимум, соответствующий 50 %-му содержанию воды. По мнению [206], при содержании воды более 50 % привитый слой «схлопывается», занимая меньший объем. При этом происходит выталкивание адсорбированных молекул пробы в водный раствор. Кроме того, полярность поверхности может увеличиваться за счет взаимодействия воды с остаточными силанольными группами. При дальнейшем снижении содержания воды от 50 до 20 % происходит рост полярности привитого слоя, аналогичный описанному в более ранних работах [204, 205].

Для исследования местонахождения молекул пробы в привитом полимерном C₁₈-слое проведена серия изящных экспериментов по избирательному тушению флуоресценции адсорбированного пирена. В качестве тушителя был выбран иодид калия. Оказалось, что при высокой концентрации метанола в жидкой фазе молекулы адсорбированного пирена хорошо экранированы от растворителя, и значительного тушения флуоресценции не происходит. При увеличении содержания воды наблюдается более эффективное тушение флуоресценции пирена. Далее авторы исследовали тушение флуоресценции при помощи дихлорида ртути, способного

проникать в привитый слой. Обнаружено, что при высоком содержании воды привитый слой неоднороден и содержит две области: пирен в полярном окружении, доступный для тушителя, и пирен в неполярном окружении, недоступный для тушителя. С ростом концентрации метанола привитый слой становится более однородным и большая часть адсорбированного пирена становится доступной для тушения флуоресценции.

В работах [207–209] были исследованы процессы диффузии пирена, адсорбированного в привитом слое кремнезема, модифицированных алкилсиланами. При изучении учитывался известный факт образования эксимеров — комплексов пирена в возбужденном состоянии — процесс, который лимитируется диффузией. Исследуя концентрационные зависимости образования эксимеров, удастся определять коэффициент диффузии D адсорбированного пирена и по уравнению Стокса–Эйнштейна ($\eta = kT/6\pi bD$) — вязкость привитого слоя. Как было показано [207], в отсутствие растворителя коэффициент диффузии пирена мал, и образование эксимеров не наблюдается в широком интервале поверхностных концентраций. При добавлении небольшого количества метанола происходит активная диффузия пирена. Вязкость привитого слоя была оценена в 19 сП, что соответствует вязкости этиленгликоля. В работах [208, 209] было детально исследовано влияние длины привитой алкильной цепи, природы алкилсилана (моноклор- и трихлор-), наличия дополнительной силанизации на состояние и интенсивность диффузии пирена, адсорбированного в привитом слое. В зависимости от типа алкилсилана и плотности прививки алкильных групп наблюдается несколько состояний адсорбированного пирена (рис. 5.21). При модифицировании поверхности

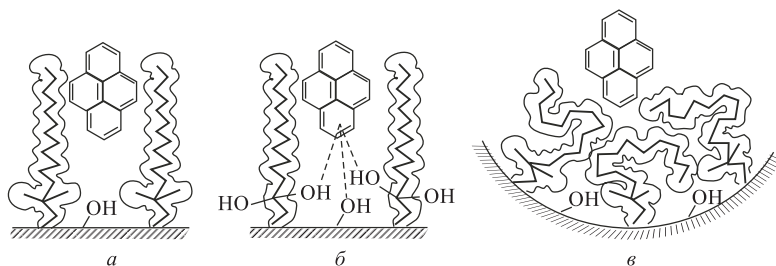


Рис. 5.21. Состояния пирена, адсорбированного в привитом слое алкилсиланов [209]

плотнейшим слоем алкилдиметилсиланов, а также алкилтрихлорсиланов с дополнительной силанизацией триметилхлорсиланом пирен взаимодействует только с алкильными группами (см. рис. 5.21, а). Окружение адсорбированного пирена неполярно, соотношение интенсивностей полос III/I = 1,33. Для таких поверхностей наблюдается образование эксимеров пирена, а при высоких поверхностных концентрациях пирена ($\sim 0,006\text{--}1$ групп/нм²) — образование «фазы» пирена. Коэффициенты диффузии пирена в привитом слое уменьшаются, а вязкость привитого слоя соответственно увеличивается с ростом длины алкильной цепи (табл. 5.8). Как видно, вязкость привитых слоев значительно превосходит вязкость соответствующих алканов при комнатной температуре, что является следствием уменьшения подвижности алкильных цепей при их закреплении на поверхности [209].

Таблица 5.8

Коэффициенты диффузии пирена и вязкость привитого слоя алкилсиланов на кремнеземе* [208, 209]

Модификатор поверхности	Плотность прививки, групп/нм ²	Коэффициент диффузии пирена $D \cdot 10^6$, см ² /с	Вязкость привитого слоя η , сП
ClSi(CH ₃) ₃	2,4	2,60	1,7
ClSi(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃	2,4	0,72	6,2
Cl ₃ SiC ₈ H ₁₇ /ClSi(CH ₃) ₃	1,6	0,44	10,2
Cl ₃ SiC ₁₂ H ₂₅ /ClSi(CH ₃) ₃	2,2	0,06	76,6
Cl ₃ SiC ₁₆ H ₃₃ /ClSi(CH ₃) ₃	2,2	0,03	162,5
Cl ₃ SiC ₁₈ H ₃₇ /ClSi(CH ₃) ₃	2,2	0,02	231,7
<i>n</i> -Гексан			0,29
<i>n</i> -Октадекан			3,81
Глицерин			1480

* Исходный кремнезем — Силохром С-80 (диаметр пор — 45 нм, удельная поверхность — 67 м²/г).

Таким образом, диффузия адсорбированных молекул в привитых слоях алкилсиланов соответствует диффузии в вязких жидкостях. Ковалентно-привитые слои алкилтрихлорсиланов без дополнительной силанизации содержат значительное количество остаточных силанольных групп, которые способны взаимодействовать с адсорбированным пиреном (см. рис. 5.21, б). Данное взаимодействие проявляется в виде изменения соотношения интенсивностей полос III/I, которое становится 0,81, свидетельствуя о высокополярном окружении пирена. Также в результате данного взаимодействия диффузия пирена резко замедляется, что проявляется в отсутствии сигналов от эксимеров пирена в широком диапазоне поверхностных концентраций. При исследовании влияния размера пор кремнезема на диффузию пирена, адсорбированного в привитом слое C₁₆, было установлено, что коэффициенты диффузии пирена увеличиваются приблизительно в четыре раза при уменьшении среднего диаметра пор кремнезема от 25 до 5,4 нм. Как полагают авторы [209], подобное уменьшение свидетельствует в пользу образования конформационно-заторможенных привитых слоев («жесткая» структура, по терминологии [210]) в узкопористых носителях. Алкильные цепи в данных привитых слоях заторможены и образуют плотноупакованные структуры, практически непроницаемые для молекул адсорбата (см. рис. 5.21, в). На таких поверхностях пирен взаимодействует лишь с частью привитых молекул, что облегчает его диффузию вдоль поверхности.

В работах [150, 173] было исследовано движение привитых алкильных цепей, содержащих в терминальном положении молекулу пирена в качестве флуоресцентной метки. Оказалось, что при низких поверхностных концентрациях в присутствии растворителя подвижность пропиловых привитых цепей выше, чем децильных. Авторы связывают это с увеличением взаимодействия привитых цепей с растворителем. С ростом плотности прививки, независимо от состава растворителя, происходит уменьшение подвижности как для пропиловых, так и для децильных цепей. На основании временных характеристик эксимерного излучения авторы показали,

что длинноцепочечные привитые молекулы более упорядочены, чем короткоцепочечные. В работах также исследовались смешанные привитые слои, полученные последовательной обработкой кремнезема 10-(пиренил)децилдиметилхлорсиланом и алкилсиланом с различной длиной алкильной цепи. Обработка гексаметилдисилазаном практически не влияла на динамику привитого пирена, обработка октадецилдиметилхлорсиланом существенно упорядочивала привитый пирен.

На основании проведенных исследований авторы выдвинули модель привитого слоя. Во-первых, подвижность привитых цепей определяется в основном взаимодействием с растворителем и плотностью прививки. Конформационные переходы легче происходят при низких поверхностных концентрациях, когда привитые цепи двигаются независимо. При высоких плотностях прививки привитый слой состоит из кластеров привитых цепей с высокой упорядоченностью. Во-вторых, в растворителях типа гексана и тетрагидрофурана происходит распрямление привитых алкильных цепей, тогда как в метаноле, ацетонитриле и водно-органических смесях привитые цепи «схлопываются», уменьшая поверхность взаимодействия с растворителем.

В работах [211–213] изучены динамические свойства привитых слоев, содержащих спиновые метки (нитроксильный радикал). Как было показано в [211], время корреляции вращения привитых молекул, содержащих спиновую метку (нитроксильный радикал), в «сухом» состоянии составляет 10^{-7} – 10^{-8} с, т. е. движение спиновых меток на поверхности сильно заторможено относительно раствора. Для сравнения: время корреляции $\sim 10^{-7}$ с наблюдается для замороженных растворов нитроксильного радикала при температуре жидкого азота, тогда как при комнатной температуре время корреляции $\sim 10^{-11}$ с. Высокие значения времени корреляции являются следствием иммобилизации молекул на поверхности, а также результатом взаимодействия нитроксильных радикалов с доступными силанольными группами поверхности. В присутствии растворителя подвижность привитых радикалов существенно увеличивается [211–213].

В работе [211] было систематически исследовано влияние свойств растворителя (вязкости, диэлектрической проницаемости и основности) на подвижность привитых радикалов, отделенных от поверхности спейсерами в одну, три и одиннадцать метиленовых групп. Главным фактором, определяющим

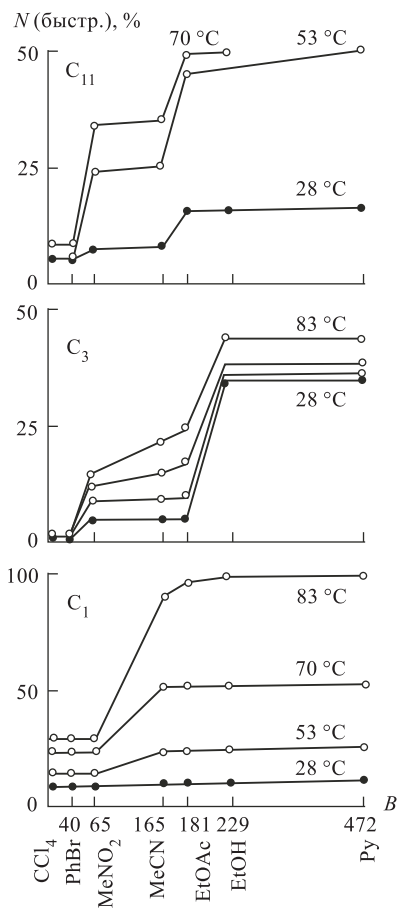


Рис. 5.22. Доля быстрого вращения для привитого радикала увеличивается с ростом основности растворителя и повышением температуры. Максимальная подвижность привитых радикалов наблюдается для спейсера в одно метиленовое звено (C₁) [211]

подвижность привитых радикалов, является основность растворителя (рис. 5.22). Согласно [211], растворитель разрушает водородные связи между привитыми молекулами и силанольными группами поверхности и освобождает нитроксильные радикалы. Интересно, что максимальная подвижность наблюдалась для нитроксильных радикалов, закрепленных на спейсере C_1 . Другим важным параметром, определяющим подвижность привитых радикалов, является температура. Как видно из рис. 5.22, рост температуры от 28 до 83 °С приводит к существенному увеличению доли быстрого движения.

5.6. Привитые слои и температура (конформационные и фазовые переходы)

Конформационные и фазовые переходы привитых слоев. Температура является одним из основных термодинамических параметров, определяющим свойства поверхности. В связи с этим значительный интерес представляет исследование структуры привитых слоев, смачиваемости и адсорбционных свойств в зависимости от температуры. Особый интерес представляют т.н. «термочувствительные» покрытия, для которых какое-либо свойство (контактный угол смачивания, величина адсорбции и др.) претерпевает значительное изменение (скачок) в узком температурном интервале, что дает возможность «дистанционного» управления свойствами таких поверхностей путем изменения температуры.

Наблюдаемые изменения свойств поверхности и/или структуры привитого слоя при изменении температуры обычно интерпретируют как фазовые переходы. Наиболее подробно исследованы фазовые переходы для кремнезёмов, модифицированных алкилдиметилсиланами, которые обнаруживаются методами калориметрии [214–216], ИК- [217] и ЯМР-спектроскопии [214, 218]. Большое число исследований по температурным зависимостям хроматографических свойств алкилкремнезёмных адсорбентов выполнено Дж. Серпине с сотр. [214, 215, 219–221].

Согласно [215], температуры переходов для плотных монослоев алкилдиметилсиланов в 16, 17, 18, 19, 20 и 22 атома углерода составляют 7,5, 17,5, 26,5, 31,5, 36 и 45 °С соответственно. Переходы проявляются в виде изломов на зависимостях объема ГХ-удерживания от обратной температуры. Наличие подобных изломов объясняется авторами как результат «плавления» привитого слоя, которое сопровождается значительным изменением адсорбционных свойств. При температурах выше перехода удержание веществ в ГХ-колонке увеличивается, что авторы связывают с появлением новых адсорбционных мест между привитыми цепями. При комнатной температуре (25 °С) привитые слои с длиной цепи 17 атомов углерода и меньше находятся в «расплавленном», а привитые слои более длинноцепочечных алкилсиланов — в «твёрдом»

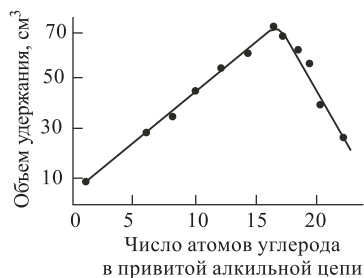


Рис. 5.23. Объем ГХ-удерживания гептана (25 °С) в зависимости от длины привитой алкильной цепи [215]

состоянии, что проявляется в существенно различных адсорбционных свойствах данных материалов (рис. 5.23).

При исследовании влияния жидкостей на температуру перехода оказалось, что в присутствии глицерина, этиленгликоля и триэтиленгликоля температура перехода значительно увеличивается. Авторы связывают это явление с ассоциацией привитых алкильных цепей, вызванной присутствием полярного растворителя. Уменьшение среднего диаметра пор, а также неоднородность распределения пор по размерам приводит к снижению температуры переходов [216, 221]. В работе [214] авторы исследовали зависимость температуры перехода от поверхностной концентрации октадецильных цепей. Как было показано, удерживание *n*-гептана не зависит от поверхностной концентрации привитых алкильных групп при температурах выше температуры перехода. Более того, при температурах выше 48 °С привитые цепи практически не принимают участия в удерживании; удерживание происходит на поверхности силикагеля. Для неплотно привитых монослоев температура перехода снижается, а при плотности прививки меньше 1,5 групп/нм² переходы вообще не наблюдаются. Наличие переходов в привитом слое проявляется как резкое увеличение подвижности привитых алкильных цепей, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии. Для длинноцепочечных (> 18-ти атомов углерода) привитых слоев температура перехода примерно соответствует температуре плавления нормальных алканов, тогда как для более коротких цепей температуры перехода значительно ниже температур плавления соответствующих *n*-алканов [215]. Теплота и энтропия переходов для привитых слоев приблизительно в четыре раза меньше соответствующих значений, наблюдаемых для плавления *n*-алканов [214, 216]. По мнению авторов [214, 216], подобное поведение связано с тем, что в фазовых переходах участвуют лишь части привитых молекул. Наиболее четко выражены переходы для сравнительно длинноцепочечных алкилсиланов ($n_C > 16$), а для привитых алкилсиланов с длиной цепи 10–14 атомов углерода переходы выражены слабо; для алкилов с длиной цепи меньше 10 атомов углерода переходы не наблюдаются [215].

Для исследования температурных переходов самособирающихся монослоев на плоских поверхностях используют методы ИК, эллипсометрии, смачивания, сканирующей зондовой микроскопии и др. В работе [222] изучали переходы для монослоя гексадецилтиола на золоте, находящегося в контакте с раствором электролита. Методом ИК-спектроскопии было зарегистрировано скачкообразное разупорядочение монослоя и нарушение ориентации алкильных цепей при $T > 12$ °С. Авторы связывают переход из упорядоченного в разупорядоченное состояние со скачкообразным увеличением проницаемости монослоя по отношению к ионам. Обратимые структурные изменения для монослоев гекса- (ГЭГ) и тетраэтиленгликоля (ТЭГ), закрепленных на золоте, были исследованы методом ИК-спектроскопии [223]. Для монослоев ГЭГ около 60 °С наблюдается ярко выраженный конформационный переход, сопровождаемый нарушением спиральной структуры полиэтиленгликолевой цепи и образованием конформеров *all-trans*. Для монослоев ТЭГ конформация цепей с ростом температуры меняется незначительно. При 75 °С наблюдается слабо выраженный переход, приводящий к преобладанию конформеров *all-trans*, сосуществующих с разупорядоченными привитыми цепями.

Два перехода порядок–беспорядок были обнаружены при помощи Раман-спектроскопии и реологических исследований монослоев алкилтиолов на золоте [224]. Низкотемпературный переход проявляется в разупорядочивании метиленовых групп вблизи границы раздела монослой–воздух. Второй переход, наблюдаемый примерно на 60 ° выше температуры плавления соответствующих ал-

килтиолов, проявляется как более «глубинное» разупорядочивание алкильных цепей.

Значительные возможности для исследования структуры монослоев предоставляют методы компьютерного моделирования. В работе [225] методами молекулярной динамики изучены температурные переходы в монослоях алкилтиолов ($C_{13}H_{25}SH$) на золоте. Как было показано, с ростом температуры в монослое должно наблюдаться по крайней мере два перехода. Первый переход, имеет место при температуре ниже комнатной; он связан с изменением угла наклона привитых цепей. Второй переход, аналогичный двумерному плавлению, при более высокой температуре, соответствует переходу от упорядоченного к разупорядоченному состоянию.

В работе [226] построена диаграмма состояния ($p-T$) для монослоев длинноцепочечных алкилтиолов на поверхности $Au(111)$. Взаимодействие между алкильными цепями описывалось функциями Морзе и Ленард-Джонса, а связывание тиолов с поверхностью — функцией 12-3. Рассчитанная диаграмма состояния содержит следующие фазы: пара-, ферро-, несоразмерную фазу и структуру 2×1 . Определены температуры фазовых переходов и равновесные значения углов наклона, а также азимутального угла и скручивания алкильных цепей. Все предсказанные фазовые переходы являются переходами первого рода. Температурная фазовая диаграмма самособирающихся монослоев алкилтрихлорсиланов, полученная по данным исследований методом атомно-силовой микроскопии, рассмотрена в разд. 5.4.1.

Термочувствительные поверхности. Поли(N-изопропилакриламид) претерпевает значительные конформационные изменения в водных средах при незначительном изменении температуры. Нижняя критическая температура растворения данного полимера составляет $\sim 30^\circ C$. При температуре ниже нижней критической полимер гидратирован и полностью растворяется в воде, тогда как при повышении температуры происходит конформационный переход, сопровождающийся дегидратацией и осаждением полимера из раствора. Данное свойство поли(N-изопропилакриламида) и других полимеров может быть использовано для создания

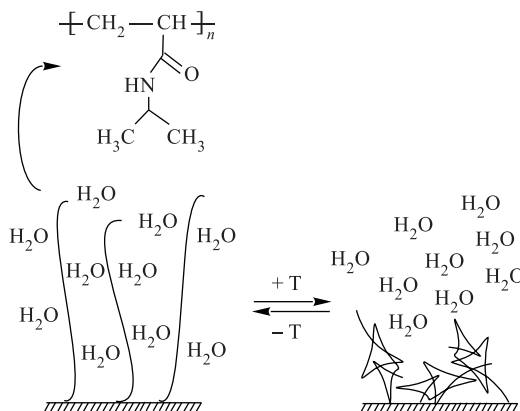


Рис. 5.24. «Умная» поверхность на основе термочувствительного поли(N-изопропилакриламида)

т. н. «умных» поверхностей, основным достоинством которых является возможность «переключения» структуры поверхности, которое в свою очередь сопровождается существенным изменением макроскопических свойств (например, смачиваемости) при незначительном изменении температуры (рис. 5.24).

В работе [227] было показано, что монослой поли(N-изопропилакриламида), закрепленный на стекле, обладает термочувствительным смачиванием. Поверхность обратимо превращается из гидрофильной в гидрофобную при температуре около 24 °С (рис. 5.25).

В работе [228] исследовали пленки, полученные фотополимеризацией N-изопропилакриламида на поверхности стекла и на внутренней поверхности стеклянных капилляров, предварительно обработанных хлорпропилтриметоксисилоном и N,N'-диэтилдитиокарбаматом натрия в качестве инициаторов поверхностной полимеризации. Полученные поверхности полностью смачивались водой при комнатной температуре и становились гидрофобными выше 40 °С. Очевидны значительные перспективы исследования термочувствительных поверхностей для разработки датчиков, преобразователей, микромеханических устройств, разделительных мембран и др.

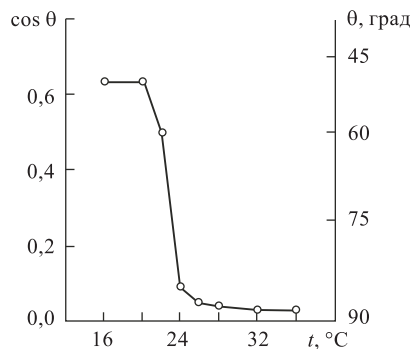


Рис. 5.25. Кривая смачиваемости закрепленного на стекле поли(N-изопропилакриламида) [227]

5.7. Взаимодействие привитых слоев с жидкостью.

Смачивание привитых слоев

Поверхность гидратированного кремнезема, а также большинства оксидных и металлических субстратов покрыта гидроксильными группами и обладает значительной свободной поверхностной энергией, поэтому хорошо смачивается водой и многими другими жидкостями. После химического модифицирования (например, органическими молекулами) свободная поверхностная энергия значительно уменьшается, что проявляется в резком увеличении угла смачивания (θ) — поверхность становится несмачиваемой (рис. 5.26). Основы и терминология метода смачивания, а также описание главных экспериментальных методик исследования смачивания твердых поверхностей приведены в разд. 6.6.

Изучение смачивания модифицированных поверхностей позволяет характеризовать энергию поверхности, тип функциональных групп и их ориентацию, степень модифицирования, взаимодействие молекул жидкости с привитым слоем и др. В качестве обзорных работ по исследованию смачивания различных модифицированных поверхностей см. работы [15, 80, 102, 229–234]. Метод смачивания особенно информативен для монослоев, закрепленных на гладких поверхностях, поскольку в данном случае угол смачивания определяется только природой концевой группы в монослое, непосредственно контактирующей с жидкостью. В табл. 5.9 приведены значения углов смачивания воды для хорошо сформированных самособирающихся монослоев различных производных октадекана, закрепленных на разных подложках. Как видно из приведенных данных, углы смачивания для весьма разнородных

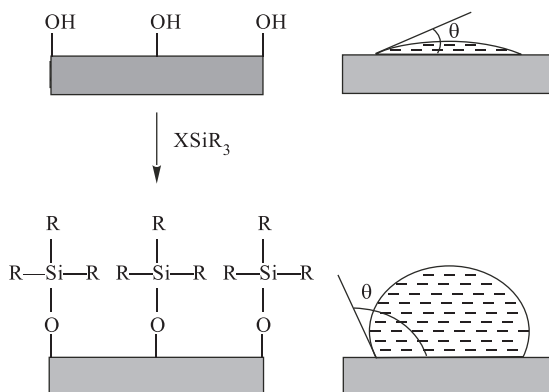


Рис. 5.26. Закрепление органических молекул на поверхности приводит к уменьшению поверхностной энергии и проявляется как увеличение угла смачивания воды

по происхождению привитых слоев достаточно близки друг к другу и варьируются в пределах $110\text{--}115^\circ$ (вода) и $42\text{--}47^\circ$ (гексадекан), что соответствует плотноупакованному слою метильных групп. Меньшие значения контактного угла, чем приведенные в табл. 5.9, для алкильных монослоев однозначно свидетельствуют о наличии дефектов в привитом слое, проникновении жидкости в монослой, наличии немодифицированной поверхности и др. Таким образом, тест на смачивание является одним из самых быстрых и, вероятно, самым чувствительным методом контроля качества гидрофобных поверхностей и плотности упаковки привитых молекул.

Таблица 5.9

Углы смачивания различных самособирающихся C_{18} -монослоев

Поверхность	Угол натекания, град		Литература
	H_2O	$C_{16}H_{34}$	
$SiO_2/\equiv Si(CH_2)_{17}CH_3$	113	45	[102]
Слюда/ $\equiv Si(CH_2)_{17}CH_3$	113	46	
$Au/\equiv Si(CH_2)_{17}CH_3$	114	45	[32]
$Si/-(CH_2)_{17}CH_3$	113	45	[235]
$SiO_2/-O(CH_2)_{17}CH_3$	113	—	[236]
$ZnSe/-O_2C(CH_2)_{18}CH_3$	110	47	[237]
$Cu/-HONHCO(CH_2)_{16}CH_3$	114	47	[234]
$Al_2O_3/-O_2P(O)(CH_2)_{17}CH_3$	115	48	[234]
$TiO_2/-O_2P(O)(CH_2)_{17}CH_3$	115	42	[234]
$Au/-S(CH_2)_{17}CH_3$	115	47	[237]
Кристалл гексатриаконтана	111	46	[229]

Смачивание гетерогенных поверхностей. Для описания смачивания гетерогенных поверхностей, например содержащих участки с функциональностями двух

типов, А. Касси и С. Бакстер предложили следующее уравнение [238, 239]:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2, \quad f_1 + f_2 = 1, \quad (5.4)$$

где f_1 и f_2 — доли, занимаемые участками с углами смачивания θ_1 и θ_2 соответственно.

Уравнение (5.4) достаточно хорошо описывает смачивание гетерогенных поверхностей с характеристическим размером кластеров порядка микрон [238–240]. Израелашвили и Ги предложили другой способ, который лучше подходит для описания смачивания смешанных поверхностей, содержащих гетерогенные участки с размерами, приближающимися к размерам молекул [241]:

$$(1 + \cos \theta)^2 = f_1(1 + \cos \theta_1)^2 + f_2(1 + \cos \theta_2)^2, \quad f_1 + f_2 = 1. \quad (5.5)$$

Следует отметить, что несмотря на различие моделей, использованных для их вывода, уравнения (5.4) и (5.5) предсказывают довольно близкие значения углов: так для воды разница углов, рассчитанных по уравнениям (5.4) и (5.5), не превышает $\sim 12^\circ$.

Используя уравнение (5.4) или (5.5), а также данные смачивания, можно оценить f_1 и f_2 , т.е. долю поверхности, занимаемую молекулами одного вида. В качестве примера на рис. 5.27 приведена зависимость угла смачивания воды, рассчитанного по уравнению (5.5), для гидрофильно-гидрофобной поверхности, состоящей из Si—ОН- ($\theta_1 = 0^\circ$) и CH_3 - ($\theta_2 = 115^\circ$) групп.

Для иллюстрации влияния степени заполнения поверхности на угол смачивания, а также влияния условий модифицирования поверхности на качество прививки рассмотрим данные [15] о смачивании триметилсиланизированного кремнезема (табл. 5.10). Анализ табл. 5.10 показывает, что большинство опубликованных работ выполнено для неплотных монослоев, содержащих значительную долю немодифицированной поверхности. В работе [15] было проведено систематическое исследование кинетики реакции различных триметилсиланов $((\text{CH}_3)_3\text{SiX})$ с поверхностью кремнезема, влияния условий модифицирования на смачиваемость получаемых монослоев. Как было показано, для достижения исчерпывающего модифицирования реакция должна протекать в течение длительного времени (~ 48 – 72 ч), что, очевидно, не принималось во внимание в большинстве предыдущих работ и приводило к неплотным монослоям. Обнаружено [15], что зависимости от природы уходящей группы силана (X), плотнейшая прививка достигается для реакции в паровой фазе при повышенных температурах или с раствором триметилсилана в толуоле при комнатной температуре. Максимальные значения углов смачивания для триметилсилильной поверхности $\sim 108^\circ/98^\circ$ (вода) и $\sim 38^\circ/32^\circ$ (гексадекан) [15].

Согласно [15], плотнейший триметилсилильный монослой можно рассматривать как 1 : 1-суперпозицию CH_3 - ($\theta_1 = 115^\circ$) и $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ - ($\theta_2 = 101^\circ$, угол смачивания для полидиметилсилоксана [242]) групп. Расчет по уравнению (5.5) с указанными параметрами для такой поверхности дает значение угла смачивания 107° , что хорошо согласуется с наблюдаемым в эксперименте.

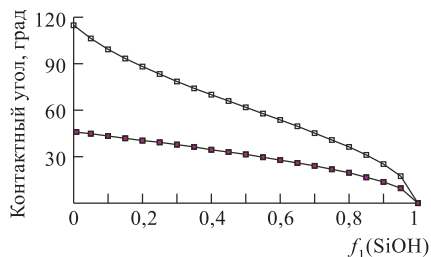


Рис. 5.27. Расчетная зависимость углов смачивания воды и гексадекана на поверхности, состоящей из CH_3 - и SiOH-групп

Таблица 5.10

Контактные углы смачивания, для триметилсиланизированной поверхности

Подложка	Силан	Условия модифицирования*	$\theta_{\text{нат}}/\theta_{\text{отт}}$	Литература
Кварцевая пластинка	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Циклогексан, 5 мин	50/21	[243]
	То же	Циклогексан, 30 мин	72/35	[243]
	—”—	Циклогексан, 14 ч	72/—**	[244]
	—”—	Толуол, пиридин	81/—**	[245]
	—”—	Циклогексан, 40 мин	88/72	[246]
Кварцевый кристалл	—”—	Бензол, 10 мин	80/75	[247]
	—”—	Гексан, 15 мин	88/72	[248]
Кварцевый капилляр	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$	Толуол, 48 ч, 100°C	112/86	[249]
Кремнеземная пластинка	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Бензол, 10 мин	73/65	[250]
	То же	Пары, 30 мин	64/64	[27]
	—”—	Пары, 2,5 ч	89/89	[27]
	—”—	Циклогексан, 5 ч	66/54	[136]
	—”—	Пары, 5 ч	84/74	[136]
	—”—	Чистая жидкость, 10 мин, 10 мин в циклогексане	90/88	[136]
Стекланный капилляр	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$	Чистая жидкость, 20 ч, 100°C	86/—**	[233]
Стекланная пластинка	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Пары, 16 ч	82/64	[26]
Боросиликатное стекло	То же	Толуол, 30 мин	113/52	[137]
	—”—	То же	117/—**	[251]
Кремниевая пластинка	—”—	Толуол, 60–70 °C, 72 ч	105/91	[15]
	—”—	Толуол, 72 ч	105/96	[15]
	—”—	Пары, 60–70 °C, 72 ч	108/96	[15]
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$	Толуол, 60–70 °C, 72 ч	105/93	[15]
	То же	Толуол, 72 ч	106/98	[15]
	—”—	Пары, 60–70 °C, 72 ч	108/98	[15]
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$	Толуол, 72 ч	105/95	[15]
	То же	Пары, 60–70 °C, 72 ч	108/98	[15]
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$	Толуол, 72 ч	107/96	[15]

*Если не оговорено особо, то все реакции проводили при комнатной температуре.

**Значение не приведено.

Более высокие значения углов натекания, наблюдаемые в работах [137, 249, 251], скорее всего, свидетельствуют о шероховатости исследованных поверхностей.

Взаимодействие жидкости с привитым слоем. Исследованию смачивания привитых слоев посвящено значительное число работ, однако зачастую сравнительный анализ данных затруднен, поскольку в работах использовались различные подложки и/или разные методы синтеза монослоев. Так, например, для ковалентно-привитых монослоев алкилдиметилсиланов сообщалось, что контактный угол воды увеличивается с ростом длины цепи для монослоев, закрепленных на кремнеземных пластинах [136, 233]. В работе [249] авторы наблюдали незначительное уменьшение угла смачивания с ростом длины цепи для монослоев в кварцевых капиллярах. Минимум угла смачивания для средних цепей в 4–8 атомов углерода наблюдался [137, 251] для монослоев, закрепленных на пластинках боросиликатного стекла. В связи с этим наиболее надежными представляются исследования [15, 252], выполненные на монокристаллах окисленного кремния — химически и геометрически однородной (атомно-гладкой) кремнеземной подложке.

Результаты работы [15] приведены на рис. 5.28. Как видно из рисунка, угол смачивания для воды не зависит от длины привитой алкильной цепи и находится на уровне $104\text{--}108^\circ/94\text{--}96^\circ$ (натекание/оттекание). Приняв в качестве среднего значения угла натекания 106° и рассматривая поверхность как смесь метиленовых и метильных групп с углами $\theta_1 = 115^\circ$ (CH_3) и $\theta_2 = 100^\circ$ (CH_2), по уравнению Израелашвили–Ги получим, что данное значение соответствует наличию на поверхности $\sim 55\%$ метиленовых и $\sim 45\%$ метильных групп. Поскольку значения угла не меняются с ростом длины привитой цепи, можно предположить, что молекулы воды не проникают в привитый слой. Таким образом, данные поверхности по отношению к воде проявляют себя как смешанные метиленово-метильные. При использовании в качестве смачивающей жидкости иодистого метилена и в особенности гексадекана углы смачивания заметно уменьшаются с ростом длины привитой алкильной цепи (см. рис. 5.28). Для иодистого метилена угол смачивания C_{18} -слоя равен 57° , что соответствует наличию на поверхности $\sim 20\%$ метильных и $\sim 80\%$ метиленовых групп. Гексадекан начинает практически полностью смачивать поверхность ($\theta < 10^\circ$) для монослоев с длиной цепи в 10–12 атомов углерода и более, что соответствует значительной доле метиленовых групп, доступных для гексадекана. Точная оценка доли метиленовых групп по уравнению Израелашвили–Ги в данном случае невозможна из-за низкой точности определения углов, $< 10^\circ$.

Приведенные на рис. 5.28 зависимости углов смачивания хорошо иллюстрируют тот факт, что разные жидкости «видят» разные поверхности: вода не проникает, а иодистый метилен и гексадекан проникают в ковалентно-привитые слои алкилдиметилсиланов. Проникновение молекул алканов в привитые слои алкилдиме-

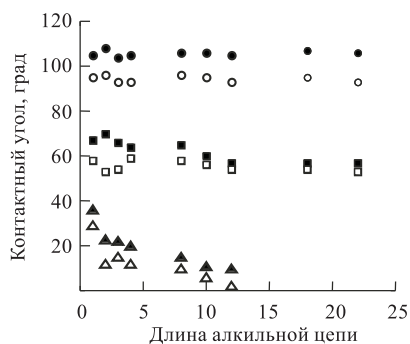


Рис. 5.28. Зависимости углов смачивания воды (кружки), иодистого метилена (квадраты) и гексадекана (треугольники) от длины алкильной цепи для ковалентно-привитых монослоев алкилдиметилхлорсиланов на кремнии. Темные значки — углы натекания, светлые — углы оттекания [15]

тилсиланов или, пользуясь терминологией авторов, «набухание» привитого слоя наблюдалось также в работах [233, 253]. По мнению авторов, в результате проникновения алканов в привитый слой образуются смешанные кристаллоподобные монослои, обладающие аномальными свойствами смачивания. Наиболее устойчивые структуры, т. е. обладающие минимальной поверхностной энергией, образуются, если смачивающий алкан содержит на 3–5 атомов углерода меньше, чем привитые алкильные группы.

Закономерности смачивания самособирающихся монослоев принципиально отличаются от таковых для ковалентно-привитых монослоев, что связано с разной

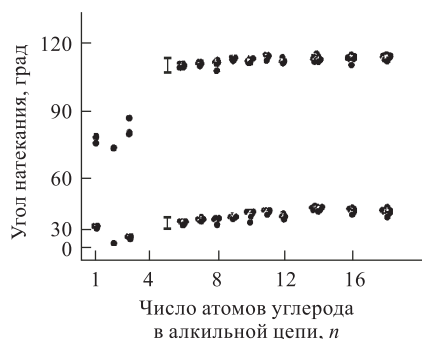


Рис. 5.29. Зависимость углов натекания воды и гексадекана от числа атомов углерода в привитой цепи для самособирающихся монослоев алкилтрихлорсиланов на кремнии [102]

организацией и разной плотностью прививки молекул в привитом слое (рис. 5.29). Два момента достойны комментариев. Во-первых, значения углов для воды (~ 110 – 113°) и гексадекана ($\sim 46^\circ$) заметно выше, чем для ковалентно-привитых монослоев и, как уже отмечалось при обсуждении табл. 5.9, соответствуют «чистой» метильной поверхности. Молекулы жидкости не проникают в привитый слой, а взаимодействуют только с концевыми группами, что хорошо согласуется с высокой плотностью упаковки молекул в самособирающихся монослоях алкилтрихлорсиланов по сравнению с ковалентно-привитыми монослоями алкилдиметилхлорсиланов ($\sim 4,8$ против $\sim 2,4$ групп/нм² соответственно). Во-вторых, углы смачивания выходят на плато только для сравнительно длинноцепочечных алкилсиланов ($\sim C_8$ и более). Для короткоцепочечных алкилтрихлорсиланов наблюдаемый угол для воды значительно ниже, чем для соответствующих алкилдиметилхлорсиланов, что может свидетельствовать о разупорядоченности привитого слоя первых, наличии полярных групп на поверхности (силанольные группы) и/или о проникновении молекул жидкости между алкильными цепями. Для самособирающихся монослоев алкилтиолов на золоте также наблюдаются зависимости, аналогичные изображенным на рис. 5.29 [237]. Углы смачивания воды и гексадекана выходят на плато для алкилтиолов с длиной цепи более 5 атомов углерода и варьируются в пределах 111 – 114° и 45 – 48° соответственно. Для более короткоцепочечных тиолов углы смачивания заметно ниже указанных значений, свидетельствуя о разупорядоченности короткоцепочечных привитых слоев.

При детальном исследовании влияния длины цепи на смачивание для некоторых самособирающихся монослоев, например алкилкарбоновых кислот на серебре [254], алкилтиолов и алкилдитиокарбоновых кислот на золоте [255] обнаруживается чет-нечет-эффект зависимости контактных углов смачивания от числа атомов углерода в закрепленной алкильной цепи. Например, для монослоев алкилдитиокарбоновых кислот углы смачивания гексадекана чередуются от $\sim 49^\circ$ для «четных» цепей до $\sim 41^\circ$ для «нечетных» (рис. 5.30). Учитывая, что угол смачивания зависит главным образом от природы групп, непосредственно контактирующих с жидкостью, можно заключить, что поверхности привитых слоев, содержащих четное и нечетное число атомов углерода в алкильной цепи, несколько различаются, и различие состоит в ориентации концевой метильной группы (рис. 5.31). Как видно

из рисунка, для «четных» привитых слоев концевая метильная группа ориентирована вертикально и более эффективно экранирует лежащие ниже метиленовые

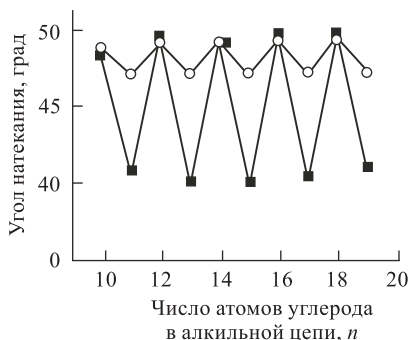


Рис. 5.30. Чет-нечет-эффект для углов натекания гексадекана для монослоев алкилдитиокарбоновых кислот (квадраты) и алкилтиолов (кружки) на золоте

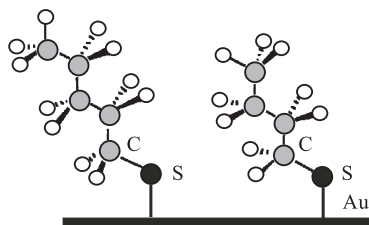


Рис. 5.31. Чет-нечет-конфигурации идеально упакованных алкильных привитых слоев

группы, чем в случае «нечетных» цепей. Таким образом, поверхностная энергия «четных» монослоев будет несколько ниже, а углы смачивания соответственно выше, чем для «нечетных». Различие в ориентации метильных групп на поверхности также подтверждается методом ИК-спектроскопии [254, 255]. Очевидно, что чет-нечет-эффект чередования углов смачивания можно ожидать только для плотнейших привитых слоев с упаковкой, близкой к идеальной.

Ранее мы уже отмечали сходство самособирающихся монослоев алкилтрихлорсиланов и алкилтиолов с монослоями Лэнгмюра–Блоджетт алифатических аминов, спиртов, кислот и др. Интересно, однако, отметить, что закономерности смачивания данных поверхностей несколько различаются. На рис. 5.32 приведены зависимости углов смачивания воды и иодистого метилена для монослоев алкиламинов, закрепленных на платине [49, 50]. Как видно, с ростом длины алкильной цепи углы смачивания для воды растут, а для иодистого метилена — выходят на плато. Как отмечалось в [49, 50], явление связано с тем, что вода, в отличие от иодистого метилена, благодаря своим маленьким размерам, способна проникать в привитые слои между алкильных групп.

В работе [1] было исследовано смачивание олигомерных привитых слоев, полученных по реакции алкилметилдихлор- и алкилтрихлорсиланов с поверхностью окисленного кремния в присутствии адсорбированной воды. Данные условия реакции приводят к образованию линейных (для RSiMeCl_2) или спи-

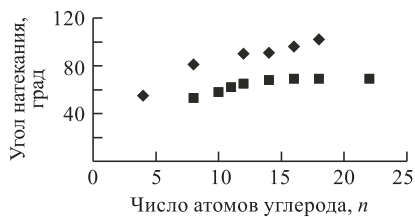


Рис. 5.32. Зависимость углов натекания воды (ромбы) и иодистого метилена (квадраты) от числа атомов углерода в цепи для монослоев алкиламинов, адсорбированных на платине [49, 50]

тых (RSiCl_3) полисилоксановых полимеров, закрепленных на поверхности. Толщина получаемых олигомерных покрытий зависит от типа силана и от размера алкильного радикала. Углы смачивания данных олигомерных слоев водой, иодистым метиленом и гексадеканом приведены на рис. 5.33. Как видно

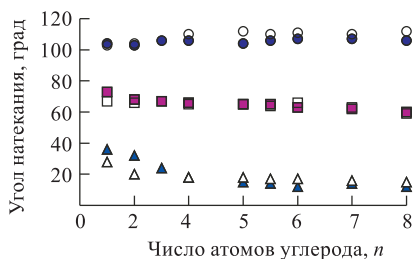


Рис. 5.33. Зависимости углов нагнетания воды (кружки), иодистого метилена (квадраты) и гексадекана (треугольники) от длины цепи для привитых слоев, полученных хемосорбцией из газовой фазы алкилметилдихлор- (темные значки) и алкилтрихлорсиланов (светлые значки) на кремнии в присутствии адсорбированной воды [1]

из рисунка, углы смачивания воды для дихлор- и трихлорсиланов очень близки друг к другу и находятся в пределах $103\text{--}114^\circ$. Анализ данных значений показывает, что образуются сильно гидрофобные покрытия с максимальными для данных поверхностных групп углами смачивания. Рост углов смачивания с ростом длины цепи свидетельствует об увеличении вклада метильных групп в общую энергию взаимодействия поверхности с водой, который достигает $\sim 100\%$ (для $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{12}$, $\theta \approx 112 \div 114^\circ$). Столь высокие значения углов смачивания, наблюдаемые для воды, трудно объяснить, поскольку углы смачивания иодистого метилена и гексадекана для тех же поверхностей заведомо ниже, чем для плотного слоя метильных групп. Как видно из рис. 5.33, углы смачивания для иодистого метилена и гексадекана уменьшаются с ростом цепи, что может быть интерпретировано как проникновение молекул жидкости в привитый слой и взаимодействие с

метиленовыми и, возможно, силанольными группами.

В табл. 5.11 суммированы данные, приведенные на рис. 5.28–5.33, о проникновении молекул смачивающих жидкостей в различные гидрофобные привитые слои.

Анализ данных табл. 5.11 показывает, что существует по крайней мере несколько механизмов взаимодействия привитый слой–жидкость. Вероятно, главную роль, определяющую механизм смачивания, играют свойства привитого слоя, такие

Таблица 5.11

Проникновение молекул жидкости в привитый слой по данным смачивания

Тип привитого слоя	Привитая группа	Смачивающая жидкость		
		H_2O	CH_2I_2	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$
Самособирающийся монослой	$\text{SiO}_2/\equiv\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$	Нет	Нет	Нет
Ковалентно-привитый монослой	$\text{SiO}_2/\text{—Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Нет	Да	Да
Олигомерный слой	$\text{SiO}_2/\text{—}(\text{O}_{1,5}\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1})_x\text{—}$	Нет	Да	Да
Адсорбированный монослой	$\text{Pt}/\text{H}_2\text{NC}_n\text{H}_{2n+1}$	Да	Нет	Нет

как плотность прививки, упорядоченность привитых молекул, степень кристалличности, подвижность привитых молекул и др. Однако следует признать, что многие важные детали механизма смачивания различных поверхностей остаются до сих пор непонятными и требующими дополнительных исследований.

Смачивание функциональных привитых слоев. В таблицах 5.12–5.14 приведены значения углов смачивания воды и гексадекана для ковалентно-привитых и самособирающихся монослоев, содержащих различные функциональные группы.

Таблица 5.12

Смачивание ковалентно-привитых монослоев монофункциональных силанов на кремнии [256]


Модификатор	Контактные углы, натекание/оттекание, град	
	H ₂ O	C ₁₆ H ₃₄
ClSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ C ₆ F ₁₃	117/100	62/47
ClSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ CF ₃	97/91	42/38
ClSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	106/98	15/5
ClSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ Br	90/64	< 10
ClSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₀ COOCH ₃	83/75	< 10
C ₂ H ₅ OSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₄ 	82/50	< 10
ClSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₀ OC(O)CH ₃	74/71	16/14
ClSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₄ CH=CH ₂	72/50	< 10
ClSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ NH ₂	65/55	< 10
CH ₃ OSi(CH ₂) ₃ [OCH ₂ CH ₂] ₆ OCH ₃	42/32	—

Таблица 5.13

Смачивание самособирающихся монослоев трихлорсиланов на кремнии [257, 258]

Модификатор	Угол нате- кания, град		Модификатор	Угол нате- кания, град	
	H ₂ O	C ₁₆ H ₃₄		H ₂ O	C ₁₆ H ₃₄
Cl ₃ Si(CH ₂) ₂ C ₈ F ₁₇	118	75	Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₇ CH ₃	113	46
Cl ₃ Si(CH ₂) ₂ C ₆ F ₁₃	115	71	Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₅ CH=CH ₂	104	38
Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₆ SCOCH ₃	73	—	Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₂ C ₆ H ₄ CH ₂ I	88	—
Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₆ OCOCH ₂ CF ₃	107	—	Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₂ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	86	—
Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₆ I	85	—	Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₆ OOCCH ₂ I	71	—
Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₆ Br	82–84	—	Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₆ OOCCH ₂ Cl	69	—
Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₆ CN	72	—	Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₁ OCOCH ₃	67	—
Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₆ SCN	73	—			

Таблица 5.14

**Смачивание самособирающихся монослоев органотиолов на золоте
[230, 231, 259]**

Модификатор	Угол нате- кания, град		Модификатор	Угол нате- кания, град	
	H ₂ O	C ₁₆ H ₃₄		H ₂ O	C ₁₆ H ₃₄
HS(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	118	71	HS(CH ₂) ₁₁ Cl	83	<10
HS(CH ₂) ₂₁ CH ₃	112	47	HS(CH ₂) ₁₆ O(C=O)CF ₃	92	61
HS(CH ₂) ₁₇ CH ₃	112	47	HS(CH ₂) ₁₅ (C=O)OCH ₃	69	29
HS(CH ₂) ₁₆ O(CH ₂) ₃ CH ₃	111	47	HS(CH ₂) ₁₆ O(C=O)C ₆ H ₅	68	< 10
HS(CH ₂) ₁₇ CH=CH ₂	107	39	HS(CH ₂) ₁₆ O(C=O)CH ₃	64	29
HS(CH ₂) ₁₆ O(CH ₂) ₂ CH ₃	102	46	HS(CH ₂) ₈ CN	64	< 10
HS(CH ₂) ₁₆ OCH ₂ CH ₃	91	46	HS(CH ₂) ₁₁ OH	0	< 10
HS(CH ₂) ₁₆ OCH ₃	77	40	HS(CH ₂) ₁₅ COOH	0	< 10
HS(CH ₂) ₁₁ Br	83	< 10			

Как видно из данных этих таблиц, для привитых слоев разных типов углы смачивания воды и гексадекана закономерно уменьшаются при введении в привитый слой полярных функциональных групп, что свидетельствует об увеличении взаимодействия между жидкостью и привитыми молекулами.

Кроме того, следует отметить высокую «чувствительность» углов смачивания гексадекана к соотношению метильных и метиленовых групп, а также к наличию фторалкильных групп в привитом слое. Как правило, отсутствие растекания гексадекана ($\theta > 10^\circ$) свидетельствует о наличии доступных CH₃- или CF_x-групп на границе раздела жидкость – привитый слой.

Критическое поверхностное натяжение смачивания. Для описания энергетики поверхности весьма удобным является подход, использующий понятие

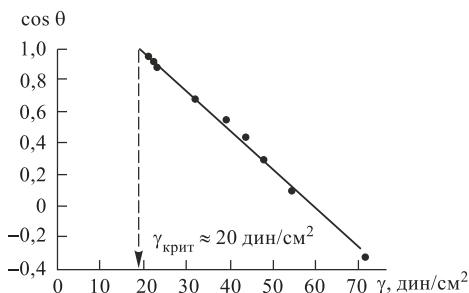


Рис. 5.34. Определение критического поверхностного натяжения (по Зисману). Данные приведены для самособирающегося монослоя октадецилтрихлорсилана на кремнии [261]

ряда химически модифицированных поверхностей приведены в табл. 5.15.

критического поверхностного натяжения смачивания ($\gamma_{\text{крит}}$), предложенный В. Зисманом с сотр. [51, 260]. Физический смысл критического поверхностного натяжения определяется следующим образом: для того, чтобы жидкость растекалась по данной поверхности, ее поверхностное натяжение должно быть меньше или равно $\gamma_{\text{крит}}$. Знание $\gamma_{\text{крит}}$ очень важно для выбора смачивающих жидкостей и предсказания адгезии к поверхности. Критическое поверхностное натяжение смачивания находят экстраполяцией зависимости $\cos \theta$, измеренных для серии жидкостей, до значения $\cos \theta = 1$ (рис. 5.34). Точка пересечения соответствует $\gamma_{\text{крит}}$. Значения $\gamma_{\text{крит}}$ для

Таблица 5.15

Критическое поверхностное натяжение смачивания для ряда модифицированных поверхностей [45, 46, 230, 261–263]

Поверхность	$\gamma_{\text{крит}}, \text{дин/см}^2$
Pt/HO ₂ (CF ₂) ₁₀ CF ₃	6
SiO ₂ /Cl ₃ Si(CH ₂) ₂ C ₁₀ F ₂₁	6–10,5
SiO ₂ /Cl ₃ Si(CH ₂) ₂ C ₆ F ₁₃	11–12
Au/HS(CH ₂) ₂₁ CH ₃	19
SiO ₂ /Cl ₃ Si(CH ₂) ₁₇ CH ₃	20–21
SiO ₂ /Cl ₃ Si(CH ₂) ₃ CH ₃	21,5
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ SiCH ₃	22,5
SiO ₂ /(C ₂ H ₅ O) ₃ SiCH=CH ₂	25
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ SiC ₂ H ₅	27
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ SiC ₃ H ₇	28,5
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₂ CF ₃	33,5
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH—(CH ₂) ₂ NH ₂	33,5
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₂ CN	34
SiO ₂ /(CH ₃ CH ₂ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH ₂	35
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ SiC ₆ H ₅	40
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ Cl	40,5
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ SH	41
SiO ₂ /(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ OCH ₂ —Эпокси	42,5
SiO ₂	78
TiO ₂ (анатаз)	91
SnO ₂	111

В работе [233] описан альтернативный метод стандартизации смачивания низкоэнергетических (лиофобных) поверхностей. Суть метода состоит в сравнении свободной энергии адгезии жидкости к исследуемой поверхности с энергией адгезии, измеренной для стандартных поверхностей. Согласно [233], дисперсионная компонента свободной энергии адгезии пропорциональна дисперсионной компоненте свободной энергии адгезии для стандартной неполярной поверхности, а полярная компонента пропорциональна соответственно полярной компоненте для стандартной полярной поверхности. В качестве неполярного и полярного (обладающего постоянным дипольным моментом) стандартов предлагаются плотнейшие монослои *нео*-гексилдиметилсилана и бис-[3,3,3-трифторпропил]метилсилана соответственно. Предложенный метод может быть использован для оценки шероховатости поверхности, а также для исследования проникновения смачивающей жидкости в привитый слой.

Влияние молекулярной топографии поверхности на смачивание. Практически неограниченные возможности конструирования поверхностей с различными функциональными группами и разной структурой привитого слоя открывают широ-

кие возможности для изучения фундаментальных закономерностей смачивания и других физико-химических процессов на поверхности. В данном подразделе будут проанализированы результаты исследований молекулярных эффектов поверхности на смачивание.

В работе [264] были изучены смешанные гидрофильно-гидрофобные монослои, полученные хемосорбцией смеси додекантиола и 11-гидроксиундекантиола на золоте. При смачивании данных монослоев водой угол смачивания закономерно

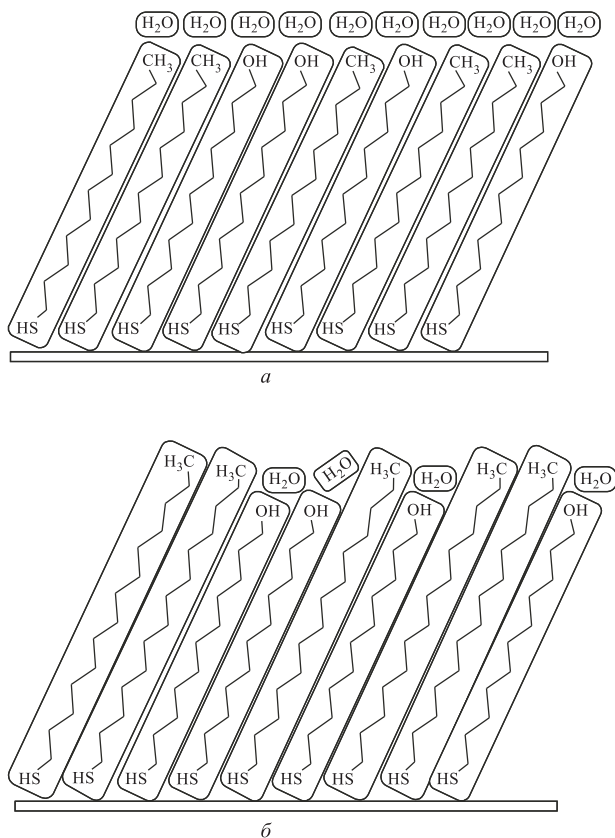


Рис. 5.35. Молекулярная шероховатость смешанных монослоев алкилтиолов на золоте приводит к нарушению сплошной адсорбционной пленки воды и обуславливает необычные свойства смачивания данных поверхностей [264]. (а) — смешанные монослои додекантиола и 11-гидроксиундекантиола; (б) — смешанные монослои тетрадекантиола и 11-гидроксиундекантиола

уменьшался с ростом содержания ОН-групп на поверхности, и эта зависимость хорошо описывалась уравнением Касси–Бакстера (уравнение (5.4)). Однако при смачивании тех же монослоев гексадеканом наблюдался т. н. «переход смачивания», (wetting transition), проявляющийся в скачкообразном падении углов смачивания до очень низких значений (растекании) для поверхностей с долей ОН-групп боль-

ше $\sim 30\text{--}45\%$. Наблюдаемое поведение авторы [264] объясняют наличием тонкого сплошного слоя адсорбированной воды на поверхности смешанного монослоя, содержащего достаточное количество ОН-групп. При наличии данной пленки гексадекан взаимодействует со слоем молекул воды и растекается по поверхности. Если же содержание ОН-групп ниже критического, сплошная пленка воды не образуется, и гексадекан взаимодействует с группами CH_3 и OH и показывает отличный от нуля угол смачивания. Таким образом, смачивание гексадеканом служит чувствительным индикатором образования пленки воды на поверхности монослоев. Для проверки гипотезы были исследованы смешанные монослои из тетрадекантиола и 11-гидроксиундекантиола. По мнению авторов, несовпадение длин молекул гидрофобного и гидрофильного тиолов приводит к «рыхлым» монослоям (рис. 5.35), на которых не происходит образование сплошного адсорбционного слоя воды и соответственно не наблюдается переход смачивания, что и подтвердилось в эксперименте. При проведении экспериментов в «сухой» атмосфере аномалий смачивания также не наблюдалось, поскольку в данных условиях не происходило образования адсорбционной пленки воды.

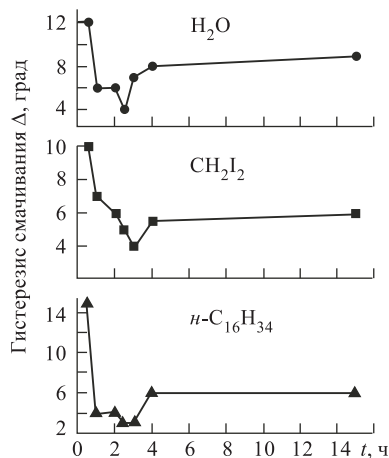


Рис. 5.37. Для монослоя триметилсилана на кремнии гистерезис смачивания воды, иодистого метилена и гексадекана имеет минимум на зависимости от времени реакции $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ с поверхностью [15]

рования поверхности. Быстрый рост плотности прививки (угла смачивания) в первые минуты реакции сменяется очень медленным этапом выхода на плато, требующим десятки часов для завершения реакции (прекращение роста угла смачивания).

Зависимости гистерезиса смачивания от времени реакции, приведенные на рис. 5.37, однако, далеко не тривиальны. Как видно, для всех исследованных жидкостей зависимости имеют минимум для времени реакции $\sim 2,5\text{--}3$ ч. Согласно

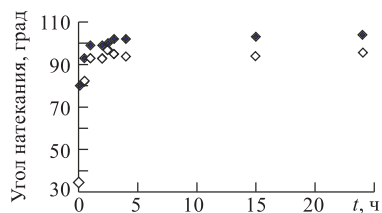


Рис. 5.36. Зависимость углов намокания (темные значки) и оттекания (светлые значки) воды в зависимости от времени реакции $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ с кремнием

В работе [15] подробно изучался гистерезис смачивания разных жидкостей для различных ковалентно-привитых монослоев алкилдиметилхлорсиланов, закрепленных на монокристаллическом окисленном кремнии. Смачивание исследовалось методом сидячей капли в режиме намокания и оттекания. Далее в тексте под гистерезисом смачивания мы будем понимать разницу между углами намокания и оттекания: $\Delta = \theta_{\text{нат}} - \theta_{\text{отт}}$. В качестве главного результата в [15] было продемонстрировано, что молекулярная топография привитого слоя и его динамические свойства (жесткость) оказывают существенное влияние на гистерезис смачивания. Следуя [15], рассмотрим реакцию $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ с окисленным кремнием. На рис. 5.36 приведена зависимость углов смачивания воды от времени реакции модификатора с поверхностью. Наблюдаемая зависимость достаточно характерна для реакций модифици-

[15], такое поведение можно объяснить при помощи представлений о подвижности привитых молекул и их взаимном влиянии в плотноупакованных привитых слоях (рис. 5.38). Гистерезис смачивания для коротких времен реакции триметилсилана с поверхностью составляет порядка $10\text{--}15^\circ$, что объясняется неоднородностью частично модифицированной поверхности: наряду с триметилсилильными группами на поверхности имеется значительное количество доступных остаточных силанольных групп, взаимодействующих со смачивающей жидкостью и приводящих к сравнительно высокому гистерезису. Для

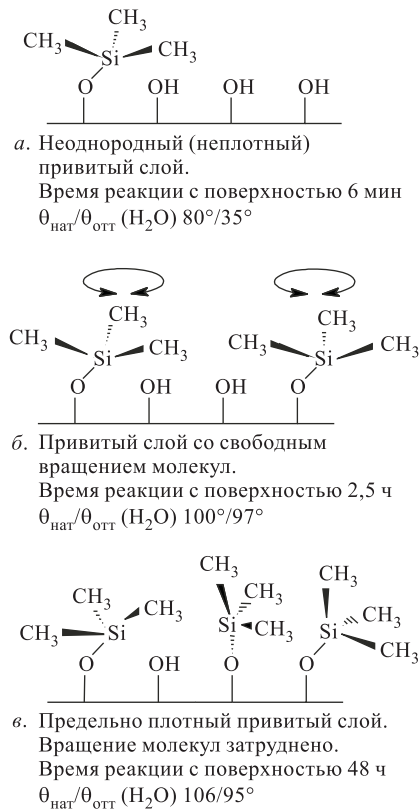


Рис. 5.38. Привитый слой с промежуточной плотностью прививки (свободным вращением ТМС групп) обладает низким гистерезисом смачивания. Предельно гидрофобизованная поверхность обладает сравнительно высоким гистерезисом смачивания [15]

гистерезиса смачивания для промежуточных значений прививки. Так, для плотнейшего привитого слоя *трет*-бутилдиметилхлорсилана на стекле наблюдаемые углы смачивания для воды были $\theta_{\text{нат}}/\theta_{\text{отт}} = 76^\circ/66^\circ$, а для неплотного привитого слоя гистерезис полностью отсутствовал и $\theta_{\text{нат}}/\theta_{\text{отт}} = 60^\circ/60^\circ$.

Еще одним примером влияния молекулярной структуры поверхности на смачивание является зависимость гистерезиса смачивания от длины привитой алкильной цепи алкилдиметилхлорсиланов (рис. 5.39) [15].

Как видно из рис. 5.39, гистерезис смачивания, в зависимости от длины привитой цепи проходит через максимум, соответствующий привитым слоям со средней длиной цепи.

Для монослоев, полученных после 2,5–3 ч реакции, привитые молекулы имеют возможность свободного вращения вокруг Si—C- и Si—O-связей. Получаемые монослои можно охарактеризовать как жидкостноподобные поверхности с высокой однородностью и незначительным гистерезисом смачивания ($\sim 2\text{--}4^\circ$). Для предельно упакованных монослоев (> 24 ч реакции) гистерезис смачивания составляет $\sim 8\text{--}12^\circ$, что объясняется образованием конформационно жесткого привитого слоя с затрудненным вращением молекул и молекулярной шероховатостью (см. рис. 5.38, в).

Примечательно, что поверхность с минимальным гистерезисом не является самой лиофобной (с самыми высокими углами смачивания). Также интересно, что данный эффект наблюдается для трех весьма различных жидкостей — воды, иодистого метилена и гексадекана. По мнению [15], это подтверждает, что причиной гистерезиса для плотных гидрофобных монослоев является не взаимодействие жидкости с остаточными силанольными группами, а динамика привитых молекул и/или молекулярная топография поверхности. Авторы работы [265] также наблюдали минимум

Наиболее четко выраженные максимумы наблюдаются для иодистого метилена и гексадекана (см. рис. 5.39). Согласно [15], такое поведение может быть объяснено влиянием молекулярной шероховатости на процесс смачивания. Действительно,

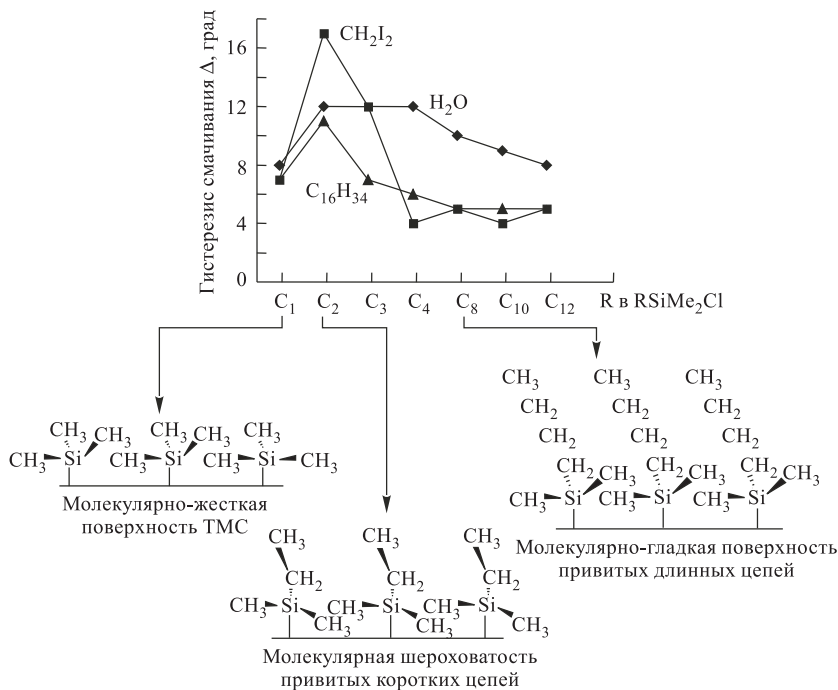


Рис. 5.39. Наличие максимума на зависимости гистерезиса смачивания от длины привитой алкильной цепи свидетельствует о влиянии молекулярной шероховатости поверхности на смачивание [15]

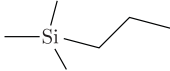
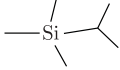
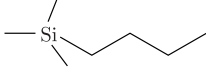
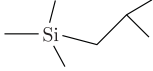
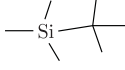

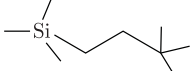
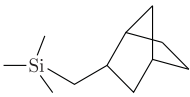
поверхность привитого слоя короткоцепочечных алкилов является более «рыхлой», чем, например, поверхность триметилсилильного монослоя благодаря «торчащим» коротким алкильным группам, которые вследствие недостаточной длины неспособны взаимодействовать друг с другом. При смачивании такой поверхности молекулы смачивающей жидкости могут «застревать» во впадинах привитого слоя, что и приводит к росту гистерезиса смачивания. С увеличением длины цепи у привитых молекул появляется возможность образовывать более компактные структуры на поверхности, гистерезис смачивания на которых сравним с гистерезисом для привитого слоя ТМС.

Наличие шероховатости для короткоцепочечных привитых слоев также косвенно подтверждается и результатами исследования удельной поверхности модифицированных кремнезёмов. Как было показано [140, 266], удельная поверхность кремнезёмов ($\text{S}_{\text{N}_2, \text{БЭТ}}$), модифицированных короткоцепочечными алкилсиланами, несколько увеличивается по сравнению с исходным носителем. Данное увеличение можно, очевидно, интерпретировать как наличие шероховатостей молекулярного размера в короткоцепочечных привитых монослоях.

В табл. 5.16. приведены значения углов смачивания воды, иодистого метилена и гексадекана для ковалентно-привитых монослоев алкилдиметилхлорсиланов, содержащих линейные и разветвленные заместители. Как видно, гистерезис смачивания всегда больше для привитых слоев, содержащих разветвленные группы, не связанные непосредственно с атомом кремния. Наиболее ярко эту тенденцию можно проследить в ряду *n*-бутил-, *изо*-бутил- и *трет*-бутилдиметилсиланов. Для *изо*-бутильного привитого слоя гистерезис значительно выше, чем для *n*-бутил- и *трет*-бутильных изомеров. По мнению [15], причиной гистерезиса является «застревание» молекул смачивающей жидкости в «рыхлых» привитых слоях, содержащих разветвленные группы.

Таблица 5.16

Контактные углы смачивания ковалентно-привитых монослоев алкилдиметилсиланов с линейными и разветвленными группами [15]

Привитая группа	$\theta_{\text{нат}}/\theta_{\text{отт}}$, град		
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	C ₁₆ H ₃₄
	104/93	66/55	22/15
	108/96	67/54	26/15
	105/94	64/60	26/20
	109/95	67/54	17/7
	104/98	60/57	26/21
	83/72	61/59	24/21
	118/98	67/53	22/10
	100/79	51/40	< 10

Степень проникновения молекул жидкости в привитый слой при смачивании зависит от размеров молекул жидкости. Этот процесс можно исследовать, изучая зависимости гистерезиса смачивания для ряда жидкостей с различающимися размерами молекул (молярными объемами). По-видимому, впервые такого рода исследование было выполнено В. Зисманом с сотр. [267] для самособирающихся

монослоев 17-перфторгептилгептадекановой кислоты на хrome. Как было показано [267], наблюдаемый гистерезис смачивания увеличивался с уменьшением размера (молярного объема) молекул смачивающей жидкости, что было интерпретировано как проникновение молекул жидкости в привитый слой.

В работе [268] аналогичное исследование было проведено для ковалентно-привитых монослоев трис-триметилсилоксилхлорсилана (трис-ТМС) на кремнии. Монослой трис-ТМС, благодаря объемной структуре привитых молекул, содержат доступные участки немодифицированной поверхности между привитыми молекулами — т. н. «двухмерные поры». Несмотря на наличие подобных пор, монослой трис-ТМС в целом достаточно лиофобен, например, углы натекания для воды и для гексадекана составляют 100° и 33° соответственно. Данные значения свидетельствуют в пользу сравнительно плотного слоя триметилсилильных групп на поверхности. Для сравнения углы натекания для монослоев триметилсилана составляют $\sim 106^\circ$ (вода) и $\sim 36^\circ$ (гексадекан).

Результаты исследования гистерезиса смачивания представлены на рис. 5.40. Как видно, на зависимости гистерезиса смачивания монослоев трис-ТМС имеется выраженная «ступенька» в области молярных объемов $\sim 160\text{--}190\text{ см}^3$. Для жидкостей с меньшим молярным объемом гистерезис смачивания значителен и варьирует от 8 до 12° . Для жидкостей с большим молярным объемом гистерезис составляет всего $2\text{--}3^\circ$, что можно интерпретировать как практическое отсутствие гистерезиса при смачивании [51]. Согласно [268], такое поведение может быть интерпретировано как эффект «исключения по размеру» при смачивании пористого монослоя (рис. 5.41). Если размер молекул смачивающей жидкости превышает

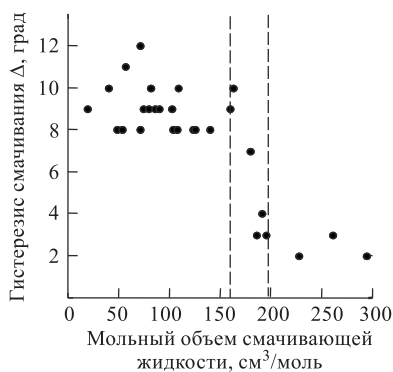


Рис. 5.40. Гистерезис смачивания трис-ТМС монослоя ступенчато уменьшается по достижении определенного размера молекул смачивающей жидкости [268]

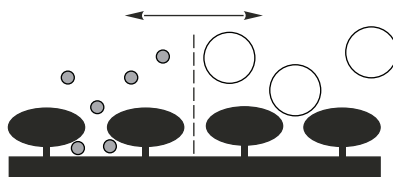


Рис. 5.41. При движении жидкости вдоль привитого слоя молекулы жидкости могут проникать между привитыми молекулами, что приводит к значительному гистерезису смачивания (различию углов натекания и оттекания)

размер пор — проникновения между привитыми молекулами не наблюдается, и гистерезис смачивания незначителен. Если молекулы жидкости меньше критического размера, то они «застревают» между привитыми группами, что и проявляется как резкое увеличение гистерезиса смачивания. Размер данных «двухмерных пор»

в монослой может быть оценен, исходя из мольных объемов жидкостей, ограничивающих «скачок» гистерезиса. В предположении сферической формы молекул получим, что размер пор находится между $0,49 \text{ нм}^2$ (*транс*-декалин) и $0,54 \text{ нм}^2$ (1,3-диметиладамантан). Данный размер пор позволяет получать мозаичные бинарные поверхности с уникальным распределением привитых групп путем модифицирования трис-ТМС подходящими силанизирующими агентами. После обработки монослоя трис-ТМС триметилхлорсиланом ($\sigma_{\text{ТМС}} \approx 0,36 \text{ нм}^2$) последний реагирует с остаточными силанольными группами и частично «закрывает» поры. Как видно из рис. 5.42, после такой обработки зависимость гистерезиса смачивания сдвигается в сторону меньших мольных объемов, свидетельствуя об уменьшении размеров пор в монослое.

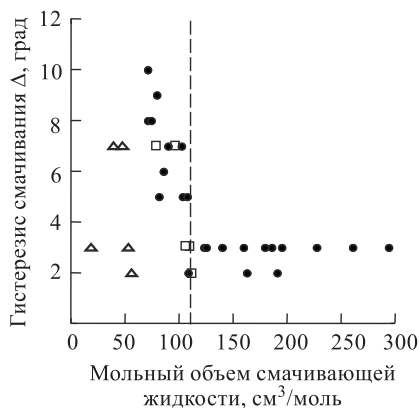


Рис. 5.42. После обработки монослоя трис-ТМС триметилхлорсиланом значение мольного объема, соответствующего проникновению молекул жидкости в привитый слой, сдвигается в сторону меньших значений, свидетельствуя об уменьшении размера пор в монослое. Треугольниками обозначены ассоциированные жидкости: вода, формамид, этиленгликоль, ацетонитрил и нитрометан

«Пористые монослои» трис-ТМС и эффект «исключения по размеру» при смачивании можно использовать для оценки размера молекулярных ассоциатов, присутствующих в жидкости. Анализ данных рис. 5.42 показывает, что такие жидкости, как вода, формамид, этиленгликоль, ацетонитрил и нитрометан, «выпадают» из общей закономерности. Судя по значениям гистерезиса, данные жидкости ведут себя как обладающие значительно большим молекулярным объемом, чем это следует из молекулярной формулы. Указанные жидкости «лягут на кривую», если предположить, что они ассоциированы и взаимодействуют с поверхностью как димеры, а вода — как гексамер. Отметим, что такие же выводы о степени ассоциации воды (гексамер) и этиленгликоля (димер) были сделаны и по результатам смачивания самособирающихся перфторалкильных монослоев в пионерской работе [267].

Исследование ионных равновесий на поверхности (титрование при помощи контактных углов). Высокую чувствительность контактных углов к состоянию поверхностных групп можно использовать для исследования ионных равновесий на поверхности (титрование при помощи контактных углов, Contact angle titration). Данный подход с успехом применяется для изучения кислотно-основных свойств поверхностей органических полимеров [269, 270], оксидов металлов [271, 272] и различных привитых слоев [273–277].

Обычно на зависимости контактных углов от pH смачивающего буферного раствора наблюдаются два плато для высоких и низких значений pH и переход между ними, из которого и определяется pK поверхностных групп. Однако, как отмечает большинство авторов, поверхностные кислотно-основные равновесия могут заметно отличаться от гомогенных равновесий благодаря сильному взаимному влиянию привитых групп, различиям в микроокружении на поверхности и др [274, 278]. Например, в работе [274] исследовали смешанные монослои 11-меркаптоундеценной

кислоты с нонил-, ундецил- и додецилтиолами на золоте. Как было показано [274], pK_a поверхностных карбоксильных групп, определенная титрованием при помощи контактных углов, сильно зависит от длины цепи алкилтиола — второго компонента бинарной поверхностной смеси. Так, для смешанного монослоя с нонилтиолом было получено значение 6,5, а для смеси с додекантиолом — 11,5, что на 6,7 pK единиц выше, чем для бутановой кислоты. Наблюдаемый сдвиг pK_a авторы объясняют как результат влияния микросольватации в монослое и как влияние межфазного потенциала на диссоциацию поверхностных групп.

Для монослоев, закрепленных на кремнеземе, значительную роль в кислотно-основных равновесиях могут играть силанольные группы. В качестве иллюстрации рассмотрим зависимости контактных углов различных водных буферных растворов для бинарных ковалентно-привитых монослоев, содержащих трис-ТМС и 4-аминобутильные группы [276]. Как видно из рис. 5.43, в области $pH \approx 3-4$ наблюдается скачок контактных углов: при низких значениях pH поверхность смачивается несколько лучше, чем при высоких значениях pH . Наиболее выражен этот скачок для «чистого» монослоя 4-аминобутилдиметилсилана, а с уменьшением доли аминогрупп в смешанных монослоях переход становится менее заметным. Интересно, однако, отметить, что данный скачок можно проследить и для «чистого» трис-ТМС монослоя. Подобное поведение объясняется следующим образом. При значениях $pH > 4$ привитые аминогруппы «замыкаются» на остаточные силанольные группы поверхности, что увеличивает содержание метиленовых групп на поверхности, придавая ей гидрофобные свойства. Протонирование аминогрупп на поверхности является хорошо исследованным процессом, подтвержденным в том числе различными спектральными методами [211, 279, 280].

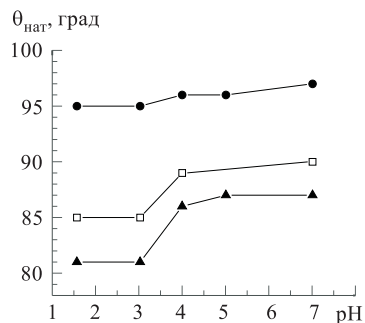
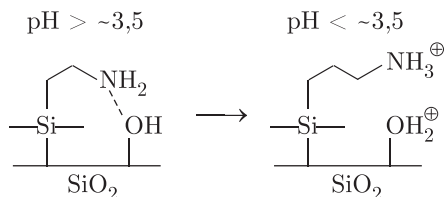


Рис. 5.43. Титрование при помощи контактных углов: на зависимости контактных углов, измеренных для водных растворов с различным pH , наблюдаются переходы, соответствующие ионизации поверхностных групп. Приведены данные для монослоев: трис-ТМС (кружки); трис-ТМС/4-аминобутилдиметилсилан (квадраты); 4-аминобутилдиметилсилан (треугольники), все закреплены на кремнии [276]



Показатель pK_a силанольных групп имеет значение около 4 [281], поэтому при смачивании буферными растворами с меньшими значениями pH наблюдается конкуренция между раствором и поверхностью за протонирование аминогрупп. Протонирование силанольных групп «освобождает» амин, который может взаимодействовать с водой, что проявляется в уменьшении углов смачивания. В отсутствие аминогрупп наблюдаемый скачок контактных углов связан, вероятно, с различием

во взаимодействии протонированных и непротонированных силанольных групп с водой.

5.8. Привитый слой в порах

5.8.1. Геометрия привитого слоя в порах. Структура привитого слоя зависит от размера пор и пористой структуры носителя. Простейшее рассмотрение показывает, что при переходе от плоской поверхности к вогнутой поверхности пор (рис. 5.44) вследствие стерических затруднений уменьшается максимальная плотность прививки. Экспериментально установлено, что при модифицировании мезопористых кремнезёмов плотность прививки алкилсиланов падает с уменьшением размера пор носителя. Снижение плотности прививки и соответственно увеличение содержания доступных силанольных групп на поверхности оказывает существенное и, как правило, нежелательное влияние на адсорбционные, хроматографические и другие свойства и является основной причиной низкой воспроизводимости данных. Исследование геометрической структуры привитого слоя позволяет понять основные причины этого явления и выбрать оптимальную пару носитель — модификатор для получения адсорбентов с воспроизводимыми свойствами.

Геометрия привитого слоя в порах рассмотрена в работах [12, 17, 139, 282, 283]. Наиболее подробный анализ влияния распределения пор по размерам и диаметра пор на плотность прививки и другие свойства алкилкремнезёмов дан в [139, 282]. Согласно [139], при переходе от плоской к вогнутой поверхности неизбежно наступает ситуация, когда максимально достижимая плотность прививки определяется уже не размерами алкилдиметилсилильной якорной группы, а стерическими препятствиями при соприкосновении концевых фрагментов молекул друг с другом (см. рис. 5.44). Для дальнейших расчетов были сделаны следующие модельные допущения:

- носитель имеет поры цилиндрической формы;
- закрепленные молекулы равномерно распределены по поверхности;
- привитые цепи принимают такую конформацию, которая обеспечивает наибольшую плотность прививки.

В рамках этой модели легко определить «критическое» значение диаметра поры (D^*), начиная с которого возникают стерические затруднения между алкильными цепями в привитом слое. Из соотношения подобия имеем

$$D^* = 2R_{\text{н}}^* = \frac{2h}{L_{\text{min}} - d}, \quad (5.6)$$

где L_{min} — расстояние между центрами фиксации молекул при условии ван-дер-ваальсового контакта якорных (алкилдиметилсилильных) групп, d — ван-дер-ваальсов диаметр метильной группы, h — длина молекулы, полученная как сумма длин связей с учетом углов между ними.

Для октадецилсилана, используя $h = 2,6$ нм, $d = 0,4$ нм, $L_{\text{min}} = 0,69$ нм, получим $D^* = 17,8$ нм. Таким образом, соседние привитые октадецильные группы будут испытывать стерические затруднения в порах с диаметром 17,8 нм и меньше. Отметим, что большинство коммерческих адсорбентов на основе октадецилкремнезёмов имеют средние диаметры пор меньше указанного значения. D^* для ряда алкилсиланов, рассчитанные по формуле (5.6), приведены в табл. 5.17.

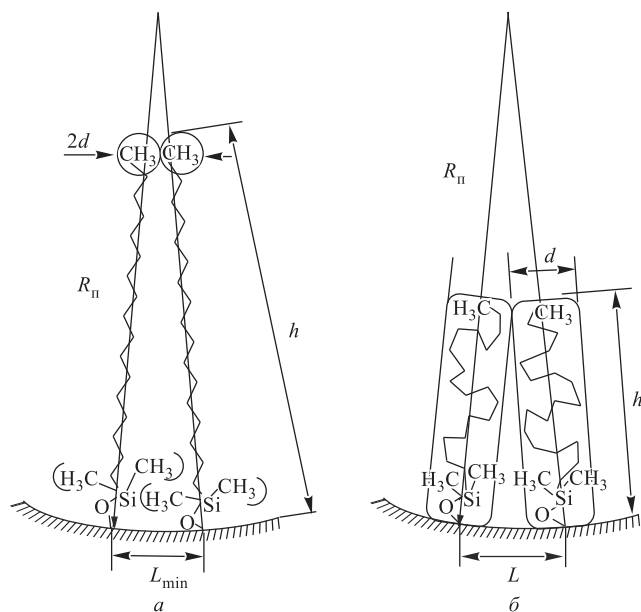


Рис. 5.44. Алкильные цепи в цилиндрической поре; основные параметры модели [139]

Таблица 5.17

Значения критических диаметров пор для некоторых алкилсиланов

Привитое соединение	D^* , нм	Привитое соединение	D^* , нм
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$	6,7	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	17,8
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}$	10,1	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{22}\text{H}_{45}$	21,8
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	13,5	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{30}\text{H}_{61}$	28,5
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	16,7	$\equiv\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}^*$	55

* Самособирающийся монослой.

Несмотря на заведомые упрощения, данная модель привитого слоя, как будет видно в дальнейшем, в целом правильно предсказывает экспериментально наблюдаемые закономерности и с успехом может быть использована для оценки геометрического соответствия размеров пор и привитых молекул. Например, согласно данной модели, на вогнутой поверхности серьезно ограничены возможности получения плотноупакованных самособирающихся монослоев алкилтрихлорсиланов в порах. Действительно, используя $L_{\min} = 0,49$ нм, что соответствует среднему расстоянию между атомами кремния для самособирающихся монослоев с плотностью прививки 4,8 групп/нм², получим $D^* = 55$ нм. Таким образом, плотная упаковка возможна только для очень широкопористых носителей, что, по-видимому, и объясняет, почему при модифицировании пористых кремнеземов длинноцепочечными алкил-

трихлорсиланами не наблюдается образование высокоупорядоченных самособирающихся монослоев.

В рассматриваемой модели привитого слоя предполагается, что алкильные цепи принимают такие конформации, чтобы плотность прививки была максимальной. Для упрощения выкладок будем рассматривать алкильные цепи как цилиндры с высотой h и диаметром d , а конформационные изменения как изменение h и d (рис. 5.44, б). Исходя из постоянства объема молекулы, имеем $d = \sqrt{(4V_{\text{моль}})/(N_A h \pi)}$, где $V_{\text{моль}}$ — мольный объем привитого соединения. Расстояние между центрами фиксации молекул равно (см. рис. 5.44, б)

$$L = \frac{Dd}{D - 2h}. \quad (5.7)$$

Учитывая, что плотность прививки связана с расстоянием между молекулами выражением $\rho = 1,15/L^2$, для плотности прививки имеем

$$\rho = \frac{1,15(D - 2h)^2 h \pi}{4V_{\text{моль}} D^2}. \quad (5.8)$$

Выражение (5.8) содержит единственный неизвестный параметр h — толщину привитого слоя. Анализ плотности прививки как функции параметра h показывает, что данная функция имеет единственный максимум (в интервале $0 < h < D/2$) при $h = D/6$. Значение плотности прививки при этом значении h равно

$$\rho = \frac{1,15\pi D}{54V_{\text{моль}}}. \quad (5.9)$$

После сокращений получим, что для монослоя в порах с диаметром меньше критического, плотность прививки и толщина удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\rho = \frac{0,067}{V_{\text{моль}} (\text{нм}^3/\text{молекула})} D \text{ (нм)}, \quad (5.10)$$

$$h = \frac{D}{6}, \quad D < D^*. \quad (5.11)$$

Таким образом, модель предсказывает линейное уменьшение плотности прививки и толщины привитого слоя с уменьшением диаметра пор. Для более точного анализа, а также для того, чтобы сравнивать расчет с экспериментом, следует учесть распределение пор по размерам. Распределение пор в реальных кремнеземах хорошо описывается нормальным (гауссовым) законом [16]. При расчетах учитывается, что в порах с диаметром выше критического (D^*) плотность прививки принимает максимальное значение ρ_{max} ; в порах с диаметром меньше критического плотность прививки определяется по уравнению (5.10). Окончательное выражение для плотности прививки с учетом распределения пор по размерам выглядит следующим образом:

$$\rho = \int_{D_1}^{D^*} \rho(D) \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(D - D_0)^2}{2\sigma^2}\right] dD \left(\frac{S_1}{S_1 + S_2}\right) + \rho_{\text{max}} \left(\frac{S_2}{S_1 + S_2}\right), \quad (5.12)$$

где S_1 и S_2 — доли удельной поверхности, приходящиеся соответственно на поры с диаметром меньше и больше критического; легко рассчитать, если известны параметры распределения.

Для расчетов по уравнению (5.12) необходимо знать параметры распределения — средний диаметр пор D_0 и дисперсию распределения σ . Указанные параметры могут быть определены из экспериментальных кривых распределения объемов пор по размерам [139].

Сравнение расчетной плотности прививки с экспериментальными данными для кремнезема, модифицированного октадецилдиметилхлорсиланом, приведено на рис. 5.45. Как видно из рисунка, наблюдается достаточно хорошее соответствие расчета и эксперимента. Зная плотность прививки, можно рассчитать процент углерода в образце — один из ключевых параметров, используемых для описания неподвижных хроматографических фаз и характеризующий емкость адсорбента. Весовой процент углерода (% C) для образца с удельной поверхностью S , плотностью прививки ρ молекул с молярной массой M , содержащих n_C атомов углерода, может быть представлен следующим образом:

$$\% C = \frac{\rho S \cdot 1200 n_C}{6,02 \cdot 10^5 + \rho S M} \approx \rho S n_C. \quad (5.13)$$

Обычно уравнение (5.13) используют для расчета плотности прививки по данным % C. Анализ уравнения (5.13) показывает, что для увеличения содержания привитого углерода можно идти либо по пути увеличения удельной поверхности исходного кремнезема, либо по пути увеличения плотности прививки и/или длины привитых алкильных цепей. На практике наиболее широко используются гидрофобные кремнеземы с привитыми алкильными цепями 8–18 атомов углерода и носители со средним диаметром пор ~ 6 –20 нм. В подавляющем большинстве случаев подбор оптимальной пары носитель — модификатор, дающей максимальное содержание привитого углерода, производится эмпирически.

В работе [282] по уравнению (5.13) были получены расчетные зависимости содержания привитого углерода (% C) в алкилкремнеземе от длины привитой алкильной цепи, среднего диаметра пор и дисперсии распределения пор по размерам. Полученные модельные зависимости позволяют значительно облегчить поиск оптимальной пары носитель — модификатор. В качестве одного из главных результатов работы [282] был сделан вывод о существовании предельного содержания углерода ~ 23 % мас. (для кремнезёмов с объемом пор $0,75 \text{ см}^3/\text{г}$). Для октадецилкремнезёмов данное содержание углерода достигается для диаметра пор ~ 14 –18 нм. Данный предел не может быть превзойден ни за счет увеличения удельной поверхности носителя (уменьшения диаметра пор), ни за счет наращивания длины привитой алкильной цепи. В том и другом случае выигрыш почти точно компенсируется уменьшением плотности прививки, что и проявляется в независимости максимального значения % C от указанных параметров. Таким образом, единственный путь повышения емкости состоит в увеличении объема пор (при сохранении диаметра пор), что, однако, имеет естественные ограничения, связанные с прочностью пористых материалов.

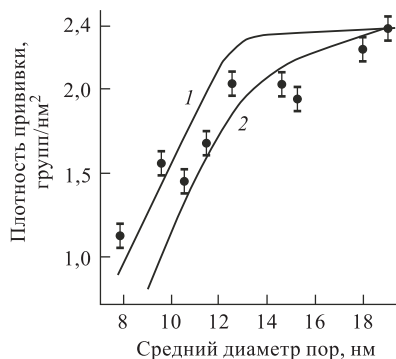


Рис. 5.45. Зависимость плотности прививки октадецилдиметилхлорсилана на кремнеземе от диаметра пор. Кривые 1 и 2 — расчет по уравнению (5.12), дисперсия распределения $\sigma = 1$ и 3 нм соответственно. Точки — экспериментальные данные работ [14, 16, 140, 282–287]

Для кремнезёмов, у которых все поры имеют диаметр меньше критического, возможен расчет толщины привитого слоя по уравнению (5.11). Любопытно, что в уравнение (5.11) не входят параметры, связанные с размером привитых молекул, например число атомов углерода в алкильной цепи. Данное несоответствие объясняется тем, что уравнение (5.11) выполняется только для $D < D^*$, тогда как D^* непосредственно связан с размерами привитой молекулы. На рис. 5.46 приведены расчетные и экспериментальные значения толщины привитого слоя для C_{16} -кремнезёмов ($D^* \approx 17$ нм). (О методах экспериментального определения толщины см. разд. 5.3.) Как видно из рис. 5.46, расчет удовлетворительно согласуется с экспериментом только для очень узкопористых носителей, а для кремнезёмов с диаметром пор ~ 10 –15 нм формула $h = D/6$ предсказывает значительно большую толщину, чем наблюдается в эксперименте. Подобное расхождение можно объяснить тем, что при расчетах не рассматривалось взаимодействие цепей, которое приводит к более компактной упаковке молекул на поверхности и соответственно меньшей толщине привитого слоя.

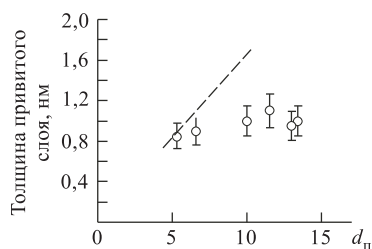


Рис. 5.46. Зависимость толщины привитого слоя от диаметра пор d_n . Светлые значки — толщина привитого слоя $C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2$ (определена из данных по падению объема пор в результате модифицирования).

Пунктирная линия — зависимость $h = D/6$

Пористая структура реальных кремнеземных носителей значительно сложнее модели цилиндрических пор. Так, силикагели имеют глобулярную структуру, где пространство пор образовано пустотами между сросшимися глобулами кремнезема [281, 288]. Согласно [139], такое строение поверхности и пор должно приводить к тому, что в местах, близких к контактам глобул, реализуется стерически ограниченная («жесткая») структура привитого слоя с пониженной плотностью прививки, а на вершинах глобул — «лабильная» структура привитого слоя с плотностью прививки, близкой к максимально возможной (рис. 5.47). Таким образом, даже для одной поры структура привитого слоя в различных точках поверхности различна, поверхность имеет нерегулярный мозаичный характер. Увеличение среднего диаметра пор приводит к увеличению доли лабильной структуры, уменьшение — к увеличению доли жесткой структуры. Важно отметить, что понятия жесткой и лабильной структуры отражают не саму конформацию, а возможность привитых цепей изменять конформацию. Например, привитые цепи в лабильной структуре в принципе способны к изменению конформации, тогда как в жесткой структуре — нет. В сухом состоянии привитые молекулы и для тех, и для других структур разупорядочены и, вероятно, больше всего напоминают молекулы в стеклообразных жидкостях.

Как было показано в [141], содержание того или иного типа структуры привитого слоя для глобулярной модели не сильно отличается от предсказываемого в рамках модели цилиндрических пор. Так, для привитых слоев октадецилдиметилхлорсиланов в порах с диаметром 10–12 нм и меньше доля лабильной структуры практически отсутствует, а для пор с диаметром больше 20 нм на долю жесткой структуры приходится меньше 5%.

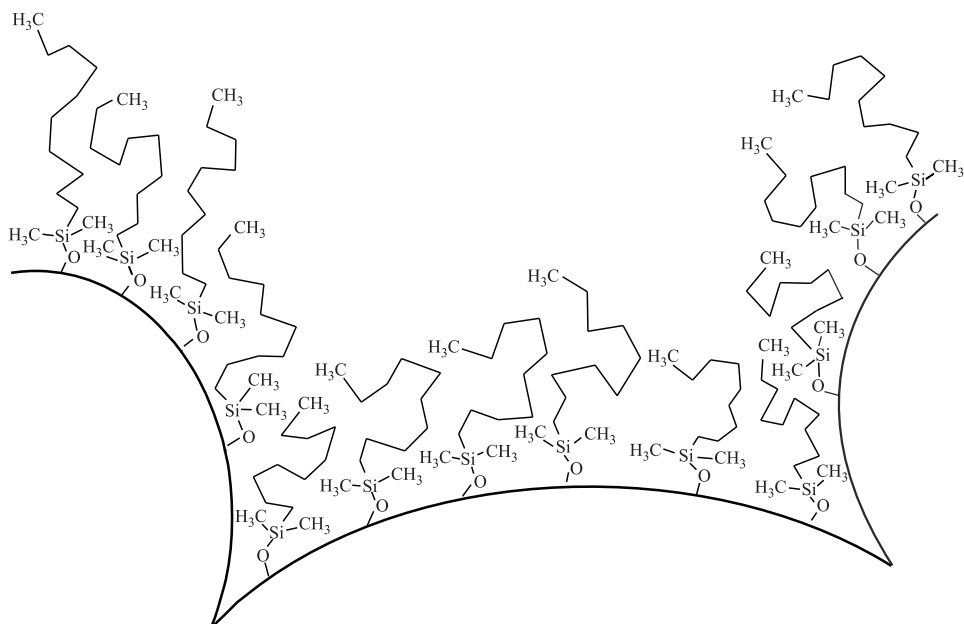


Рис. 5.47. Для привитых слоев в порах носителя с глобулярной структурой молекулы, привитые близко к местам контакта глобул, испытывают большие стерические затруднения, чем молекулы, привитые на вершинах глобул

5.8.2. Смачивание привитых слоев в порах. Изучение взаимодействия жидкости с поверхностью в нанометровых порах представляет огромный фундаментальный интерес. Во-первых, смачиваемость и свободная поверхностная энергия являются чрезвычайно важными характеристиками для понимания структуры и свойств привитых слоев в порах, которые практически недоступны другим методам исследования. Во-вторых, изучение взаимодействия жидкость–поверхность в порах имеет интерес, простирающийся значительно дальше химии поверхности, поскольку в основе многих явлений, встречающихся в живой и неживой природе, лежат одни и те же первичные процессы, которые можно наблюдать в лиофобной системе вода–гидрофобизованное пористое тело [289].

Очевидно, что исследование смачивания привитых слоев в порах может быть выполнено только косвенно, т. к. прямое измерение контактных углов невозможно. Как показано в серии работ [290–294], эффективные динамические углы натекания и оттекания могут быть определены, исходя из давлений, соответствующих интрузии и экструзии несмачивающей жидкости в поры. При исследовании принудительного вдавливания воды в поры химически модифицированных кремнезёмов, вид изотерм вдавливания воды в поры (порограмм), а также давления интрузии и экструзии воды очень чувствительны к составу и структуре привитого поверхностного слоя. Универсальность и информативность данного метода позволяют говорить о развитии нового метода исследования гидрофобных пористых носителей — методе принудительного смачивания [294]. Далее в тексте будут рассмотрены результаты по исследованию смачивания различных гидрофобных привитых слоев в порах, полученные при помощи этого метода.

Основные закономерности проникновения несмачивающей жидкости в капиллярно-пористые тела в состоянии равновесия описываются уравнением Лапласа [295]:

$$p = -\sigma \cos \theta (1/R_1 + 1/R_2), \quad (5.14)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, θ — угол смачивания, p — капиллярное давление, R_1 и R_2 — радиусы кривизны мениска (для цилиндрических пор $R_1 = R_2 = r_{\text{п}}$).

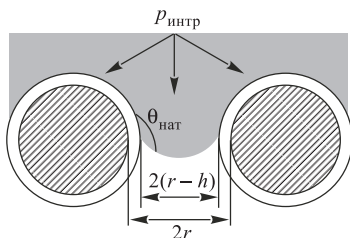


Рис. 5.48. Для вдавливания воды в гидрофобные поры необходимо приложить избыточное давление $p_{\text{интр}} = -2\sigma \cos \theta_{\text{нат}}/r$

Как нетрудно видеть, для выбранного пористого кремнезема ($r = \text{const}$) давления, соответствующие интрузии и экструзии жидкости, определяются только контактными углами на границе раздела жидкость–твердое тело–газовая фаза (рис. 5.48). Процессу интрузии (заполнения пор) соответствует угол натекания, а процессу экструзии (освобождения пор) — угол оттеkania соответственно:

$$p_{\text{интр}} = -2\sigma \cos \theta_{\text{нат}}/r, \quad (5.15)$$

$$p_{\text{экстр}} = -2\sigma \cos \theta_{\text{отт}}/r. \quad (5.16)$$

Если радиус пор (r) соответствует немодифицированному кремнезему, то с учетом уменьшения радиуса пор на толщину привитого слоя (h) получим окончательное уравнение для давлений [294]

$$p = -2\sigma \cos \theta / (r - h). \quad (5.17)$$

Таким образом, измеряя давления, соответствующие интрузии и экструзии воды в гидрофобные носители, можно определить контактные углы натекания и оттеkania для привитых слоев в порах. Отметим, что расчет контактных углов по приведенным выше формулам возможен только при условии, что радиус пор известен и только в рамках определенной модели пор. В работах [290–294] расчет проводился для модели цилиндрических пор, а радиусы пор исходных кремнезёмов определяли методами ртутной порометрии и капиллярной конденсации бензола. Следует отметить, что неточности в определении радиуса пор кремнезёмов являются, вероятно, основным источником неточности в определении контактных углов по формулам (5.14)–(5.17).

На рис. 5.49 приведены типичные кривые вдавливания воды в гидрофобные пористые кремнезёмы. Согласно классификации, предложенной в [294], рис. 5.49, а соответствует *предельно гидрофобному* привитому слою. Данный тип наблюдается для длинноцепочечных (C_4 – C_{18}) алкил- и фторалкилдиметилсиланов в условиях плотнейшей прививки. На кривой вдавливания можно выделить следующие характеристические области. Повышение давления в узком интервале давлений ($p_{\text{интр}}$) вызывает резкое уменьшение объема системы, которое соответствует заполнению порового пространства водой. Дальнейшее увеличение внешнего давления приводит только к деформационному сжатию всей системы. При снижении давления происходит самопроизвольная экструзия воды из пор под действием капиллярных сил; при этом объем системы увеличивается и достигает первоначального значения за вычетом межчастичного объема (порозности). Принципиальной особенностью

предельно гидрофобных привитых слоев является практически полная воспроизводимость кривых вдавливания в последующих циклах (десятки и сотни раз) интрузия–экструзия. Таким образом, для углов натекания и оттекания первого и последующих нагружений выполняется следующее соотношение: $\theta_{\text{нат}}^I = \theta_{\text{нат}}^{\text{II}} = \dots$; $\theta_{\text{отт}}^I = \theta_{\text{отт}}^{\text{II}} = \dots$, т.е. смачивание происходит «обратимо» по координате «объем системы», но со значительным гистерезисом по координате «давление в системе» ($p_{\text{интр}} > p_{\text{экстр}}$).

Принципиально иной тип порограмм наблюдается для умеренно гидрофобных образцов (плотность прививки алкилсиланов $\sim 1,5\text{--}2,1$ группы/нм²), рис. 5.49, б. Отметим, что многие известные методики гидрофобизации с использованием кремнийорганических соединений (смесь хлоралкилсилан–пиридин в абсолютном органическом растворителе, трихлорсилан с последующей дополнительной силанизацией) дают именно такую степень гидрофобности поверхности. Для таких образцов при первом цикле вдавливания воды наблюдается четко выраженный барьер интрузии ($p_{\text{интр}}$), при котором происходит заполнение пор водой. При снижении давления экструзия воды не наблюдается ($p_{\text{экстр}} = 0$), и система не возвращается в исходное состояние, т.е. порограмма становится разомкнутой. Соотношение для контактных углов: $\theta_{\text{нат}}^I > 90^\circ > \theta_{\text{отт}}^I$ и $\theta_{\text{нат}}^{\text{II}} < 90^\circ$. Можно заключить, что в результате принудительной интрузии воды в поровое пространство происходит лиофилизация системы. Конечная точка на кривой вдавливания на оси объема соответствует носителю с порами, заполненными водой. Если удалить эту воду, например путем высушивания, то наблюдаемые различия между первым и последующими циклами интрузии воспроизводятся. Это говорит о том, что лиофилизация носит обратимый характер и не связана с гидролизом или отрывом привитых молекул при смачивании.

Для гидрофильных образцов, например исходного кремнезема (см. рис. 5.49, в), барьера интрузии не наблюдается ($\theta_{\text{отт}} < \theta_{\text{нат}} < 90^\circ$). «Горизонтальный» участок соответствует процессу заполнения пор водой, а «вертикальный» участок — упругому сжатию системы кремнезем–вода.

В качестве проверки выполнимости уравнений (5.15) и (5.16) для процесса вдавливания воды в гидрофобные поры можно рассмотреть зависимости давлений интрузии и экструзии от обратного радиуса пор [294]. Как видно из рис. 5.50, зависимости давлений интрузии и экструзии от обратного радиуса пор для однотипных привитых слоев

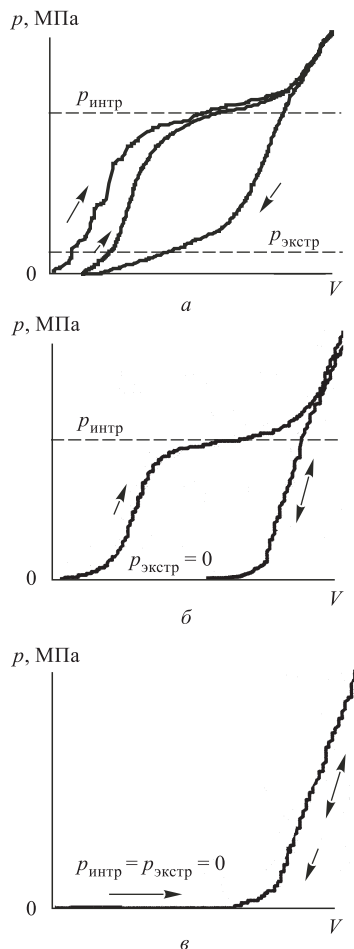


Рис. 5.49. Основные типы изотерм вдавливания воды в пористые кремнеземы: а — предельно гидрофобная поверхность; б — умеренно гидрофобная поверхность; в — гидрофильная поверхность [294]

имеют прямолинейный характер, что и предсказывается уравнением Лапласа. Наклон прямых определяется косинусом контактного угла смачивания. Чем больше контактный угол, тем круче соответствующая прямая. Прямолинейность данных зависимостей позволяет сделать следующий важный вывод: смачиваемость привитых слоев в порах не зависит от размера пор, $\cos \theta = \text{const}$ (в интервале 2,5–20 нм).

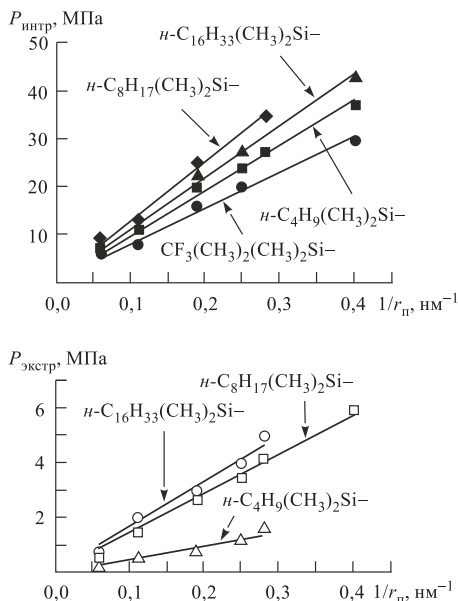


Рис. 5.50. Зависимость давлений интрузии (темные значки) и экструзии (светлые значки) от обратного радиуса пор кремнезёмов, модифицированных различными органосиланами [294]

даваемого явления, очевидно, требуются дополнительные исследования. Следует отметить, что наблюдаемое расхождение вряд ли связано с неточным определением радиуса пор кремнезема поскольку для углов оттекания имеет место удовлетворительное согласие между методами вдавливания, сидячей капли и капиллярного поднятия (см. табл. 5.18).

Как видно из рис. 5.51, контактные углы натекания и оттекания воды закономерно снижаются по мере уменьшения степени заполнения поверхности модификатором. При достижении степени заполнения определенного предела ($\sim 70\%$), когда угол оттекания воды принимает значения 90° и менее, «обратимое» смачивание (кривая вдавливания приведена на рис. 5.49, а) превращается в «необратимое» (кривая вдавливания, рис. 5.49, б).

Сравнение углов смачивания для привитых слоев силанов, содержащих различные концевые группы приведено в табл. 5.19. Для всех образцов кривые вдавливания имеют вид изображенных на рис. 5.49, б, т.е. образцы относятся к умеренно гидрофобным, несмотря на высокие плотности прививки полученных привитых слоев.

Вдавливание воды в поры позволяет в ряде случаев исследовать и гидролитическую стабильность гидрофобных покрытий в порах. Так, при вдавливании воды в кремнезем, модифицированный длинноцепочечными спиртами, происходит

Значения контактных углов, определенные из наклона прямых $p = p(1/r)$, для различных привитых слоев сведены в табл. 5.18. Для сравнения там приведены и значения контактных углов, определенные «классическими» методами сидячей капли и капиллярного поднятия для аналогичных привитых слоев, закрепленных на монокристаллическом кремнии и в кварцевых капиллярах соответственно.

Анализ приведенных данных по казывает, что значения углов натекания для привитых слоев в порах значительно выше углов, полученных для привитых слоев на плоской поверхности и в капиллярах. Приведенных данных, однако, явно недостаточно для объяснения столь больших углов натекания. Среди наиболее вероятной причины можно указать динамические эффекты при вдавливании жидкости в пору, однако для полного объяснения наблю-

Таблица 5.18

Контактные углы смачивания для привитых слоев алкилсиланов, определенные методом вдавливания воды (для пористых кремнезёмов) и классическими методами (для подложек правильной геометрии)

Привитая группа	$\theta_{\text{нат}}/\theta_{\text{отт}}$ (град)		
	Вдавливание воды [294]	Сидячая капля [15]	Капиллярное поднятие [249]
	Силикагель	Кремниевая пластина	Кварцевый капилляр
—Si(CH ₃) ₃	125/91	108/96	112/86
—Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ CF ₃	121/91	105/90	109/85
—Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉	126/91	106/95	113/93
—Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	135/93	106/100	111/95
—Si(CH ₃) ₂ C ₁₆ H ₃₃	135/92	108/99	109/87
—Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ — <i>n</i> -C ₆ F ₁₃	138/96	116/97	105/91
—Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ — <i>трет</i> -C ₆ F ₁₃	140/97	125/100	113/95

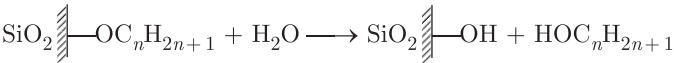
Таблица 5.19

Контактные углы смачивания* для умеренно гидрофобных привитых слоев по данным вдавливания воды [294]

Привитая группа	$\theta_{\text{нат}}, ^\circ$	Привитая группа	$\theta_{\text{нат}}, ^\circ$
—Si[(CH ₂) ₂ CF ₃] ₃	94	—Si(CH ₃) ₂ Ph	112
≡Si(CH ₂) ₃ NH ₂	98	—Si[C ₆ H ₁₃] ₃	119
—SiPh ₂ C ₂ H ₅	100	≡SiC ₈ H ₁₇	125
≡Si(CH ₂) ₃ Br	105	≡SiC ₁₈ H ₃₇	133
≡SiPh	108		

*Углы оттекания для всех перечисленных привитых слоев меньше 90°, так как не наблюдается самопроизвольной экструзии воды из пор при сбросе давления (порограммы типа «б» на рис. 5.49).

постепенное разрушение привитого слоя и необратимая гидрофилизация поверхности:



Для таких образцов давление интрузии воды при втором цикле интрузия — экструзия заметно меньше давления первой интрузии, для третьего цикла меньше, чем для второго и т. д. до полного гидролиза привитого слоя. На кривых вдавливания можно также проследить увеличение объема пор, заполняемых водой во второй и последующих операциях интрузий (рис. 5.52).

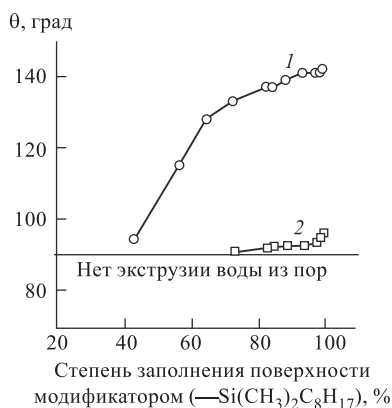


Рис. 5.51. Зависимость эффективных углов натекания (1) и оттекания (2) для кремнезема с различной степенью модифицирования поверхности октилдиметилхлорсиланом [294]

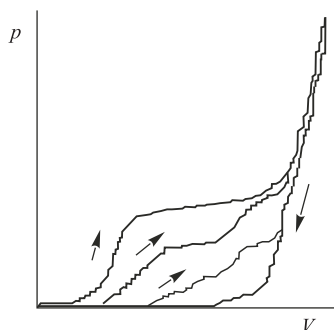


Рис. 5.52. Уменьшение давления интрузии при каждом последующем нагружении до полной гидрофиллизации поверхности [292]

Таблица 5.20

Основные типы смачивания водой химически модифицированных гидрофобизованных пористых кремнезёмов [294]

Модифицирующие агенты	Соотношение между углами натекания и оттекания воды	Характеристики кривых вдавливания воды
Длинноцепочечные ($n \geq 4$) алкил- и фторалкилдиметилсиланы, заполнение поверхности, близкое к предельному (80 % и более)	$\theta_{\text{нат}}^{\text{I}} = \theta_{\text{нат}}^{\text{II}} = \dots > \theta_{\text{отт}}^{\text{I}} = \theta_{\text{отт}}^{\text{II}} = \dots > 90^\circ$	Четко выраженная интрузия при повышенном давлении. При уменьшении давления наблюдается самопроизвольная экструзия
Фенилсиланы, алкилтрихлорсиланы* с (без) дополнительной силанизацией, длинноцепочечные спирты	$\theta_{\text{нат}}^{\text{I}} > 90^\circ \geq \theta_{\text{отт}}^{\text{I}}$ $\theta_{\text{нат}}^{\text{II}} < 90^\circ$	Четко выраженный барьер интрузии при повышенном давлении. Самопроизвольная экструзия отсутствует
Все модифицирующие агенты при низких степенях заполнения поверхности (30–50 % и менее), немодифицированный кремнезём	$\theta_{\text{нат}} < 90^\circ$	Барьер интрузии не выражен или происходит при незначительных избыточных давлениях. Самопроизвольная экструзия отсутствует

*В условиях монослойного модифицирования поверхности.

Основные типы смачивания гидрофобных привитых слоев в порах суммированы в табл. 5.20. Анализ приведенных данных показывает, что достигнуть предельной

гидрофобности поверхности в порах удастся только при использовании ковалентно-привитых слоев алкилдиметилсиланов или фторалкилдиметилсиланов.

5.9. Дизайн привитых слоев

5.9.1. Литография и микроконтактная печать. Значительный теоретический и практический интерес представляет задача *управления надмолекулярной организацией* или *дизайна* привитого слоя. Дизайн — слово английского происхождения (design), имеющее одним из своих значений «направленное конструирование с целью придания объекту требуемых свойств». В контексте данного раздела этот термин будет употребляться в смысле направленного получения поверхностных структур с определенной пространственной организацией, т. е. «рисунков», состоящих из молекул, закрепленных на поверхности твердого тела. Поверхности со сложной пространственной организацией привитых слоев необходимы для фундаментальных исследований в области молекулярных механизмов межфазных взаимодействий (адсорбция, смачивание, адгезия, трение), молекулярного распознавания, катализа и др. С практической точки зрения поверхности со сложной топологией перспективны в микроэлектронике, микромеханике, для разработки оптико-электронных материалов, сенсоров, биочипов и др.

Методы получения надмолекулярных поверхностных структур условно можно разделить на «физические» и «химические». К «физическим» методам относятся методы, использующие то или иное физическое воздействие на поверхность и привитый слой. Сюда относятся разнообразные «литографии», например воздействие на привитый слой светом (фотолитография), рентгеновскими лучами, пучком электронов (электронно-лучевая литография или электронопись) и др. Воздействие также может быть механическим, например, щупом атомно-силового микроскопа, при контакте с микроштампом и др.

К «химическим» методам конструирования поверхности относятся методы «молекулярных отпечатков», фазового расслоения в смешанных монослоях, модифицирование со стерическим контролем и др. Более подробно перечисленные методы будут рассмотрены ниже. Коротко укажем, что физические методы наиболее хорошо подходят для создания «рисунков» на поверхностях с геометрией, близкой к идеальной (плоскость, шар). Минимальный размер элементов «рисунка» зависит от длины волны излучения или от характеристического размера «контакта» и находится в пределах от нескольких нанометров (электронопись и воздействие сканирующими микроскопами) до ~ 200 нм (фотолитография). Химические методы, например в случае метода «молекулярных отпечатков», в принципе позволяют конструировать фрагменты привитого слоя с молекулярной точностью. Однако они пока не в состоянии конкурировать с физическими методами при получении периодических организованных структур сколь-нибудь значительной протяженности. Химические методы являются единственно возможными средствами дизайна привитого слоя в порах или на геометрически неоднородных поверхностях.

Литография привитых слоев. В методе *фотолитографии* воздействие на привитый слой осуществляется жестким УФ-излучением через маску (рис. 5.53). Привитые молекулы, попавшие в область действия света, либо селективно превращаются (окисляются), либо разрушаются, открывая исходную поверхность [296]. Например, после облучения УФ-светом (193 нм) большой мощности монослоев N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана на кремнии происходило полное

разрушение органической части привитого слоя. «Прожженные» места впоследствии можно модифицировать другим кремнийорганическим реагентом, надстраивая привитый слой в направлении, перпендикулярном поверхности [296, 297].

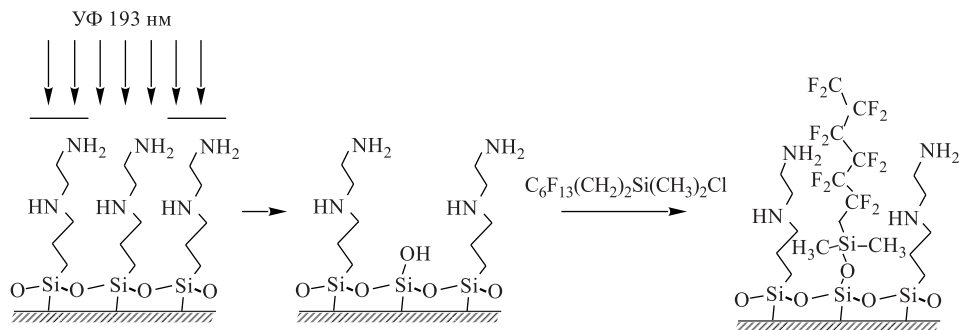


Рис. 5.53. Принцип УФ-литографии аминокфункционального привитого слоя

Таким образом были получены «полосатые» поверхности с чередующимися участками аминогрупп (гидрофильные) и перфторалкильных групп (гидрофобные), которые обладали необычными характеристиками смачивания. Путем подбора ширины гидрофильных и гидрофобных полос можно получать поверхности с поверхностной энергией, плавно изменяющейся в широких пределах.

Другая перспективная система — монослой 3-меркаптопропилтриметоксисилана. После УФ-облучения малой мощности (193 нм) меркаптогруппы «мягко» окислялись в сульфогруппы. На необлученных участках (SH) с помощью «сшивающих агентов» можно закреплять белки и использовать для получения биосенсоров [296]. При этом важно, что участки, обработанные светом (SO_3H), высокогидрофильны и характеризуются низкой неспецифической адсорбцией биополимеров, что положительно сказывается на селективности биосенсора. Метод фотолитографии использовался также для получения металлических микроструктур на поверхности, управления ростом клеток и др. [296–298]. Регулярные поверхностные структуры (линии, прямоугольники, треугольники) с периодичностью 532 нм получены при помощи фотолитографии (193 нм) для монослоев алкилтиолов на золоте [299–302].

Метод фотолитографии используется для получения поверхностей с пространственно разделенными биомолекулами (биочипы), которые используются для изучения взаимодействий белок — ДНК, поиска новых лекарств и др. [299, 300]. На рис. 5.54 приведена схема иммобилизации молекул ДНК на поверхности золота по определенному шаблону.

Процесс состоит из семи стадий [302]:

1. Получение монослоя аминогрупп путем иммобилизации 11-меркаптоундециламина (11-МУА) с золотом.
2. Гидрофобное модифицирование закрепленных аминогрупп по реакции с N-гидроксисукцинимидным эфиром 9-флуоренилметоксикарбонила (N-ГСИ-ФМК).

3. Облучение УФ-светом через маску приводит к удалению N-ГСИ-ФМК-11-МУА с поверхности золота в местах контакта монослоя со светом. В результате получается гидрофобный монослой с «квадратиками» исходного золота.
4. Повторная обработка 11-МУА приводит к модифицированию доступного золота монослоем аминокрупп.
5. Одноцепные фрагменты ДНК, содержащие тиольные группы, прививают к аминокруппам при помощи сшивающих агентов.
6. Обработкой основанием «снимают» гидрофобную защиту (N-ГСИ-ФМК). При этом связи, удерживающие молекулы ДНК, не затрагиваются.
7. Поверхность «закрывают» гидрофильными группами (ПЭГ) для минимизации неспецифической сорбции белков на полученной поверхности.

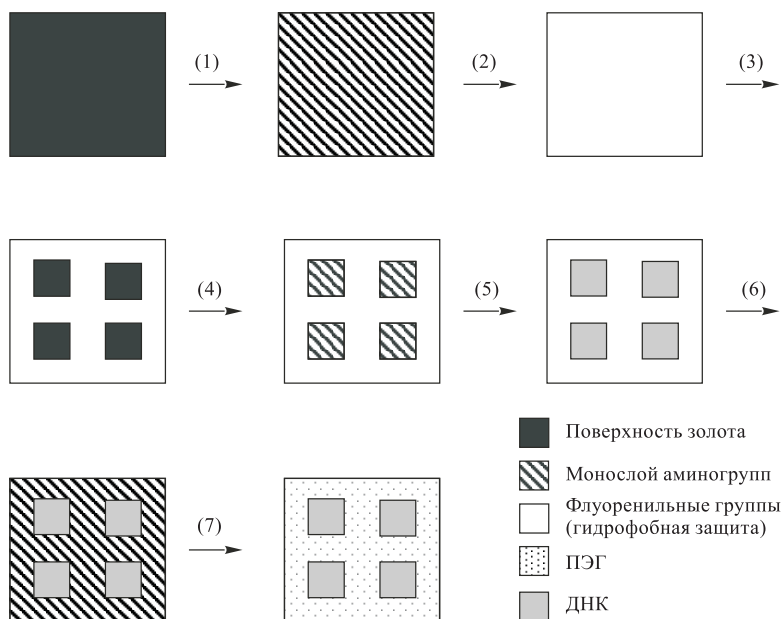


Рис. 5.54. «Конструирование» поверхности биочипа путем сочетания химического модифицирования и фотолитографии. Результат – квадратики привитой ДНК на «фоне» полиэтиленгликоля. Уравнения химических реакций (1)–(7) и структуры использованных реагентов приведены на рис. 5.55

Полученная поверхность содержит «квадратики» ДНК на гидрофильном «фоне» ПЭГ. Схемы поверхностных реакций (1)–(7) приведены на рис. 5.55.

В методе *электронно-лучевой литографии* воздействие на привитый слой осуществляется пучком сфокусированных электронов [303]. В качестве резистов наиболее часто используются монослои силанов на кремнии или органотиолов на золоте. В работе [304] исследовали взаимодействие аминокфункциональных кремнийорганических монослоев с лучами электронов низкой и средней энергии (< 5 кэВ). Путем облучения через маску были получены точки размером 80 нм. Как было показано, с

увеличением энергии облучения происходит «размывание» рисунка. При облучении монослоя ОТС с последующим травлением кремниевой подложки были получены борозды шириной 30 нм [305]. В работе [306] путем облучения монослоя ОТС пучком электронов в электронном микроскопе были получены точки с размером 5–6 нм,

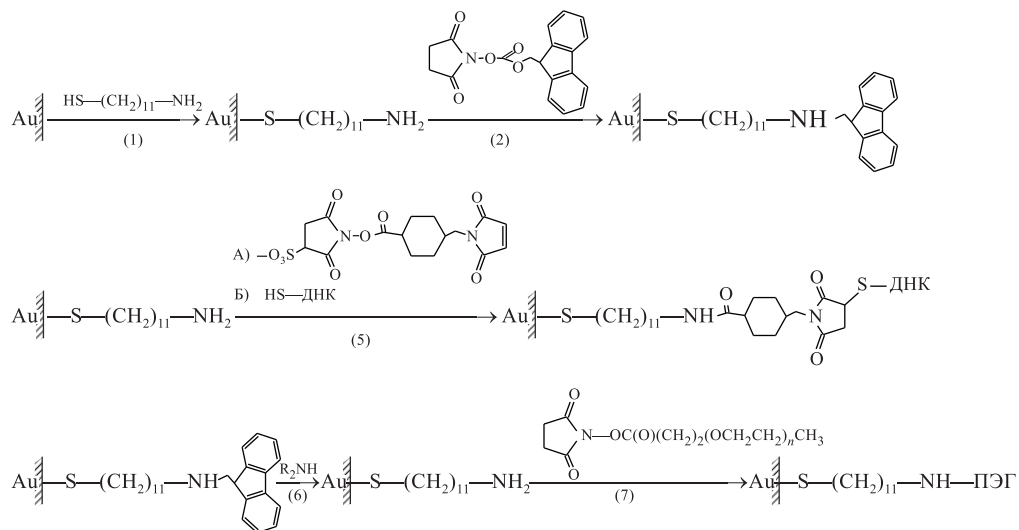


Рис. 5.55. Схема химического модифицирования поверхности для закрепления ДНК на поверхности биочипа

что на сегодняшний день является лучшим достигнутым разрешением для метода лучевой литографии. Отмечалось, что горизонтальное разрешение наблюдаемых структур определяется не диаметром пучка, а связано либо с разрешающими возможностями метода атомно-силовой микроскопии, которым анализируют полученные картины, либо с «расплыванием» структур из-за вторичных процессов [306]. Интересным методом является проведение реакций в привитом слое при облучении. В работе [307] авторы наблюдали восстановление закрепленных нитрогрупп (4-нитро-1,1-бифенил-4-тиол на золоте) в аминогруппы при облучении электронами. Путем чередования облучения через маску и химического модифицирования получающихся аминогрупп были синтезированы разнообразные поверхностные структуры с разрешением < 20 нм [307]. В работе [308] для получения поверхностных структур использовалась реакция окисления привитых алкильных групп (в спирты и альдегиды) при облучении синхротронными рентгеновскими лучами (0,814 нм) в присутствии кислорода.

Широкие возможности для нанолитографии привитых слоев открываются при использовании *щупов атомно-силового* или *сканирующего туннельного микроскопов*. В работах [309, 310] описаны различные способы получения наноструктур с разрешением в несколько нанометров для алкилтиолов на золоте. Два способа, «наносрезание» (nanoshaving) и «нанопришивка» (nanografting), основаны на «силовом» воздействии на привитый слой при помощи щупа атомно-силового микроскопа.

Также описаны методы, основанные на взаимодействии электронов, туннелирующих с острия сканирующего туннельного микроскопа и инициирующих диффузию или десорбцию привитых молекул. Как сообщают авторы, достижение «четкости» структур ~ 2 нм является рутинной задачей. Полученные наноструктуры перспективны для разработки наноэлектронных устройств и исследования реакций в ограниченном пространстве [309, 310]. В работе [311] проведено сравнительное исследование модифицирования привитых монослоев алкилтиолов на золоте и алкилсиланов на кремнии сфокусированным электронным пучком (энергия 1–50 кэВ) и током туннелирующих электронов с острия сканирующего туннельного микроскопа (СТМ, энергия 10 эВ). Радиус воздействия (модифицирования) составил около 15 нм для СТМ и около 25 нм для пучков. Несмотря на большие возможности конструирования поверхности при помощи сканирующих микроскопов, отметим, что модифицирование сколь-нибудь значительной площади поверхности — задача, требующая огромного количества времени.

Микроконтактная печать (μCP). Альтернативным литографии является разработанный в середине 90-х годов метод микроконтактной печати [312–314]. Идея метода понятна из рис. 5.56. Штамп, сделанный из подходящего эластомерного материала (наиболее широко применяется слабосшитый полидиметилсилоксан — силикон) с уже сформированным «рисунком», смачивают раствором модифицирующего агента, например октадецилтрихлорсилана в гексадекане. На следующем этапе штамп приводится в контакт с субстратом так, что в местах контакта модификатор переносится на субстрат и модифицирует поверхность. Благодаря эффекту автофобности*, область модифицирования ограничена контактом штампа с субстратом, и «размывания» рисунка не наблюдается. Принципиальным отличием данного метода от методов классической печати является то, что перенесенный на поверхность рисунок имеет толщину одной молекулы (~ 1 –3 нм). Полученные поверхностные структуры могут служить шаблонами для последующего травления, электроосаждения, напыления и др.

С алкилтрихлорсилановыми «чернилами» метод использовался для «печати» на поверхности оксида кремния, титана, стекла, сапфира и других оксидных материалов [315–317]. С «чернилами» из алкилтиолов возможно перенесение рисунков на поверхности золота, серебра, халькогенидов металлов и др. Силиконовые штампы можно использовать многократно (> 50 раз); они не портятся в течение долгого времени. Путем прокатывания по поверхности цилиндрического силиконового ролика с выступами, предварительно смоченного раствором модификатора, можно получать периодические структуры с разрешением 300 нм на значительной площади (50 см^2) [318].

Несмотря на свою новизну, метод микроконтактной печати уже активно применяется в микроэлектронике, сенсорной технологии для создания микромеханических и микрооптических устройств. Горизонтальное разрешение переносимых «рисунков» достигает 30 нм, что значительно превосходит разрешение фотолитографии [314]. К другим достоинствам метода микроконтактной печати следует

* Автофобностью называют отсутствие растекания жидкости по своему собственному монослою, а соответствующие жидкости — автофобными. Автофобными являются как чистые жидкости алкилсиланов, так и их растворы. Причиной автофобности является образование адсорбированного и/или привитого монослоя с низкой поверхностной энергией [51, 319].

относительно низкую стоимость и простоту, возможность варьирования «химии» переносимого монослоя, а также возможность «печати» не только на планарных, но и на искривленных поверхностях с радиусом кривизны до 25 мкм [320]. Сообщалось

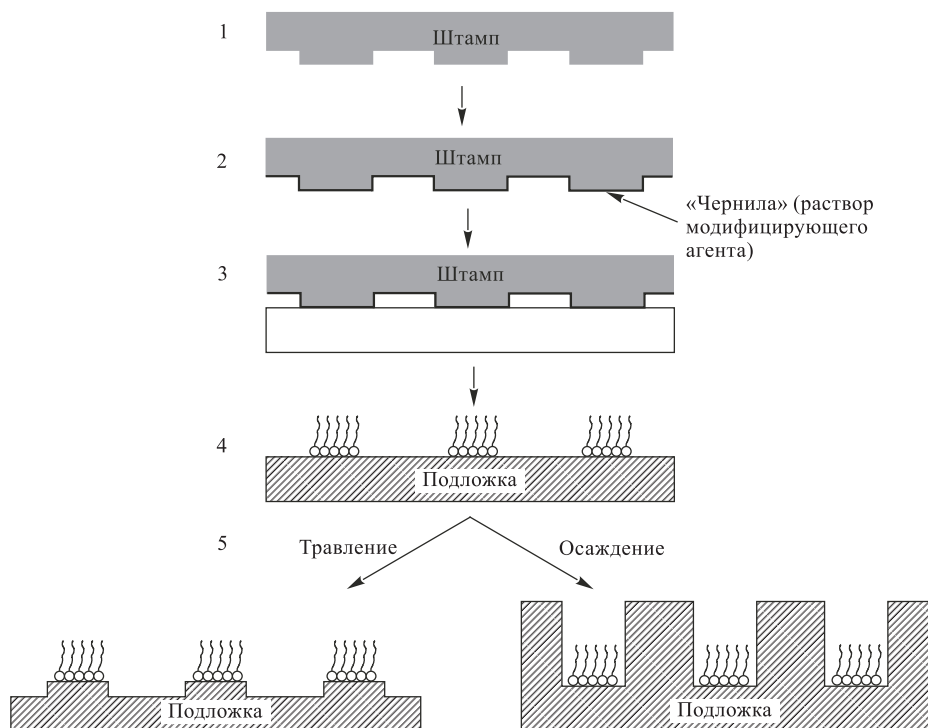


Рис. 5.56. Принцип метода микроконтактной печати (1–4) и его сочетание с методами травления и осаждения (5)

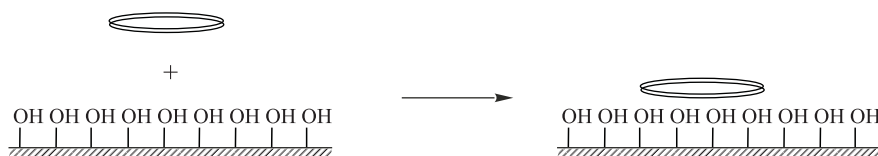
об использовании метода микроконтактной печати для создания трехмерных микроструктур со сложной топологией (узлы, цепи, трилистник, лента Мебиуса и др.) [321].

5.9.2. Метод «молекулярных отпечатков». Первые работы по исследованию свойств минеральных носителей, в частности силикагелей, полученных с помощью метода молекулярных (матричных) отпечатков, были проведены в 1930–50-х годах [322, 323]. Было показано, что присутствие специально введенного на стадии синтеза вещества-формователя (шаблона) влияет на размер пор и адсорбционные характеристики силикагелей [322–325], активность и селективность катализаторов [326, 327]. В последние годы интерес исследователей в основном направлен на получение новых носителей [328–332], стереоспецифических адсорбентов и катализаторов, сформированных в присутствии одного из оптических изомеров [333–343].

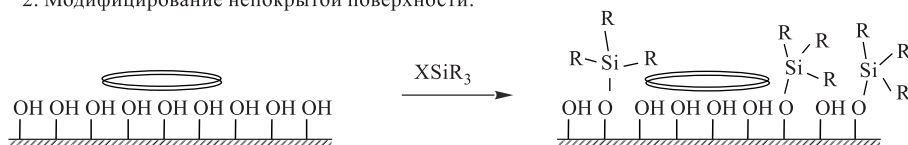
Идея использовать «молекулярные отпечатки» для получения ковалентно-привитых монослойных структур была предложена А. Ю. Фадеевым в 1986 г. Химическое модифицирование поверхности «закрепляет» отпечаток, что повышает

его стабильность и позволяет осуществлять его дальнейшее модифицирование. Как видно из рис. 5.57, на первом этапе на поверхности адсорбируются молекулы-шаблоны. Далее проводится химическое модифицирование «свободной» поверхности и после тщательного удаления избытка модификатора производится десорбция

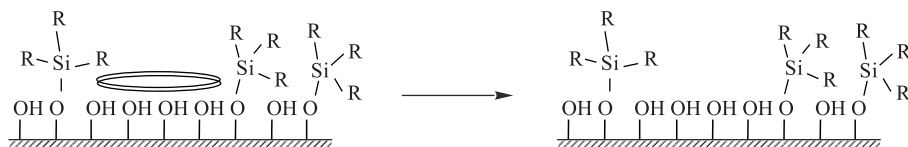
1. Адсорбция шаблона:



2. Модифицирование непокрытой поверхности:



3. Десорбция шаблона:



4. Модифицирование «отпечатков»:

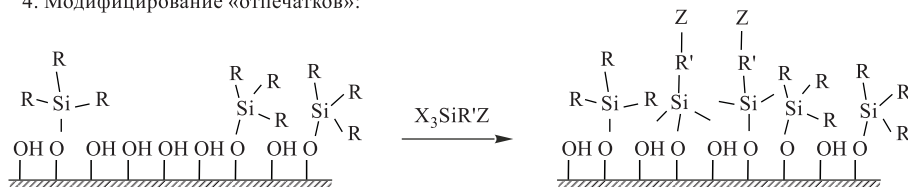


Рис. 5.57. Получение «молекулярных отпечатков» в привитом слое

шаблона. Таким образом возможно получение «отпечатков» в привитом слое, которые в дальнейшем можно модифицировать, используя стандартные методы химии поверхности. Представляется, что «отпечатанные» поверхности перспективны для исследования механизмов молекулярного распознавания, получения высокоизбирательных адсорбентов и катализаторов.

Как следует из описания, метод предъявляет достаточно жесткие требования к шаблону и процессу модифицирования. Действительно, для получения «четких» отпечатков шаблон должен адсорбироваться на поверхности однозначно и достаточно сильно, чтобы не смываться в процессе модифицирования. В то же время адсорбция шаблона должна быть обратимой для удаления его с поверхности после

проведения химического модифицирования. В работе [344] в качестве шаблонов были исследованы различные производные фталоцианинов металлов (рис. 5.58). Фталоцианины достаточно прочно (но обратимо) адсорбируются на кремнеземе,

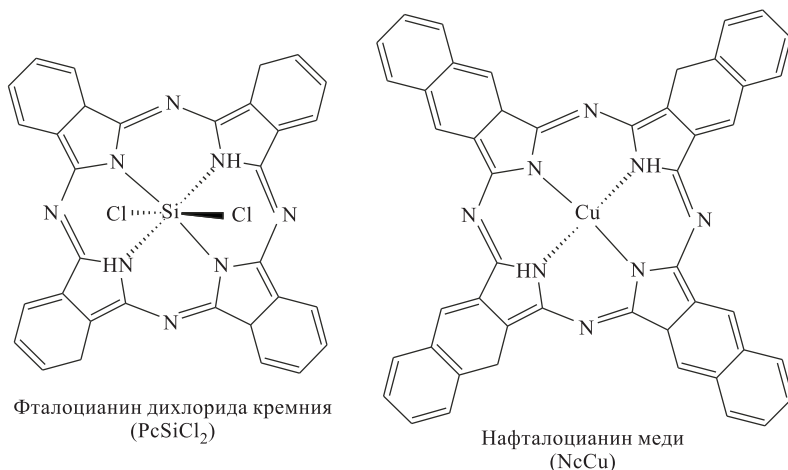


Рис. 5.58. Фталоцианины металлов — шаблоны для модифицирования поверхности по методу матричных отпечатков

Таблица 5.21

Условия модифицирования поверхности в присутствии адсорбированных в толуоле (10^{-6} М) молекул-шаблонов [345]

Исходная поверхность	Молекула-шаблон	Содержание адсорбированного шаблона, мкмоль/м ²	Условия модифицирования поверхности с адсорбированным шаблоном	Условия удаления шаблона с поверхности	«Результирующая» поверхность
Силохром-120	NcCu	0,0017	Триметилхлорсилан в газовой фазе при 60 °С	Обработка смесью хлорангидрида триметилуксусной кислоты с морфолином в гексане	«Островки» исходного кремнезема на «фоне» монослоя триметилсилана
Аминопропил Силохром-120	PcSiCl ₂	0,0057	Этилакрилат в изопропиловом спирте, 60 °С	Экстракция толуолом с добавлением уксусной кислоты в аппарате Сокслета	«Островки» аминопропильных групп на «фоне» этилакриламида

имеют большую посадочную площадку, доступны с различными заместителями, как у центрального атома металла, так и в порфириновом кольце. Они являются также отличными хромофорами, что облегчает их детектирование в растворе и в адсорбированном состоянии. В работе [344] в качестве шаблонов исследовали нафталицианин меди (NcCu) на кремнеземе и фталоцианин дихлорида кремния (PcSiCl_2) на кремнеземе, модифицированном аминопропилтриэтоксисилоаном. Экспериментальные детали синтеза приведены в табл. 5.21. Контроль полноты адсорбции и десорбции фталоцианинов определяли спектрофотометрически. Для доказательства образования «островков» в привитом слое после удаления адсорбированных шаблонов использовали спиновые метки (нитроксильные радикалы) и метод ЭПР.

«Молекулярные мозаики». В ряде случаев возможно получать привитые слои с «нетривиальным» расположением привитых молекул, используя стерические эффекты при заполнении поверхности. Метод с применением объемных «защитных групп» описан в работе [346]. Принцип метода понятен из рис. 5.59. На первой

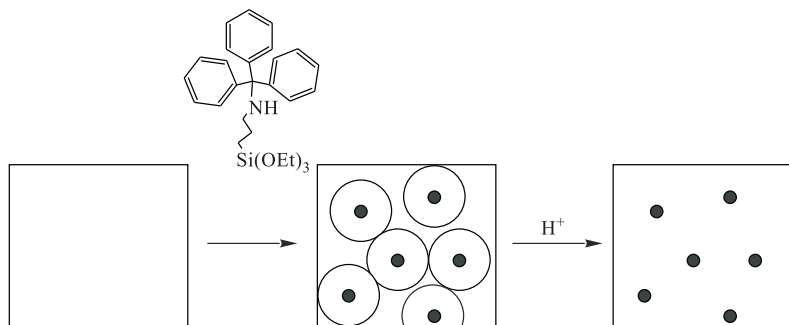


Рис. 5.59. Схема получения поверхности с «сетчатым» распределением привитых молекул

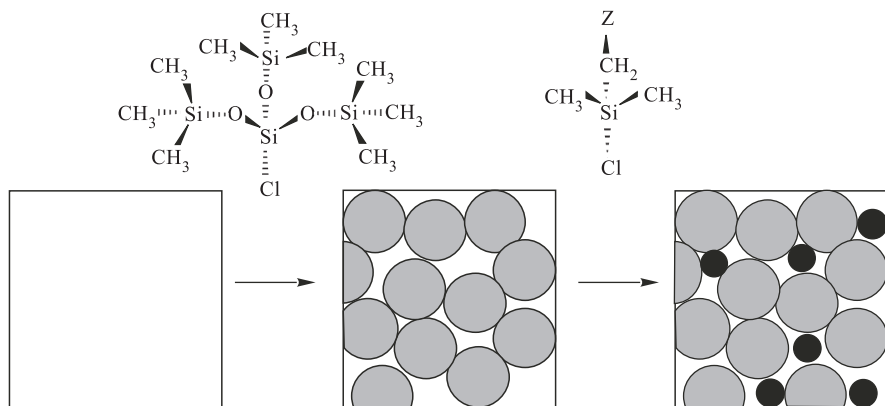


Рис. 5.60. Получение «пористых» монослоев и их дальнейшее модифицирование

стадии поверхность обрабатывают N-(триметил)аминопропилтриэтоксисилоаном. Объемные триметильные группы не позволяют молекулам закрепляться на поверхности ближе определенного расстояния друг от друга, которое в первом приближении

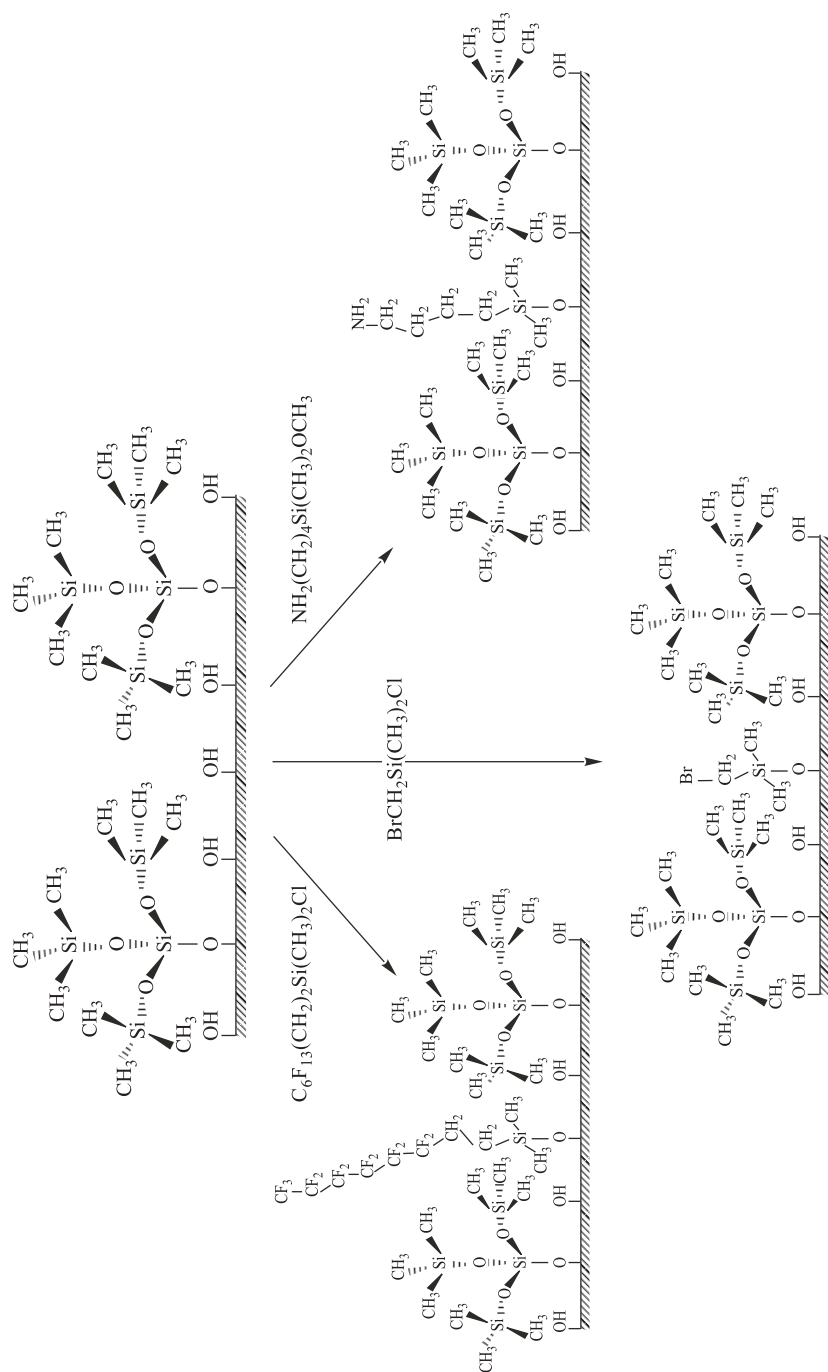


Рис. 5.61. Получение «равномерно-смешанных» поверхностей путем реакции диметилсиланов с монослоем трис-(триметилсилокси)-хлорсилана [268]

равно эффективному диаметру тритильной группы ($\sim 1,1$ нм). После завершения реакции тритильная защита снимается путем кислотной обработки. В результате, как было показано методом «ионных проб», привитые аминопропильные группы отделены друг от друга на 1,1–1,3 нм. Это расстояние примерно на 50 % превышает среднее расстояние между аминогруппами в монослое, полученном из аминопропилтриэтоксисилана. Авторы называют полученное расположение привитых аминогрупп «сетчатым».

Метод получения однородных бифункциональных поверхностей, основанный на «исключении по размеру», был описан в работе [268]. На первой стадии поверхность обрабатывают трис-(триметилсилокси)хлорсиланом. В силу очевидных пространственных причин даже плотнейший монослой трис-ТМС содержит пустоты или «двумерные поры» (рис. 5.60).

Оценка размера этих пор методом смачивания (см. разд. 5.7) дает $0,5 \text{ нм}^2$, что вполне достаточно для проникновения модификаторов меньшего размера, например с диметилсилильной якорной группой (посадочная площадка $\sim 0,35 \text{ нм}^2$). Отметим, что только одна молекула силана — гостя может разместиться в такой поре, гарантируя равномерное распределение функциональных групп по поверхности. Путем обработки монослоев трис-ТМС различными диметилхлорсиланами были получены смеси трис-ТМС с фторалкилами, аминогруппами и бромалкильными группами (рис. 5.61). Методом XPS было показано, что 90 % поверхности в таких монослоях приходится на трис-ТМС и около 10 % на другой силан. Мозаичные поверхности на основе трис-ТМС обладают необычными адсорбционными свойствами [345] и являются удобными стартовыми объектами для дальнейшего поверхностного конструирования. В работе [347] авторы использовали монослои трис-ТМС в качестве подложки для выращивания «наностолбиков» кремнезема. Как предполагают авторы, рост кремнезема начинается на гидрофильных участках поверхности, т. е. в «пóрах» между молекулами трис-ТМС.

Монослой, содержащие привитые молекулы на определенном расстоянии друг от друга, можно получить при помощи комплексов силанов с конформационно-жесткими молекулами (рис. 5.62). Таким образом удалось получить сорбенты

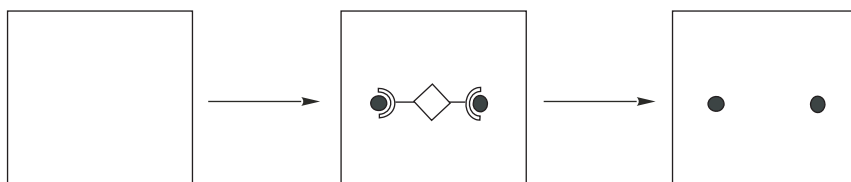


Рис. 5.62. Получение привитых слоев, содержащих молекулы на фиксированном расстоянии друг относительно друга

с высокой избирательностью, близкой к избирательности ферментов. В работе К. Мосбаха с соавт. разработан метод закрепления кремнийорганического производного фенолборной кислоты на кремнеземе с фиксированным расстоянием между группами [348]. При использовании в качестве комплексантов бис-НАД-I и бис-НАД-II были получены «двойки» боронатных групп, разделенных на расстояния 0,7 и 1,5 нм соответственно. В работе [349] описано получение «троек» аминогрупп

на кремнеземе при помощи тридентатного комплексона. При использовании подходящих комплексообразующих агентов вероятно образование и более сложных структур.

5.9.3. Дизайн гидрофобных и гидрофильных поверхностей. Гидрофобные и гидрофильные поверхности с высокой однородностью и хорошо определенной структурой представляют давний и фундаментальный интерес для изучения адсорбции, адгезии, смачивания, поверхностных сил, устойчивости коллоидных систем и др. С практической точки зрения гидрофильные поверхности важны для получения покрытий с низкой неспецифической адсорбцией белков и адгезией клеток для разработки бионезагрязняемых материалов. Гидрофобные поверхности традиционно применяются в качестве адсорбентов для хроматографии, для очистки воды и воздуха от органических примесей, в качестве защитных и водоотталкивающих покрытий и др. Представляется, что самым эффективным методом конструирования с молекулярной точностью различных гидрофильных и гидрофобных поверхностей является метод ковалентного закрепления органических молекул на носителе. Далее будут систематизированы накопленные в литературе результаты по получению монослоев с предельно гидрофильными и предельно гидрофобными свойствами и рассмотрены свойства смачивания таких поверхностей. Материал данного раздела является обобщением и развитием идей, изложенных в работах [1, 15, 193, 249, 293, 350–352].

Леофильность и леофобность характеризуют способность молекул, находящихся на поверхности, к межмолекулярному взаимодействию с жидкостью. Сильное взаимодействие с жидкостью соответствует леофильной поверхности; слабое взаимодействие — леофобной поверхности. В случае взаимодействия с водой (наиболее практически важным) говорят о гидрофильности и гидрофобности поверхности. Количественной мерой гидрофильности и гидрофобности может служить энергия взаимодействия воды с поверхностью твердого тела, которую в ряде случаев можно определить по теплоте адсорбции, смачивания и другими способами. Гидрофильность и гидрофобность поверхности можно также оценить по величине угла смачивания воды (θ). Для предельно гидрофильных поверхностей вода растекается по поверхности ($\theta \sim 0^\circ$). При полном отсутствии межмолекулярных взаимодействий воды с поверхностью угол смачивания воды составлял бы 156° [51]. Однако, поскольку интенсивность межмолекулярных дисперсионных взаимодействий на границе раздела фаз никогда не равна нулю, экспериментальные значения угла смачивания несколько ниже. Так, максимальный наблюдаемый угол смачивания воды на гладких поверхностях составляет $\theta \approx 120 \div 125^\circ$. Для шероховатых поверхностей возможны и более высокие значения угла (вплоть до 180°). Смачивание шероховатых поверхностей определяется, главным образом, не химией, а топографией поверхности.

Гидрофобные монослои. В качестве «строительного материала» для конструирования предельно гидрофобной (лиофобной) поверхности в распоряжении исследователя имеется достаточно ограниченный набор функциональных групп. В табл. 5.22 приведены значения критического поверхностного натяжения для поверхностей, содержащих различные функциональные группы.

Как видно из приведенных данных, наименьшие значения поверхностной энергии наблюдаются для поверхностей, содержащих фторалкильные группы CF_x , метильные группы CH_3 и диметилсилоксановые группы $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$. Указанные группы представляются наиболее перспективными для создания предельно гидрофобных (лиофобных) поверхностей. Отметим также, что конечная фобность

Таблица 5.22

Критическое поверхностное натяжение смачивания для поверхностей различного состава [51]

Поверхностная группа	γ_c , мДж/м ²	Поверхностная группа	γ_c , мДж/м ²
—CF ₃	6	—CH ₃	20
—CF ₂ H	15	—CH ₂	31
—CF ₂	18	—C ₆ H ₅	35
—[Si(CH ₃) ₂ O—]	20	—CH ₂ Cl	40

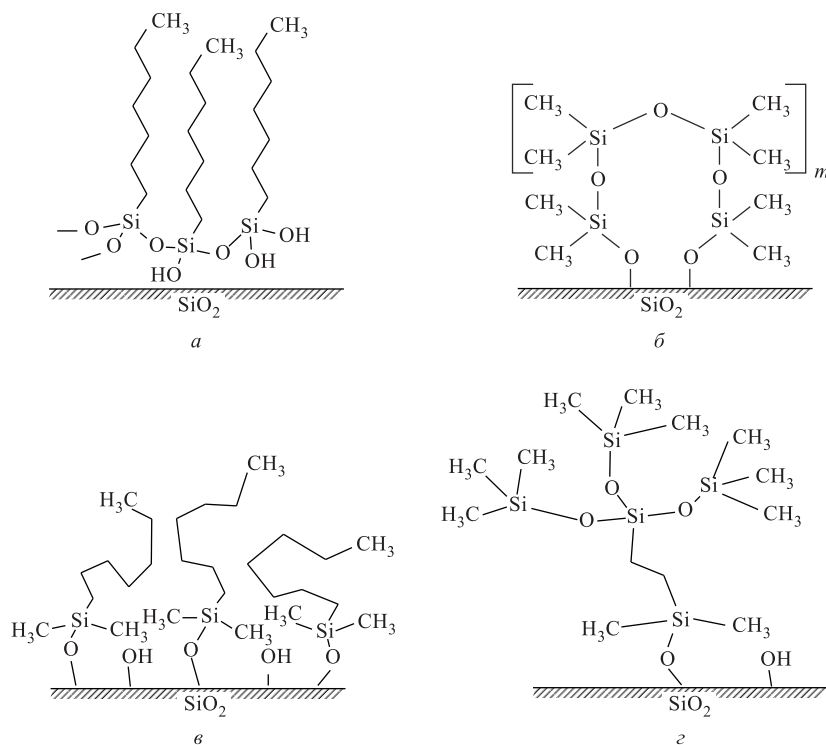


Рис. 5.63. Различные кремнийорганические лиофобные привитые слои

привитого слоя зависит не только от природы закрепленных молекул, но и от организации привитого слоя, плотности прививки, ориентации молекул на поверхности, их динамических свойств и др. Далее будут сформулированы общие требования для получения предельно гидрофобных и олеофобных монослоев и рассмотрены лиофобизирующие возможности привитых слоев различной архитектуры.

Как следует из табл. 5.22, присутствие доступных метиленовых, фенильных и других групп заметно увеличивает поверхностную энергию, т.е. делает поверхность более гидрофильной. Таким образом, для достижения предельной

фобности монослоя необходимо, чтобы привитые молекулы по возможности или не содержали указанных групп, или указанные группы были недоступны молекулам жидкости. Очевидно также, что плотность упаковки молекул на поверхности должна быть достаточно высокой, чтобы полностью экранировать гидрофильную подложку SiO_2 . Сочетание указанных требований достигается, например, в случае самособирающихся монослоев длинноцепочечных алкилтрихлорсиланов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SiCl}_3$ или перфторалкилтрихлорсиланов $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ на кремнезем. При плотной упаковке данных молекул получаются поверхности, состоящие из CH_3 - или CF_3 -групп соответственно (рис. 5.63, а), для которых наблюдаются наибольшие значения углов смачивания воды и гексадекана (табл. 5.23). Высоким лиофобизирующим действием обладают привитые слои, состоящие из коротких

Таблица 5.23

Сравнение смачиваемости кремнийорганических монослоев различной структуры

Модификатор и тип привитого слоя*	Группы на поверхности	Угол натекания, град		Гистерезис смачивания для воды, град
		H_2O	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF})_n\text{CF}_3$ ($n = 6 \div 10$) Самособирающийся монослой	$-\text{CF}_3$	118–125	70–75	$\sim 10\text{--}20$
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n = 12 \div 22$) Самособирающийся монослой	$-\text{CH}_3$	110–115	44–47	~ 10
$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ Ковалентно-привитый монослой	$-\text{CH}_3$	110–115	25–32	~ 20
$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n = 10 \div 22$) Ковалентно-привитый монослой	$-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$	104–108	< 10	~ 10
$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ Ковалентно-привитый монослой	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	104–108	38	$\sim 1\text{--}2$
$\text{Cl}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($n = 0 \div 10$) Олигомерный привитый слой	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$	105	36	$\sim 1\text{--}2$
$\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ($n \approx 200 \div 300$) Привитый полимер (15–20 кДа)	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$	110	< 10	$\sim 15\text{--}20$

*Материал подложки для всех образцов — окисленный монокристаллический $\text{Si}(100)$.

диметилсилоксановых олигомеров (рис. 5.63, б), получающиеся по реакции α, ω -дихлор-олигодиметилсилоксанов с кремнеземом. Монослои характеризуются достаточно большими углами смачивания для воды и гексадекана, однако закономерности смачивания таких монослоев не вполне понятны и заметно отличаются от таковых для силоксановых полимеров. Например, при иммобилизации на кремнезем высокомолекулярных полидиметилсилоксанов с реакционноспособными концевыми группами (SiCl или SiOH) высоколиофобные поверхности не получаются (см. табл. 5.23). Леофобизирующие возможности ковалентно-привитых слоев триалкилсиланов $\text{RSi}(\text{R}')_2\text{Cl}$ в целом ниже по сравнению с самособирающимися

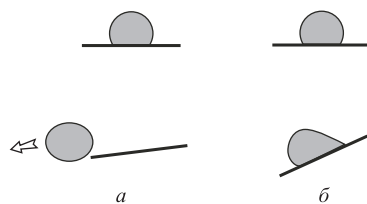
монослоями из-за более рыхлой упаковки молекул в привитом слое (рис. 5.63, в). В случае линейных алкилдиметилсиланов ($R = n$ -алкил, $R' =$ метил) на поверхности привитого слоя имеются доступные метиленовые группы, которые значительно снижают фобность данных монослоев. Данные монослои гидрофобны (плохо смачиваются водой), но олеофильны (хорошо смачиваются органическими жидкостями) (табл. 5.23). При использовании силанов, содержащих разветвленные заместители (*трет*-бутил, трис-триметилсилокси, и др., рис. 5.63, г), олеофобность привитых слоев значительно увеличивается (см. табл. 5.23).

Для широкого круга практических задач, например для получения несмачиваемых и незагрязняющихся поверхностей, важно не столько большое значение контактного угла, сколько малая величина гистерезиса смачивания. Так, для капли жидкости на наклонной плоскости минимальный угол скатывания определяется именно соотношением углов натекания и оттекания, т. е. гистерезисом смачивания. Сила, удерживающая каплю на поверхности, составляет

$$F \approx \gamma_{lv}(\cos \theta_{\text{нат}} - \cos \theta_{\text{отт}}) \text{ (рис. 5.64).}$$

Для гладкой поверхности гистерезис смачивания ($\Delta = \theta_{\text{нат}} - \theta_{\text{отт}}$) определяется гетерогенностью поверхности на молекулярном уровне, проникновением молекул

Рис. 5.64. Капля воды на Si/SiO₂ модифицированном: а — Cl[Si(CH₃)₂O]₂Si(CH₃)₂Cl; б — C₁₈H₃₇Si(CH₃)₂Cl. При малом гистерезисе смачивания капля быстро скатывается с поверхности уже при незначительном угле наклона. При большом гистерезисе смачивания капля дольше удерживается на поверхности и медленно скользит при достижении критического угла



жидкости в привитый слой, динамикой привитых молекул и т. п. [15, 267]. Интересно, что гистерезис смачивания не зависит от фильности – фобности поверхности. Известно много примеров поверхностей с большими значениями контактного

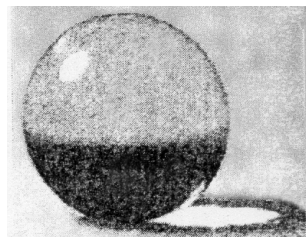


Рис. 5.65. На пористой гидрофобной поверхности капля воды имеет почти сферическую форму (угол смачивания ~ 170 – 180°)

угла натекания и одновременно с высоким гистерезисом смачивания. Таким образом, задача получения предельно лиофобной поверхности с максимальным углом смачивания несколько отличается от задачи получения поверхности с минимальным гистерезисом смачивания. Анализ табл. 5.23 показывает, что минимальным гистерезисом смачивания обладают привитые слои, содержащие диметил- и триметилсилоксановые группы. Структура привитых слоев показана на рис. 5.63, б и 5.63, г соответственно. Столь низкие значения гистерезиса (1 – 2°) свидетельствуют о том, что жидкость на таких поверхностях находится в состоянии, близком к термодинамическому равновесию, что говорит об исключительно высокой однородности подобных привитых слоев.

В последние годы в литературе появились сообщения [353–357] о получении поверхностей с контактными углами ~ 170 – 180° (рис. 5.65). Столь большие углы смачивания наблюдаются для гидрофобных шероховатых (пористых) поверхностей с характеристическим «размером фрагментов»

порядка 0,1–100 мкм. Для таких материалов взаимодействие воды с поверхностью чрезвычайно мало, поскольку вода, не проникая в гидрофобные поры, контактирует лишь с малой частью поверхности. Значение контактного угла на таких поверхностях можно оценить по уравнению Касси – Бакстера [238], которое для пористой поверхности имеет вид

$$\cos \theta = f_1(\cos \theta_1 + 1) - 1,$$

где f_1 — доля поверхности (с углом смачивания θ_1), контактирующая с жидкостью.

Расчет показывает, что, например, для получения поверхности с углом смачивания 173° только 1 % поверхности должен контактировать с жидкостью (остальные 99 % контакта приходятся на воздух) (табл. 5.24).

Таблица 5.24

Расчетные значения углов смачивания воды для гидрофобной пористой поверхности

Доля поверхности, контактирующая с водой (f_1), %	Угол смачивания θ , град	Доля поверхности, контактирующая с водой (f_1), %	Угол смачивания θ , град
100	110	5	165
50	132	1	173
25	147	0,1	178
10	159		

Для получения столь высокопористых поверхностей используют методы полимеризации [353, 354, 358], травления и абляции полимерных пленок в плазме [356, 359], ионного травления [360], гидрофобизации силанами пористого оксида алюминия [355], шероховатого стекла [361], литографически травленного кристалла кремния [357] и др. Капля жидкости, помещенная на такие поверхности, чрезвычайно неустойчива и скатывается при малейшем внешнем воздействии. В работе [352] было предложено называть такие поверхности ультратлиофобными.

Гидрофильные поверхности. Гидрофильные поверхности должны хорошо смачиваться водой, т.е. содержат полярные функциональные группы, интенсивно взаимодействующие с водой, например OH, O, SO₃H, COOH и др. Монослой с гидроксильными концевыми группами представляют особый интерес в связи с их применением для бионезагрязяемых поверхностей и адсорбентов для разделения биополимеров. Поскольку гидроксильные группы не совместимы с якорными кремнийорганическими группами, получение таких монослоев необходимо проводить в несколько этапов, используя методы сборки на поверхности. Наиболее распространенные методы включают окисление двойных связей, восстановление эфиров, гидролиз эпокси-циклов и др. [54, 102, 193, 362–364] (рис. 5.66).

Несмотря на успешное протекание реакций, приведенных на рис. 5.66 (согласно РФЭС, ИК и другим методам анализа), получающиеся гидроксильные монослой недостаточно хорошо смачиваются водой. Как отмечается многими авторами [80, 193, 261], «свежеприготовленные» поверхности характеризуются достаточно малыми углами смачивания воды (<10 – 15°), однако с течением времени монослой претерпевают самопроизвольный переход, сопровождающийся увеличением

контактных углов до $40\text{--}60^\circ$. Эти углы смачивания значительно выше значения, характерного для поверхности, состоящей из гидроксильных групп ($\sim 0^\circ$), что указывает на значительную долю гидрофобных групп, доступных для молекул воды.

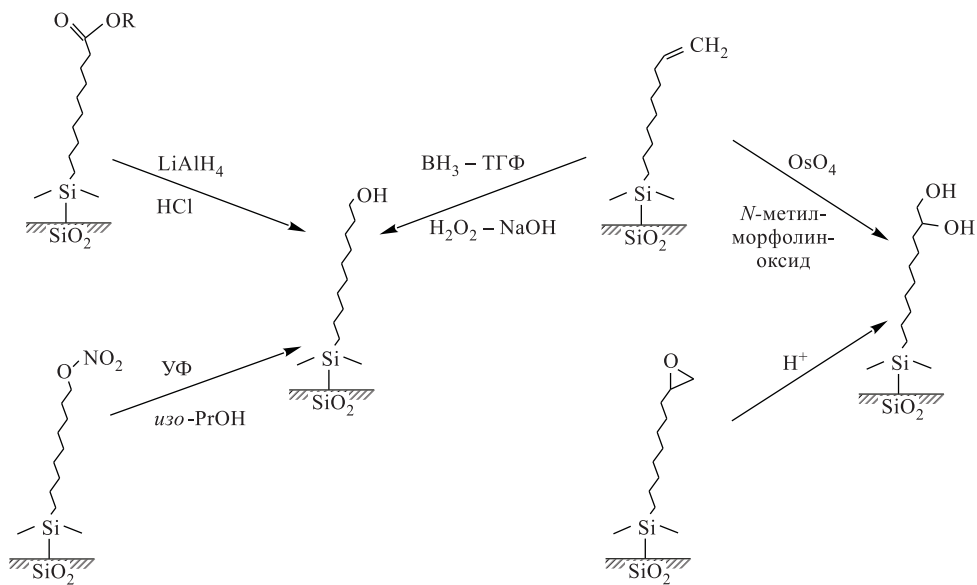


Рис. 5.66. Методы получения «гидроксильных» монослоев, закрепленных на кремнеземе

Рассматривая поверхность как смесь гидроксильных ($\theta_1 = 0^\circ$) и метиленовых ($\theta_2 = 100^\circ$) групп, по уравнению Израелашвили–Ги (см. разд. 5.7) получим, что угол смачивания воды 10° соответствует наличию на поверхности $\sim 98\%$ гидроксильных и $\sim 2\%$ метиленовых групп, тогда как угол смачивания 50° дает $\sim 60\%$ гидроксильных и $\sim 40\%$ метиленовых групп соответственно.

Подобная «гидрофобная перестройка» гидрофильной поверхности объясняется с термодинамической точки зрения минимизацией свободной межфазной поверхностной энергии. Процесс самопроизвольной гидрофобной перестройки хорошо изучен для поверхностей полимеров [365]. Для привитого слоя, контактирующего с воздухом, избыточная поверхностная энергия максимальна, когда все гидроксильные группы расположены «наружу». Таким образом, удаление гидроксильных групп с поверхности является самопроизвольным процессом и сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии системы. Уменьшение числа гидроксильных групп на поверхности возможно, например, за счет конформационной перестройки, приводящей к «сокрытию» полярных групп в углеводородном слое. Такая «перестройка» поверхности, вероятно, и объясняет наблюдаемую самопроизвольную гидрофобизацию гидрофильных монослоев (рис. 5.67). Тенденция поверхности к уменьшению избыточной свободной энергии (самопроизвольная гидрофобизация) может приводить к поверхностным реакциям, которые не имеют аналогов в гомогенной химии. Например [101], карбоксильные группы в монослое могут реагировать друг с другом с образованием ангидрида (в воде!), что приводит к снижению поверх-

ностной энергии. Данное обстоятельство сильно затрудняет получение устойчивых гидрофильных поверхностей и должно учитываться при синтезе гидрофильных монослоев.

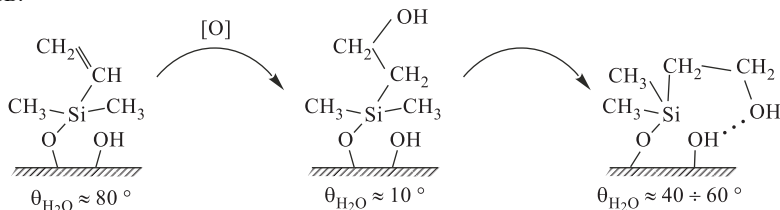


Рис. 5.67. Гидрофобная реконструкция гидроксильного привитого слоя происходит самопроизвольно и сопровождается значительным увеличением угла смачивания воды

Эффект самопроизвольной гидрофобизации можно существенно уменьшить за счет увеличения числа гидроксильных групп на одну привитую молекулу. В работе [193] были исследованы монослои, полученные окислением привитых поливинилсиланов тетраоксидом осмия (рис. 5.68). В результате окисления каждая винильная

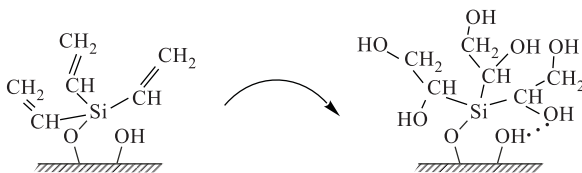


Рис. 5.68. При окислении привитого тривинилсилана получается высокогидрофильная поверхность, не подверженная гидрофобной перестройке [193]

группа дает диол, что в случае ди- и тривинилсилана приводит к монослоям, содержащим четыре и шесть гидроксильных групп на привитую молекулу. Полученные гидроксильные монослои характеризовались устойчиво малыми значениями контактных углов ($\sim 10\text{--}20^\circ$) и не были подвержены гидрофобной реконструкции.

Список литературы

1. Fadeev A. Y., McCarthy T. J. // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 7268.
2. Stöber W. // *Kolloid. Z.* 1956. B. 149. S. 39.
3. Hair M. L., Hertl W. J. // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. P. 2372.
4. Киселев А. В., Ковалева Н. В., Королев А. Я., Щербакова К. Д. // *ДАН СССР*. 1959. Т. 124. С. 617.
5. Бабкин И. Ю., Васильева В. С., Дрогалева И. В. и др. // Там же. 1959. Т. 129. С. 131.
6. Лыгин В. И., Киселев А. В. // *Коллоидн. ж.* 1961. Т. 23. С. 299.
7. Киселев А. В., Лыгин В. И. // *Усп. хим.* 1962. Т. 31. С. 351.
8. Boksanyi L., Liardon O., Kovats E. et al. // *Adv. Coll. Int. Sci.* 1976. V. 6. P. 95.
9. Szabo K., Ha N. L., Schneider P. et al. // *Helv. Chim. Acta.* 1984. V. 67. P. 2128.
10. Boushevski B., Jurasek A., Garaj J. et al. // *J. Liq. Chromatogr.* 1987. V. 10. P. 2325.
11. Duvault Y., Gagnaire A., Gardies F. et al. // *Thin Solid Films.* 1990. V. 185. P. 169.
12. Berendsen G. E., Pikaart K. A., de Galan L. // *J. Liq. Chromatogr.* 1980. V. 3. P. 1437.
13. Kinkel J. N., Unger K. K. // *J. Chromatogr.* 1984. V. 316. P. 193.
14. Roumeliotis P., Unger K. K. // *J. Chromatogr.* 1978. V. 149. P. 211.
15. Fadeev A. Y., McCarthy T. J. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 3759.
16. Грез С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1984. С. 71.
17. Berendsen G. E., de Gala L. // *J. Liq. Chromatogr.* 1978. V. 1. P. 403.
18. Sindorf D. W., Maciel G. E. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 5208.
19. Соболев В. А., Тертых В. А., Чуйко А. А. // *Ж. прикл. спектр.* 1970. Т. 13. С. 646.
20. Unger K. K., Becher N., Roumeliotis P. J. // *Chromatogr.* 1976. V. 125. P. 115.
21. Albert K., Bayer E. J. // *Ibid.* 1991. V. 544. P. 345.
22. Fadeev A. Y., Kazakevich Y. V. // *Ibid.* 2002. V. 18. P. 2665.
23. Акишинская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С. и др. // *ЖФХ.* 1962. Т. 36. С. 1121.
24. Воронков М. Г., Ласская Е. А., Пащенко А. А. // *Ж. прикл. хим.* 1965. Т. 38. С. 1483.
25. Чуйко А. А., Тертых В. А., Храмовский В. А. и др. // *Теор. эксп. хим.* 1966. Т. 2. С. 247.
26. Herzberg W. J., Marian J. E., Vermeulen T. J. // *J. Coll. Int. Sci.* 1970. V. 33. P. 164.
27. Trau M., Murray B. S., Grant K., Griezer F. // *Ibid.* 1992. V. 148. P. 182.
28. Ruhe J., Novotny V. J., Kanazava K. K. et al. // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 2383.
29. Kazakevich Y. V., Fadeev A. Y. // *Ibid.* 2002. V. 18. P. 3117.
30. Kessel C. R., Granick S. // *Ibid.* 1991. V. 7. P. 532.
31. Brzoska J. B., Ben Azouz I., Rondelez F. // *Ibid.* 1994. V. 10. P. 4367.
32. Allara D. L., Parikh A. N., Rondelez, F. // *Ibid.* 1995. V. 11. P. 2357.
33. Parikh A. N., Liedberg B., Atre S. V. et al. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 9996.
34. Ulman A. // *Chem. Rev.* 1996. V. 96. P. 1533.
35. Fatunmbi H. O., Bruch M. D., Wirth M. J. // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. P. 2048.
36. Fairbank R. W. P., Xiang Y., Wirth M. J. // *Ibid.* 1995. V. 67. P. 3879.
37. Fairbank R. W. P., Wirth M. J. // *J. Chromatogr.* 1999. V. 830. P. 285.
38. Brandriss S., Margel S. // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 1232.
39. Tiertykh V. A., Chuiko A. A., Mashchenko V. M., Pavlov V. V. // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 47. P. 158.
40. Le Grange J. D., Markham J. L., Kurkjian C. R. // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 1749.
41. Hair M. L., Tripp C. P. // *Coll. Surf. A: Physicoch. Eng. Asp.* 1995. V. 105. P. 95.
42. Tripp C. P., Hair M. L. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 5693.

43. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. — Киев: Наукова думка, 1991. 260 с.
44. Verzele M., Mussche P. // J. Chromatogr. 1983. V. 254. P. 117.
45. Phlueddemann E. P. Silane coupling agents. — N.Y.: Plenum, 1991.
46. Silanes, Silicones and Metal-Organics. A Survey of Properties and Chemistry / Ed. B. Arkles. — Gelest, Inc., 1998.
47. DiBenedetto A. T. // Mater. Sci. & Eng. 2001. A302. 74.
48. Bigelow W. C., Pickett D. L., Zisman W. A. // J. Coll. Int. Sci. 1946. V. 1. P. 513.
49. Baker H. R., Shafrin E. G., Zisman W. A. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 405.
50. Levine O., Zisman W. A. // Ibid. 1957. V. 61. P. 1069.
51. Zisman W. A. // Adv. Chem. Ser. ACS. 1964. V. 43. P. 1.
52. Sagiv J. // JACS. 1980. V. 102. P. 92.
53. Netzer L., Iscovits R., Sagiv J. // Thin Solid Films. 1983. V. 100. P. 67.
54. Netzer L., Sagiv J. // JACS. 1983. V. 105. P. 674.
55. Maoz R., Sagiv J. // J. Coll. Int. Sci. 1984. V. 100. P. 465.
56. Gun J., Iscovits R., Sagiv J. // Ibid. 1984. V. 101. P. 201.
57. Nuzzo R. G., Allara D. L. // JACS. 1983. V. 105. P. 4481.
58. Flink S., van Veggel F. C. J. M., Reinhoudt D. N. // Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 2000. V. 12. № 18. P. 1315.
59. Friggeri A., Flink S., Reinhoudt D. N. // Micro Total Anal. Syst. 2000. Proc. TAS Symp. 4th. / Ed. by A. van den Berg, W. Olthius, P. Bergveld. — 2000. P. 53. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Neth.
60. Everhart D. S. // Chemtech. 1999. V. 29. № 4. P. 30.
61. Liedberg B., Cooper J. M. // Immobilized Biomol. Anal. / Ed. by T. Cass, F. S. Ligler. — Oxford: Oxford University Press, 1998. P. 55.
62. Fendler J. H. // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 10. P. 3196.
63. Tsukruk V. V. // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 2. P. 95.
64. Mizutani W. J. // Appl. Phys. Part 1. 1999. V. 38. № 12B. P. 7260.
65. Xia Y., Whitesides G. M. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 550.
66. Grunze M., Pertsin A. // Chem. Beginning Third Millennium. Proc. Ger.-Ital. Meet. / Ed. by L. Fabbrizzi, A. Poggi. — Berlin: Springer-Verlag, 2000. P. 227.
67. Dubrovsky T. B. Protein Archit. / Ed. by Y. Lvov, H. Moehwald. — N. Y.: Marcel Dekker, 2000. P. 25.
68. Ferretti S., Paynter S., Russell D. A. et al. // Trends Anal. Chem. 2000. V. 19. № 9. P. 530.
69. Mrksich M. // Chem. Soc. Rev. 2000. V. 29. № 4. P. 267.
70. Ostuni E., Yan L., Whitesides G. M. // Coll. Surf. B. 1999. V. 15. P. 3.
71. Kuhn H., Ulman A. Thin Films / Ed. by A. Ulman. — N.Y.: Acad. Press, 1995. V. 20.
72. Zharnikov M., Grunze M. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2001. V. 13. № 49. P. 11333.
73. Schwartz D. K. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2001. V. 52. P. 107.
74. Schreiber F. // Prog. Surf. Sci. 2000. V. 65. P. 151.
75. Allara D. L. // Biosensors & Bioelectronics. 1995. V. 10. P. 771.
76. Linford M. R., Chidsey C. E. D. // JACS. 1993. V. 115. P. 12631.
77. Linford M. R., Chidsey C. E. D. // Ibid. 1995. V. 117. P. 3145.
78. Terry J., Linford M. R., Wigren C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 1056.
79. Sung M. M., Kluth G. J., Yaw O. W., Maboudian R. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 6164.
80. Sieval A. B., Demirel A. L., Nissink J. W. M. et al. // Ibid. 1998. V. 14. P. 1759.
81. Fadeev A. Y., McCarthy T. J. // JACS. 1999. V. 121. P. 12184.
82. Fadeev A. Y., Helmy R., Marcinko S. // Langmuir. V. 18. P. 7521.
83. Snyder R. G., Straus H. L., Elliger C. A. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 5145.
84. Porter M. D., Bright T. B., Allara D. L., Chidsey C. E. D. // JACS. 1987. V. 109. P. 3559.

85. Sun L., Thomas R. C., Crooks R. M., Ricco A. J. // JACS. 1991. V. 113. P. 8550.
86. Schilling M. L., Katz H. E., Stein S. M. et al. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2156.
87. Tidswell I. M., Rabedeanu T. A., Pershan P. S. et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 2854.
88. Finklea H. O., Robinson L. R., Blackburn A. et al. // Ibid. 1986. V. 2. P. 239.
89. Angst D. L., Simmons G. W. // Ibid. 1991. V. 7. P. 2236.
90. Silberzan P., Leger L., Ausserre D., Benattar J. J. // Ibid. 1991. V. 7. P. 1647.
91. Tripp C. P., Hair M. L. // Ibid. 1992. V. 8. P. 1120.
92. McGovern M. E., Kallury K. M. R., Thompson M. // Ibid. 1994. V. 10. P. 3607.
93. Britt D. W., Hlady V. J. // J. Coll. Int. Sci. 1996. V. 178. P. 775.
94. Rye R. R., Nelson G. C., Dugger M. T. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 2965.
95. Parikh A. N., Allara D. L., Azouz I. B., Rondelez F. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 7577.
96. Thomas R. C., Sun L., Crooks M. // Langmuir. 1991. V. 7. P. 620.
97. Ulman A. // An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir Blodgett to Self Assembly. — San Diego: Acad. Press, 1991.
98. Bierbaum K., Kinzler M., Woll C. et al. // Langmuir. 1995. V. 11. P. 512.
99. Vallant T., Kaltner J., Brunner H. et al. // Ibid. 1999. V. 15. P. 5339.
100. Balachander N., Sukenik C. N. // Ibid. 1990. V. 6. P. 1621.
101. Fryxell G. E., Rieke P. C., Wood L. L. et al. // Ibid. 1996. V. 12. P. 5064.
102. Wasserman S. R., Tao Yu-Tai, Whitesides G. M. // Langmuir. 1989. V. 5. P. 1074.
103. Nuzzo R. G., Fusco F. A., Allara D. L. // JACS. 1987. V. 109. P. 2358.
104. Bain C. D., Biebuyck H. A., Whitesides G. M. // Langmuir. 1989. V. 5. P. 723.
105. Walczak M. W., Chung C., Stole S. M. et al. // JACS. 1991. V. 113. P. 2370.
106. Nuzzo R. K., Zegarski B. R., Dubois L. H. // Ibid. 1987. V. 109. P. 733.
107. Nuzzo R. K., Dubois L. H., Allara D. L. // Ibid. 1990. V. 112. P. 558.
108. Li Y., Huang J., McIver R. T., Jr., Hemminger J. C. // JACS. 1992. V. 114. P. 2428.
109. Chidsey C. E. D., Loiacono D. N. // Langmuir. 1990. V. 6. P. 709.
110. Dubois L. H., Zegarski B. R., Nuzzo R. G. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 678.
111. Alves C. A., Smith E. L., Porter M. D. // JACS. 1992. V. 114. P. 1222.
112. Chidsey C. E. D., Liu G.-Y., Rowntree Y. P., Scoles G. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 4421.
113. Fenter P., Eisenberger P., Li J. et al. // Langmuir. 1991. V. 7. P. 2013.
114. Ulman A., Tillman N. // Ibid. 1989. V. 5. P. 1418.
115. Evans S. D., Sharma R., Ulman A. // Ibid. 1991. V. 7. P. 156.
116. Lofas S., Johnsson B. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. P. 1526.
117. Keller H., Schrepp W., Fuchs H. // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211. P. 799.
118. Bertilsson L., Liedberg B. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 141.
119. Ulman A., Eilers J. E., Tillman N. // Ibid. 1989. V. 5. P. 1147.
120. Outka D. A., Stohr J., Rabe J. P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1321.
121. Ulman A. // J. Mater. Educ. 1989. V. 11. P. 205.
122. Liabinis P. E., Whitesides G. M., Allara D. L. et al. // JACS. 1991. V. 113. P. 2370.
123. Nemetz A., Fischer T., Ulman A., Knoll W. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5912.
124. Als-Nielsen J., Mohwald H. // Handbook of Synchrotron Radiation / Ed. by S. Ebashi, M. Koch, E. Rubenstein. — NY.: Elsevier, 1991. V. 4.
125. Fenter P., Eberhardt A., Liang K. S., Eisenberger P. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 1600.
126. Seeboth A., Hettrich W. // J. Adhes. Sci. Technol. 1997. V. 11. P. 495.
127. Kahn F. J., Taylor G. N., Schonhorn H. // Proc. IEEE. 1973. V. 61. P. 823.
128. Wasserman S. M., Whitesides G. M., Tidswell I. M. et al. // JACS. 1989. V. 111. P. 5852.
129. Meuse C. W. // Ibid. 2000. V. 16. P. 9483.
130. Brennan J. D., De Bono R. F., Krishna M. R. // J. Spec. Publ. R. Soc. Chem. 1994. V. 139. P. 72.

131. Kondo T., Yanagida M., Shimazu K., Uosaki K. // *Ibid.* 1998. V. 14. P. 5656.
132. Offord D. A., Griffin J. H. // *Langmuir.* 1993. V. 9. P. 3015.
133. Calistri-Yeh M., Kramer E. J., Sharma R. W. et al. // *Ibid.* 1996. V. 12. P. 2747.
134. Pursch M., Vanderhart D. L., Sander L. C. et al. // *JACS.* 2000. V. 122. P. 6997.
135. Horr T. J., Arora P. S., Ralston J., Smart R. St. C. // *Coll. Surf.* 1995. V. 102. P. 181.
136. Horr T. J., Ralston J., Smart R. St. C. // *Ibid.* 1995. V. 97. P. 183.
137. Park J. M., Andrade J. D. // *Polymer Surface Dynamics* /Ed. by J. Andrade. 1988. P. 67–88.
138. Duchet J., Gerard J.-F., Chapel J.-P. et al. // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2000. V. 14. P. 691.
139. Fadeev A. Y., Staroverov S. M. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 447. P. 103.
140. Rustamov I., Farcas, T., Ahmed F. et al. // *J. Chromatogr.* 2001. V. 913. P. 49.
141. Фадеев А. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. — М.: МГУ, Химфак, 1990.
142. Fadeev A. Y., Lisichkin G. V. // *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents* / Eds. A. Dabrowski and V. A. Tyertykh. / *Ser. Studies in Surface Science and Catalysis.* — Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 191.
143. Lochmüller C. H., Colborn A. S., Hunnicutt M. L., J. M. Harris. // *Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 1344.
144. Кокорин А. И., Замаев К. И., Григорян Г. Л. и др. // *Биофизика.* 1972. Т. 17. С. 34.
145. Wyard S. // *Proc. Phys. Soc.* 1965. V. 86. P. 587.
146. Метод спиновых меток / Под. ред. Л. Берлинера. — М.: Мир, 1979.
147. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. — М.: Наука, 1976.
148. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л. Стабильные радикалы. — М.: Химия, 1973.
149. Fonin M. V., Leenson I. A., Lisichkin G. V., Fadeev A. Y. // *Langmuir.* В печати.
150. Lochmüller C. H., Colborn A. S., Hunnicutt M. L., Hams J. M. // *JACS.* 1984. V. 106. P. 4077.
151. Lochmueller C. H., Kersey M. T. // *Anal. Chim. Acta* 1987. V. 200. P. 143.
152. J. B. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules.* — London: Wiley-Interscience, 1970.
153. Torquato S. // *Phys. Rev. E.* 1995. V. 51. № 4. P. 3170.
154. Hall L. D., Waterton J. C. // *JACS.* 1979. V. 101. P. 3697.
155. Лисичкин Г. В., Староверов С. М., Голубев В. Б., Фадеев А. Ю. // *ДАН СССР.* 1987. Т. 294. № 5. С. 1165.
156. Лисичкин Г. В., Староверов С. М., Фадеев А. Ю. // *ЖБХО.* 1987. Т. 32. С. 349.
157. Cohen S. R., Naaman R., Sagiv J. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 3054.
158. Binning G., Quate C. F., Gerber Ch. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. P. 930.
159. Zasadzinski J. A., Viswanathan R., Schwartz D. K. et al. // *Coll. Surf.* 1994. V. 93. P. 305.
160. Schwartz D. K., Steinberg S., Israelachvili J., Zasadzinski J. A. N. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 3354.
161. Du Y.-Zh., Wood L. L., Saavedra S. S. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2000. V. C7. P. 161.
162. Carraro C., Yauw O. W., Sung M. M., Maboudian R. // *Ibid.* 1998. V. 102. P. 4441.
163. Goldmann M., Davidovits J. V., Silberzan P. // *Thin Solid Film.* 1998. V. 329. P. 166.
164. Richter A. G., Durbin M. K., Yu C. J., Dutta P. // *Langmuir.* 1998. V. 14. P. 980.
165. Richter A. G., Yu C., Datta A., Kmetko J., Dutta P. // *Phys. Rev.* 2000. V. E61. P. 607.
166. Woodward J. T., Ulman A., Schwartz D. K. // *Langmuir.* 1996. V. 12. P. 3626.
167. Woodward J. T., Schwartz D. K. // *JACS.* 1996. V. 118. P. 7861.
168. Woodward J. T., Doudevski I., Sikes H. D., Schwartz D. K. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 7535.
169. Doudevski I., Schwartz D. K. // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. P. 14.
170. Crowther J. B., Hartwick R. A. // *Chromatogr.* 1982. V. 16. P. 349.
171. Erard J. F., Nagy L., Kovatz E. et al. // *Coll. Surf.* 1984. V. 9. P. 109.
172. Mathauer K., Frank C. W. // *Langmuir.* 1999. V. 9. P. 3446.
173. Lochmüller C. H., Hunnicutt M. L. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 4318.

174. Wirth M. J., Fatunmbi H. O. // *Ibid.* 1992. V. 64. P. 2783.
175. Wirth M. J., Fairbank R. W. P. J. // *Liq. Chromatogr. & Rel. Technol.* 1996. V. 19. P. 2799.
176. Erard J. F., Kovatz E. sz. // *Anal. Chem.* 1982. V. 54. P. 193.
177. Ge S., Takahara A., Kajiyama T. // *Langmuir.* 1995. V. 11. P. 1341.
178. Lagutchev A. S., Song K. J., Huang J. Y. et al. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 226. P. 337.
179. Huang J. Y., Song K. J., Lagoutchev A. et al. // *Langmuir.* 1997. V. 13. P. 58.
180. Heise A., Stamm M., Rauscher M. et al. // *Thin Solid Films.* 1998. V. 199. P. 327.
181. Heid S., Effenberger F., Bierbaum K., Grunze M. // *Langmuir.* 1996. V. 12. P. 2118.
182. Colmsjo A., Ericsson M. W. // *Chromatogr.* 1987. V. 24. P. 683.
183. Chartier A., Gonnet C., Morel D. et al. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 438. P. 263.
184. Feibush B., Cohen M. J., Karger B. L. // *Ibid.* 1983. V. 282. P. 3.
185. Takahara A., Koijo K., Ge S., Kajiyama T. J. // *Vac. Sci. Technol. A.* 1996. V. 14. P. 1747.
186. Laibinis P. E., Fox M. A., Folkers J. P., Whitesides G. M. // *Ibid.* 1991. V. 7. № 12. P. 3167.
187. Folkers J. P., Laibinis P. E., Whitesides G. M., Deutch J. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 2. P. 563.
188. Atre S. V., Liedberg B., Allara D. L. // *Langmuir.* 1995. V. 11. № 10. P. 3882.
189. Kakiuchi T., Iida M., Gon N. et al. // *Ibid.* 2001. V. 17. № 5. P. 1599.
190. Folkers J. P., Laibinis P. E., Whitesides G. M. // *Langmuir.* 1992. V. 8. № 5. P. 1330.
191. Aoki K. // *J. Electroanal. Chem.* 2001. V. 513. № 1. P. 1.
192. Kropman B. L., Blank D. H. A., Rogalla H. // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 4. P. 1469.
193. Fadeev A. Y., McCarthy T. J. // *Ibid.* В печати.
194. Gangoda M. E., Gilpin R. K., Fung B. M. // *J. Magnet. Res.* 1987. V. 74. P. 134.
195. Gilpin R. K., Gangoda M. E. // *J. Chromatogr. Sci.* 1983. V. 21. P. 352.
196. Sindorf D. W., Maciel G. E. // *JACS.* 1983. V. 105. P. 1848.
197. Albert K., Evers B., Bayer E. // *J. Magnet. Res.* 1985. V. 62. P. 428.
198. Kelusky E. C., Fyfe C. A. // *JACS.* 1986. V. 108. P. 1746.
199. Staroverov S. M., Serdan A. A., Lisichkin G. V. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 364. P. 377.
200. Beaufils J. P., Hennion M. C., Rosset R. // *Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 817.
201. Pursch M., Sander L. C., Egelhaaf H.-J. et al. // *JACS.* 1999. V. 121. P. 3201.
202. Badia A., Cuccia L., Demers L. et al. // *Ibid.* 1997. V. 119. P. 2682.
203. Teran A. F., Vela M. E., Salvarezza R. C., Arvia A. // *J. Electrochim. Acta.* 1998. V. 44. P. 1053.
204. Stahlberg J., Almgren M. // *Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 817.
205. Carr J. W., Harris J. M. // *Ibid.* 1986. V. 58. P. 626.
206. Carr J. W., Harris J. M. // *Ibid.* 1987. V. 59. P. 2546.
207. Bogar R., Thomas J. C., Callis J. B. // *Ibid.* 1984. V. 56. P. 1080.
208. Лисичкин Г. В., Староверов С. М., Рунов В. К., Фадеев А. Ю. // *Хим. физ.* 1989. Т. 8. С. 1154.
209. Fadeev A. Y., Staroverov S. M., Rounov V. K., Lisichkin G. V. // *J. Chromatogr.* 1991. V. 588. P. 31.
210. Fadeev A. Y., Staroverov S. M. // *Ibid.* 1989. V. 447. P. 103.
211. Mingalyov P. G., Fadeev A. Y., Staroverov S. M. et al. // *J. Chromatogr.* 1993. V. 646. P. 267.
212. Sistovaris N., Riede W. O., Sillescu H. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1975. V. 79. P. 882.
213. Gilpin R. K., Kasturi A., Gelerinter E. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 1177.
214. Claudy P., Letoffe J. M., Gaget C. et al. // *J. Chromatogr.* 1985. V. 329. P. 331.
215. Morel D., Tabar K., Serpinet J. et al. // *Ibid.* 1987. V. 395. P. 73.
216. Van Miltenburg J. C., Hammers W. E. // *Ibid.* 1983. V. 268. P. 147.
217. Sander L. C., Callis J. B., Field L. R. // *Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 1068.
218. Gilpin R. K., Gangoda M. E. // *Ibid.* 1984. V. 56. P. 1470.
219. Morel D., Serpinet J. // *J. Chromatogr.* 1980. V. 200. P. 95.

220. Morel D., Serpinet J. // *Ibid.* 1982. V. 248. P. 231.
221. Morel D., Serpinet J., Letoffe J. M., Claudy P. // *Chromatogr.* 1986. V. 22. P. 103.
222. Byloos M., Al-Maznai H., Morin M. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 5900.
223. Valiokas R., Oestblom M., Svedhem S. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 7565.
224. Teuscher J. H., Yeager L. J., Yoo H. et al. // *Faraday Discussions.* 1997. V. 107. P. 399.
225. Bhatia R., Garrison B. J. // *Langmuir.* 1997. V. 13. P. 765.
226. Sadreev A. F., Sukhinin Y. V. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 2643.
227. Takei Y. G., Aoki T., Sanui K. et al. // *Macromol.* 1994. V. 27. P. 6163.
228. Liang L, Feng X.D, Liu J. // *Ibid.* 1998. V. 31. P. 7845.
229. Fox H. W., Zisman W. A. // *JCIS.* 1952. V. 7. P. 428.
230. Bain C. D., Evall J., Whitesides G. M. // *JACS.* 1989. V. 111. P. 7155.
231. Ong T. H., Davies P. B., Bain C. D. // *Ibid.* 1993. V. 9. P. 1836.
232. Papra A., Gadegaard N., Larsen N. B. // *Ibid.* 2001. V. 17. P. 1457.
233. Korosi G., Kovats E. et al. // *Coll. Surf.* 1981. V. 2. P. 315.
234. Folkers J. P., Gorman C. B., Laibinis P. E. et al. // *Langmuir.* 1995. V. 11. P. 813.
235. Linford M. R., Fenter P., Eisenberger P. M., Chidsey C. E. D. // *JACS.* 1995. V. 117. P. 3145.
236. Major R. C., Zhu X.-Y. // *Ibid.* 2001. V. 17. P. 5576.
237. Bain C. D., Troughton E. B., Tao Y.-T. et al. // *JACS.* 1989. V. 111. P. 321.
238. Cassie A. B. D., Baxter S. // *Trans. Faraday Soc.* 1944. V. 40. P. 546.
239. Baxter S., Cassie A. B. D. // *Text. Ind.* 1945. V. 36. T.57.
240. Dettre R. H., Johnson R. H. Jr. // *Symp. Contact Angle Bristol.* 1966.
241. Israelachvili J. N., Gee M. L. // *Langmuir.* 1989. V. 5. P. 288.
242. Shafrin E. G., Zisman W. A. // *Adv. Chem. Ser. ACS.* 1964. V. 43. P. 145.
243. Drelich J., Miller J. D., Good R. J. // *J. Coll. Int. Sci.* 1996. V. 179. P. 37.
244. Drelich J., Miller J. D. // *Coll. Surf.* 1992. V. 69. P. 35.
245. Wei M., Bowman R. S., Wilson J. L., Morrow N. R. // *Ibid.* 1993. V. 157. P. 154.
246. Crawford R., Koopal L. K., Ralston // *Coll. Surf.* 1987. V. 27. P. 57.
247. Pashley R. M., Kitchener J. A. // *J. Coll. Int. Sci.* 1979. V. 71. P. 491.
248. Lamb R. N., Furlong D. N. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1982. V. 78. P. 61.
249. Fadeev A. Y., Soboleva O. A., Summ B. D. // *Coll. J.* 1997. V. 59. P. 273.
250. Lakowski J., Kitchener J. A. // *J. Coll. Int. Sci.* 1969. V. 29. P. 670.
251. Park J.-M., Kim J. H. // *J. Coll. Int. Sci.* 1994. V. 168. P. 103.
252. Duchet J., Chabert B., Chapel J. P. et al. // *Langmuir.* 1997. V. 13. P. 2271.
253. Riedo F., Czencz M., Liardon O., Kovats E. et al. // *Helv. Chim. Acta.* 1978. V. 61. P. 1912.
254. Tao Y.-T. // *JACS.* 1993. V. 115. P. 4350.
255. Colorado R., Jr., Villazana R. J., Lee T. R. // *Langmuir.* 1998. V. 14. P. 6337.
256. Fadeev A. Y., McCarthy T. J. Неопубликованные данные.
257. Balachander N., Sukenik C. N. // *Langmuir.* 1990. V. 6. P. 1621.
258. Lee Y. W., Reed-Mundell J., Sukenik C. N., Zull J. E. // *Ibid.* 1993. V. 9. P. 3009.
259. Engquist I., Lestelius M., Liedberg B. // *Ibid.* 1997. V. 13. P. 4003.
260. Shafrin E. G., Zisman W. A. // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. P. 519.
261. Tillman N., Ulman A., Schildkraut J. S., Penner T. C. // *JACS.* 1988. V. 110. P. 6136.
262. Hare E. F., Shafrin E. G., Zisman W. A. // *J. Phys. Chem.* 1954. V. 58. P. 236.
263. Saurenbach F., Wollmann D., Terris B. D., Diaz A. F. // *Langmuir.* 1992. V. 8. P. 1199.
264. Ulman A. // *Thin Solid Films.* 1996. V. 273. P. 48.
265. Menawat A., Henry J. Jr., Siriwardane R. // *J. Coll. Int. Sci.* 1984. V. 101. P. 110.
266. Sander L. C., Glinka C. J., Wise S. A. // *Chemically Modified Surfaces: Silanes, Surfaces and Interfaces* / Ed. by D. E. Leyden — N.Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. P. 431.

267. Timmons C. O., Zisman W. A. // J. Coll. Int. Sci. 1966. V. 22. P. 165.
268. Fadeev A. Y., McCarthy T. J. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 7238.
269. Holmes-Farley S. R., Reamey R. H., McCarthy T. J. et al. // Langmuir. 1985. V. 1. P. 725.
270. Holmes-Farley S. R., Bain C. D., Whitesides G. M. // Ibid. 1988. V. 4. P. 921.
271. McCafferty E., Wightman J. P. // J. Coll. Int. Sci. 1997. V. 194. P. 344.
272. Chau L. K., Porter M. D. // Ibid. 1991. V. 145. P. 283.
273. Bain C. D., Whitesides G. M. // Langmuir. 1988. V. 5. P. 1370.
274. Creager S. E., Clarke J. // Ibid. 1994. V. 10. P. 3675.
275. Zhang H. L., Zhang H., Zhang J. et al. // J. Coll. Int. Sci. 1999. V. 214. P. 46.
276. Stafford C. M., Fadeev A. Y., Russell T. P., McCarthy T. J. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 6547.
277. Yu H. Z., Xia N., Liu Z. F. // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 1354.
278. Zhang H., He H. X., Wang J. et al. // Appl. Phys. A — Mater. Sci. & Proc. V. 66. S. 269–271. Part 1. Suppl. S. 1998.
279. Leyden D. E., Kendall D. S., Waddell T. G. // Anal. Chim. Acta. 1981. V. 126. P. 207.
280. Culler S. R., Ishida H., Koenig J. L. // J. Coll. Int. Sci. 1985. V. 106. P. 334.
281. Айлер П. Химия кремнезема. — М.: Мир, 1982. Ч. 1, 416 с. Ч. 2, 712 с.
282. Fadeev A. Y., Staroverov S. M. // Ibid. 1989. V. 465. P. 233.
283. Cheng W., McCown M. // Ibid. 1985. V. 318. P. 173.
284. van der Driest R. J., Ritchie H. J. // Ibid. 1987. V. 24. P. 324.
285. Cao C., Fadeev A. Y., McCarthy T. J. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 757.
286. Engelhardt H., Dreyer B., Schmidt H. // Chromatogr. 1982. V. 16. P. 10.
287. Staroverov S. M., Fadeev A. Y. // J. Chromatogr. 1991. V. 544. P. 77.
288. Киселев А. В. // ДАН СССР. 1954. Т. 98. С. 431.
289. Ерошенко В. А. // ПХЖ. 1995. Т. 39. С. 72.
290. Ерошенко В. А., Фадеев А. Ю. // Коллоидн. ж. 1995. Т. 57. С. 480.
291. Ерошенко В. А., Фадеев А. Ю. // ЖФХ. 1996. Т. 70.
292. Ерошенко В. А., Фадеев А. Ю. // ПХЖ. 1996. Т. 40.
293. Fadeev A. Y., Yeroshenko V. A. // J. Coll. Int. Sci. 1997. V. 187. P. 275.
294. Фадеев А. Ю., Ерошенко В. А. // ПХЖ. 1996. Т. 40.
295. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). — М.: Наука, 1971. Гл. 4, 5.
296. Calvert J. M. Lithographically Patterned Self-Assembled Films // Organic Thin Films and Surfaces: Directions for The Nineties / Ed. by A. Ulman. — San Diego: Acad. Press, 1995. Ch. 6.
297. Calvert J. M., Georger J. H., Peckerar M. C. et al. // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211. P. 359.
298. Hozumi A., Yokogawa Y., Kameyama T. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19. № 4. Pt. 2. P. 12.
299. Friebe S., Aizenberg J., Abad S., Wiltzius P. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 2406.
300. Frutos A. G., Brockman J. M., Corn R. M. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 2192.
301. Brockman J. M., Nelson B. P., Corn R. M. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2000. V. 51. P. 41.
302. Brockman J. M., Frutos A. G., Corn R. M. // JACS. 1999. V. 121. P. 8044.
303. Weimann T., Geyer W., Hinze P. et al. // Microelectron. Eng. 2001. V. 57/58. P. 903.
304. Harnet C. K., Satyalakshmi K. M., Craighead H. G. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 2466.
305. Whelan C. S., Lercel M. J., Craighead H. G. et al. // Ibid. 1996. V. 69. P. 4245.
306. Lercel M. J., Craighead H. G., Parikh A. N. et al. // Ibid. 1996. V. 68. P. 1504.
307. Golzhauser A., Eck W., Geyer W. et al. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 806.
308. Yang X. M., Peters R. D., Kim T. K., Nealey P. F. // J. Vac. Sci. Technol. B 1999. V. 17. P. 3203.

309. Liu G.-Y., Xu S., Qian Y. // *Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. P. 457.
310. Xu S., Liu G.-Y. // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 127.
311. Lercel M. J., Redinbo G. F., Pardo F. D. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1994. V. 12. P. 3663.
312. Wilbur J. L., Kumar A., Kim E., Whitesides G. M. // *Adv. Mater.* 1994. V. 6. P. 600.
313. Zhao X.-M., Xia Y., Whitesides G. M. // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 7. P. 1069.
314. Xia Y., Whitesides G. M. // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1998. V. 28. P. 153.
315. Jeon N. L., Clem P., Nuzzo R. G., Payne D. A. // *J. Mater. Res.* 1995. V. 10. P. 2996.
316. St-John P. M., Craighead H. G. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. P. 1022.
317. Jeon N. L., Finnie K., Branshaw K., Nuzzo R. G. // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 3382.
318. Xia Y., Qin D., Whitesides G. M. // *Adv. Mater.* 1996. V. 8. P. 1015.
319. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976.
320. Jackman R. J., Wilbur J. L., Whitesides G. M. // *Science*. 1995. V. 269. P. 664.
321. Wu H., Brittain S., Anderson J. et al. // *JACS*. 2000. V. 122. P. 12691.
322. Поляков М. В. // *ЖФХ*. 1931. Т. 2. №6. С. 79.
323. Поляков М. В. // *ЖФХ*. 1933. Т. 4. №4. С. 454.
324. Dickey F. H. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1949. V. 35. P. 227.
325. Патрикеев В. В., Баландин А. А., Клабуновский Е. И. и др. // *ДАН СССР*. 1960. Т. 132. С. 85.
326. Мардашев Ю. С., Гребенщикова О. Г. // *ЖФХ*. 1974. Т. 48. №3. С. 792.
327. Мардашев Ю. С., Коржавина Н. П. // *ЖФХ*. 1974. Т. 48. №9. С. 234.
328. Huo Q., Margolese D. I. // *Chem. Mater.* 1994. V. 370. P. 1176.
329. Beck J. S., Vartuli J. C. // *JACS*. 1992. V. 114. P. 10834.
330. Luca V., MacLachlan D. J., Hook J. M. // *Chem. Mater.* 1995. V. 371. P. 117.
331. Raman N. K., Anderson M. T., Brinker J. C. // *Ibid.* 1996. V. 8. P. 1682.
332. Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990. V. 63. P. 988.
333. Kensaku M., Mihoko K., Yuko K. J. // *Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. V. 1. P. 358.
334. Kensaku M., Sachiyo K., Junko S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988. V. 61. P. 3991.
335. Bystrom S. E., Borge A., Akermark B. // *JACS*. 1993. V. 115. P. 2081.
336. Beach J. V., Shea K. J. // *Ibid.* 1994. V. 116. P. 379.
337. Matsui J., Kato T., Takeushi T. // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. P. 2223.
338. Shea K. J., Borge S., Spivak D. A. // *JACS*. 1993. V. 115. P. 3368.
339. Borge S., Anderson L., Mosbach K. // *Tetr. Lett.* 1984. V. 25. P. 5211.
340. Dhal K., Arnold F. H. // *JACS*. 1991. V. 113. P. 7417.
341. Matsuishi T., Shimada T., Morihara K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994. V. 67. P. 748.
342. Morihara K., Kurokawa M., Kamata Y., Shimada T. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. V. 4. P. 358.
343. Shimada T., Hirose R., Morihara K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994. V. 67. P. 227.
344. Фадеев А. Ю., Новоторцев Р. Ю., Лисичкин Г. В. // *КиК*. 2000. Т. 41. №1. С. 112.
345. Stafford C. M., Fadeev A. Y., Russell T. P., McCarthy T. J. // *Ibid.* 2001. V. 17. P. 6547.
346. Zaitsev V. N., Skopenko V. V., Kholin Y. V. et al. // *Zh. Obsch. Khim.* 1995. V. 65. №4. P. 529.
347. Jia X., McCarthy T. J. // *Abstracts of Papers. 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, US, August 26–30, 2001.*
348. Norrow O., Manson M.-O., Mosbach K. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 396. P. 374.
349. Hwang K.-O., Yakura Y., Ohuchi F. S., Sasaki T. // *Mater. Sci. Eng. C*. 1995. V. C3. №2. P. 137.
350. Фадеев А. Ю., Ерошенко В. А. // *РХЖ*. 1995. Т. 39. Вып. 6. С. 93.
351. Фадеев А. Ю., Ерошенко В. А. // *Коллоидн. ж.* 1996. Т. 58. С. 654.
352. Chen W., Fadeev A. Y., Hsie M. C. et al. // *Ibid.* 1999. V. 15. P. 3395.

-
353. Morra M., Occhiello E., Garbassi F. // *Langmuir*. 1989. V. 5. P. 872.
354. Onda T., Shibuichi S., Satoh N., Tsujii K. // *Ibid.* 1996. V. 12. P. 2125.
355. Tadanada K., Katata N., Minami T. // *JACS*. 1997. V. 80. P. 3213.
356. Youngblood J. P., McCarthy T. J. // *Macromol.* 1999. V. 32. P. 6800.
357. Oëner D., McCarthy T. J. // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 7777.
358. Sacher E., Klemberg-Sapieha J., Schreiber H. P. et al. // *Silanes, Surfaces, and Interfaces* / Ed. by D. E. Leyden. — N.Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. P. 189.
359. Washo B. D. // *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.* 1982. V. 47. P. 69.
360. Veeramasuneni S., Drelich J., Miller J. D., Yamauchi G. // *Prog. Org. Coat.* 1997. V. 31. P. 265.
361. Glass Ogawa K., Soga M., Takada Y., Nakayama I. // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*. 1993. V. 32. P. L614.
362. Tilman N., Ulman A., Penner T. L. // *Langmuir*. 1989. V. 5. P. 101.
363. Wenzler L. A., Moyes G. L., Raikar G. N. et al. // *Ibid.* 1997. V. 13. P. 3761.
364. Collins R. J., Bae I. T., Scherson D. A., Sukenik C. N. // *Ibid.* 1996. V. 12. P. 5509.
365. Holmes-Farley S. R., Reamey R. H., Nuzzo R. et al. // *Ibid.* 1987. V. 3. P. 799.

Вопросы и задания к главе 5

1. Перечислите основные структурные типы привитых слоев, образуемых кремнийорганическими соединениями. Как можно экспериментально установить, является ли полученный привитый слой полимерным или мономерным при условии, что (1) носитель имеет планарную геометрию и (2) носитель пористый.

2. Выведите уравнение для расчета плотности прививки органического модификатора на кремнеземе по данным о массовом содержании углерода в образце, строении модификатора и удельной поверхности.

3. Выведите уравнение для расчета плотности прививки 3,3,3-трифторпропилдиметилхлорсилана по данным о массовом содержании фтора и удельной поверхности образца.

4. Для расчета плотности прививки вместо данных элементного анализа можно использовать данные о потере массы образца при сжигании. Выведите уравнение для расчета плотности прививки для кремнезема, модифицированного октадецилдиметилсиланом, по данным о потере массы при сжигании. Для расчетов принять, что сгорает только органическая часть привитого слоя.

5. Для расчетов плотности прививки трифенилхлорсилана в образце модифицированного пористого кремнезема авторы использовали значение удельной поверхности, определенное по адсорбции азота ($S_{N_2} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$). Полученное значение плотности прививки составило $1,3 \text{ групп}/\text{нм}^2$. Рассчитайте истинную плотность прививки трифенилсилана с учетом того, что фрактальная размерность использованного кремнезема была 2,4. Посадочная площадка трифенилсилана на кремнеземе равна $0,69 \text{ нм}^2$.

6. Для быстрого пересчета поверхностной концентрации, выраженной в единицах молекул/ нм^2 , в единицы моль/ м^2 полезно запомнить следующее соотношение: $\rho[\text{молекул}/\text{нм}^2] = 0,6 \times C_S[\mu\text{моль}/\text{м}^2]$. Покажите справедливость данного соотношения.

7. Используя справочные данные о плотности октадецилдиметилхлорсилана ($\rho = 0,854 \text{ г}/\text{см}^3$), рассчитайте толщину привитого слоя C_{18} в предположении жидкостноподобной структуры привитого слоя. Чему равна площадь, занимаемая одной привитой молекулой, в таком слое? Сравните полученное значение с поперечником молекулы октадецилдиметилхлорсилана, рассчитанным непосредственно из плотности модификатора.

8. Предложите несколько способов получения привитых монослоев с концевыми сульфогруппами на кремнеземе. Напишите уравнения реакций.

9. Предложите несколько способов получения привитых монослоев с концевыми спиртовыми группами на кремнеземе. Напишите уравнения реакций.

10. От каких факторов зависит стабильность молекулярных отпечатков?

Глава 6

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ПРИВИТЫХ СЛОЕВ

6.1. Химические методы исследования

6.1.1. Элементный анализ. Из химических методов изучения состава и строения привитых слоев поверхностно-модифицированных материалов наибольшее распространение получил элементный анализ. Он позволяет контролировать среднюю концентрацию привитых модифицирующих групп на поверхности носителя, степень превращения при проведении последовательных реакций на поверхности, проводить первичную оценку качества синтезированных материалов.

Наиболее надежным является анализ на содержание углерода (если, разумеется, носитель не является углеродным материалом), так как углерод имеет наибольшую массовую долю в составе привитого соединения. Количество привитого соединения N (ммоль/г сорбента) рассчитывается по формуле

$$N = \frac{P_C \cdot 10^3}{100M_C n_C} = \frac{P_C}{1,2n_C}, \quad (6.1)$$

где P_C — содержание углерода в %; M_C — молярная масса атомов углерода, г; n_C — число атомов углерода в привитой группе.

Для сопоставления различных образцов между собой количество привитого соединения относят к единице поверхности (ммоль/м² или групп/нм²). При выводе соответствующих формул необходимо учитывать, что удельная поверхность модифицированного материала $S_{уд}$ в общем случае ниже удельной поверхности исходного носителя $S_{уд}^0$. В первом приближении можно пренебречь влиянием привитого слоя на пористую структуру исходного носителя (особенно в случае использования крупнопористых подложек) и принять, что удельная поверхность модифицированного носителя равна площади поверхности чистого носителя

$$S_{уд} = S_{уд}^0 \left(1 - \frac{P_C M'}{1200n_C} \right), \quad (6.2)$$

где $P_C M' / 1200n_C$ — массовая доля привитого слоя в образце, г; M' — «исправленная» молярная масса модификатора, г.

С учетом соотношения (6.2) получаем следующие формулы для расчета поверхностной концентрации модификатора:

$$N(\text{ммоль/м}^2) = \frac{10^6 P_C}{1200n_C - P_C M'} \cdot \frac{1}{S_{уд}^0}, \quad (6.3)$$

$$N(\text{групп/нм}^2) = N(\text{ммоль/м}^2) \cdot N_A \cdot 10^{-6} / 10^{18} = \frac{6,02 \cdot 10^5 P_C}{1200n_C - P_C M'} \cdot \frac{1}{S_{уд}^0}, \quad (6.4)$$

где N_A — число Авогадро.

При модифицировании кремнезема в большинстве случаев используют кремнийорганические соединения общей формулы $X_n\text{SiR}_{4-n}$ (где R — углеводородный радикал; X — галоген или другая реакционноспособная группа типа R'O). При реакции модификатора с поверхностью кремнезема происходит разрыв связи Si—X с выделением HX. Таким образом, масса привитого соединения меньше массы исходного модификатора. «Исправленную» молярную массу M' модификатора рассчитывают по следующей формуле:

$$M' = M - nM_X + 17n - 18F, \quad (6.5)$$

где M — молярная масса исходного модификатора; M_X — молярная масса группы X; n — число групп X в молекуле модификатора; F — среднее число групп X в молекуле модификатора, вступивших в реакцию с силанольными группами поверхности: $F = 1$ при $n = 1$; $1 < F < 2$ при $n = 2$; 3.

Для определения точного значения F при $n = 2$; 3 необходимо проводить специальные эксперименты; при расчете поверхностной концентрации только из данных элементного анализа можно рекомендовать принимать F равным 1,5; ошибка в определении величины M' при этом не превышает $10^3/M\%$ (M — молярная масса исходного модификатора).

Особо следует остановиться на элементном анализе ХМК, полученных с использованием модификаторов с $n = 2$; 3 и $X=\text{OR}'$ (где R' — углеводородный радикал). В этом случае с поверхностью кремнезема реагируют не все SiOR'-группы модификатора; непрореагировавшие группы будут вносить вклад (в случае, например, γ -аминопропилтриэтоксисилана $\sim 50\%$) в суммарное содержание углерода в ХМК. Только из данных элементного анализа на углерод истинное количество SiOR'-групп в ХМК невозможно определить из-за невысокой точности этого метода. Кроме того, связи Si—OR' легко гидролизуются; и их содержание в образце зависит от степени осушки растворов при синтезе и может уменьшаться при хранении. Все это осложняет интерпретацию данных элементного анализа. Для получения надежных результатов необходимо перед анализом проводить полный гидролиз непрореагировавших связей Si—OR' до Si—OH. Отметим, что формула (6.5) справедлива лишь в этом случае.

При оценке качества ХМК для ВЭЖХ важно определить степень их дополнительной силанизации (например, блокировки остаточных силанольных групп реакцией их с триметилхлорсиланом). В этом случае надо с осторожностью относиться к данным элементного анализа. Во-первых, прирост содержания углерода в образце невелик, в среднем 0,5 %. Во-вторых, это значение определяется по разности между содержанием углерода в образцах до и после дополнительной силанизации, при этом масса привитого основного модифицирующего вещества на порядок выше. Отсюда ясно, что при определении поверхностной концентрации триметилсилильных групп возникнет большая ошибка, поэтому результаты элементного анализа необходимо уточнять другими физико-химическими методами исследования.

Элементный анализ на водород при исследовании поверхностно-модифицированных материалов практически не имеет смысла. Это связано с тем, что в случае оксидных носителей содержание водорода в привитом слое приблизительно в 5–10 раз ниже содержания углерода и составляет 0,5–2 %. Кроме того, значительный вклад в содержание водорода вносят гидроксильные группы на поверхности и в объеме носителя, а также адсорбированная и связанная вода.

Элементный анализ на азот также во многих случаях не дает надежных результатов, но, например, при определении содержания закрепленного на оксидных

носителях аминопропильного модифицирующего слоя лучше проводить анализ на азот, чем на углерод. Это объясняется тем, что при анализе на углерод возможны большие ошибки из-за недостаточно полного освобождения образца от непрореагировавших якорных алкоксигрупп. Количество привитого модификатора для большинства аминированных носителей не превышает 0,5 ммоль/г, что при наличии одного атома азота в составе молекулы соответствует содержанию азота в образце примерно 0,7 %. Такое содержание определяется на стандартной аппаратуре с большой ошибкой.

При переходе к более тяжелым элементам, например P, S, Cl, надежность определения возрастает.

Расчет количества привитых молекул из данных по анализу на элемент Z производится аналогично расчету из данных по анализу на углерод по формулам

$$N(\text{ммоль/г}) = \frac{10P_Z}{A_Z n_Z}, \quad (6.6)$$

$$N(\text{мкмоль/м}^2) = \frac{10^6 P_Z}{A_Z 100 n_Z - P_Z M'} \cdot \frac{1}{S_{\text{уд}}^0}, \quad (6.7)$$

$$N(\text{групп/нм}^2) = \frac{6,02 \cdot 10^5 \cdot P_Z}{A_Z 100 n_Z - P_Z M'} \cdot \frac{1}{S_{\text{уд}}^0}, \quad (6.8)$$

где A_Z — мольная масса атомов Z; P_Z — содержание элемента Z в %; n_Z — число атомов элемента Z в привитой молекуле модификатора.

С помощью элементного анализа как единственного метода исследования, к сожалению, нельзя определить, в каком виде модификатор привит к поверхности — монослоем или в несколько слоев (конечно, если модификатор имеет более одной якорной группы и полученный результат намного превышает возможное количество монослойно привитого модификатора, то речь, несомненно, идет о полимерном привите слое). Невозможно установить с достаточной точностью количество доступных, но непрореагировавших ОН-групп (для модификаторов с несколькими якорными группами); нельзя провести различия между дополнительно силанизированным образцом и образцом, имеющим то же процентное содержание углерода, но не подвергшимся дополнительной силанизации. Элементный анализ не позволяет также достоверно установить, какой тип модификатора был использован при модифицировании поверхности (моно-, би- или трифункциональный).

Однако с помощью элементного анализа можно определить, хотя и предварительно, очень важный параметр — максимальное количество привитых групп на единице поверхности синтезированного образца. По этому значению легко установить, насколько полно прошла реакция модифицирования, если не происходила полимеризация молекул модификатора, то есть при использовании модификатора с единственной якорной группой. Само собой разумеется, что перед проведением элементного анализа исследуемый образец должен быть хорошо отмыт от сорбированных соединений (исходный модификатор и возможные побочные продукты реакции) в аппарате Сокслета и высушен при достаточно высокой температуре до полного удаления растворителя. Необходимо лишь следить за тем, чтобы температура сушки не превышала температуру деструкции привитого слоя или температуру, при которой начинается окисление модифицирующих групп. Поэтому желательно сушку образцов, предназначенных для элементного анализа, проводить в вакууме.

6.1.2. Титриметрические методы. Титриметрические методы являются наиболее простыми и надежными методами определения концентрации привитых групп на поверхности минерального носителя, а также позволяют охарактеризовать кислотно-основные свойства функциональных групп, буферную емкость сорбентов, степень активирования матрицы и др. Важной особенностью титриметрических методов является высокая точность и надежность получаемых результатов. В зависимости от поставленной задачи можно использовать кислотно-основное потенциометрическое, кондуктометрическое или окислительно-восстановительное титрование.

Кислотно-основное титрование. Наибольшее распространение получили методы кислотно-основного титрования. Для определения емкости ПММ используют метод обратного титрования. Навеску образца с массой 0,1–1,0 г заливают раствором, содержащим 2–3-кратный избыток кислоты (для основных привитых групп) или щелочи (для кислотных групп); суспензию выдерживают в течение времени, достаточного для установления равновесия, отбирают аликвотную часть и определяют в ней концентрацию кислоты (щелочи) стандартными титриметрическими методами. Расчет количества (ммоль/г) привитого соединения проводят по следующей формуле:

$$N = \frac{V_1(c_1 - V_0c_0/V_2)}{nm},$$

где V_0 , V_1 и V_2 — объемы стандартного раствора кислоты или щелочи, израсходованные на титрование исходного раствора и аликвотной части соответственно, мл; c_0 и c_1 — молярные концентрации титранта и кислоты (щелочи) в исходном растворе; n — число функциональных групп в привитой молекуле; m — масса ПММ, г.

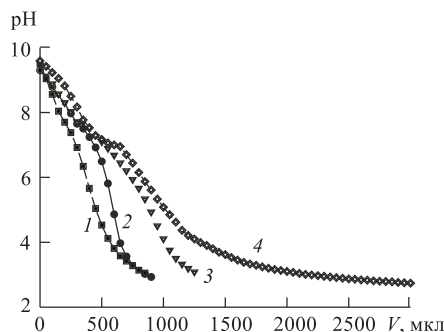


Рис. 6.1. Сравнительные кривые потенциометрического титрования немодифицированного Силохрома С-120 (1) и модифицированного группами этилендиамина (2), диэтилентриамина (3) и тетраэтиленпентамина (4) 0,1 М раствором HCl при ионной силе 1,0, создаваемой 1 М NaCl [1]

Метод обратного титрования целесообразно использовать для нейтральных матриц (обычно кремнеземов) с привитыми основными группами. Кремнеземы с привитыми кислотными группами приходится выдерживать в щелочных средах, при этом в реакцию вступают силанольные группы поверхности, вследствие чего может происходить частичное растворение матрицы и разрушение поверхностного слоя, что приводит к искажению результатов анализа.

Дополнительную информацию о составе привитого слоя и состоянии функциональных групп можно получить из анализа кривых титрования. Так, наличие нескольких скачков (перегибов) на кривой титрования (рис. 6.1) указывает на присутствие нескольких типов функциональных групп, различающихся по силе; можно определить количество групп разной природы и рассчитать

константы основности (кислотности) привитых групп. Сопоставление полученных констант с данными для гомогенных аналогов позволяет сделать вывод о наличии взаимодействия привитых групп с полярными группами на поверхности матрицы.

Кривые титрования ПММ можно получить двумя способами. Первый из них — метод отдельных навесок, который широко используется при изучении органополимерных сорбентов. Ряд навесок сорбента заливают растворами, содержащими разное количество кислоты (щелочи), перемешивают до установления равновесия (обычно в течение 2–48 ч) и анализируют водную фазу на содержание кислоты (щелочи). Высокая скорость установления кислотно-основного равновесия для ПММ позволяет получать кривую титрования вторым способом — с использованием одной навески. При этом выдержка после прибавления очередной порции титранта обычно не превышает 5–15 мин. Как правило, скорость установления равновесия выше в кислых средах.

При получении и анализе кривых титрования ПММ необходимо учитывать два обстоятельства. Первое из них является общим для полимерных кислот и оснований и заключается в том, что при определении количества привитых групп титрование необходимо проводить при высоких значениях ионной силы раствора $I = 0,5 \div 2,0$. В противном случае из-за взаимного влияния привитых групп скачки на кривой титрования выражены нечетко или вообще отсутствуют (рис. 6.2), что затрудняет определение точки эквивалентности. С этой целью удобно представлять кривую титрования в дифференциальной форме $dpH/dV - V$ (рис. 6.3). Изложенное выше относится преимущественно к титрованию сорбентов в водных средах. В ряде случаев для улучшения индикации точки эквивалентности используют титрование в неводных средах, например, в уксусной кислоте. Кондуктометрическое титрование также обеспечивает более надежное определение конечной точки титрования.

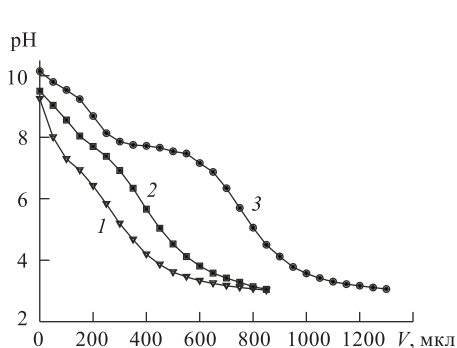


Рис. 6.2. Кривые титрования силикагеля с привитым диэтилтриэтиламином (0,3 г) 1 мМ HCl при ионной силе $I = 0,01$ (1); $I = 0,1$ (2) и $I = 1,0$ (3)

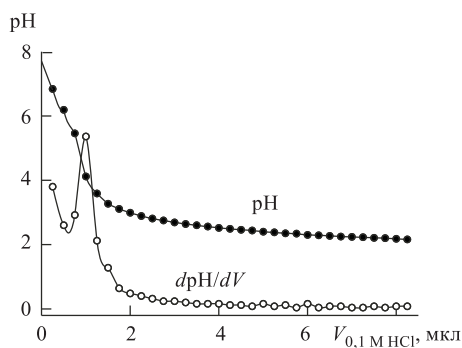


Рис. 6.3. Кривая титрования силикагеля с привитыми группами аминофосфоната натрия в обычной и дифференциальной формах

Второе обстоятельство является специфическим для ХМК и связано с наличием на их поверхности слабокислотных силанольных групп. Изоэлектрическая точка кремнезема pI зависит от марки кремнезема и приблизительно равна $2,0 \div 2,2$.

Силанольные группы неоднородны по своим свойствам, и кислотность различных групп на поверхности изучаемого кремнезема или ХМК может существенно отличаться в зависимости от способа получения. Как правило, полная диссоциация всех силанольных групп наблюдается при $pH > 9$. Наличие полностью или частично диссоциированных силанольных групп изменяет вид кривых титрования. На рис. 6.4 представлены кривые титрования различных кислот и оснований,

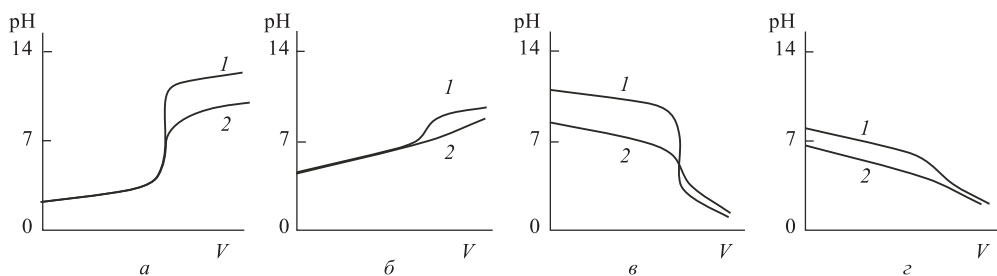


Рис. 6.4. Кривые титрования сильных и слабых кислот (а, б), сильных и слабых оснований (в, г), находящихся в растворе (1) и привитых к кремнезему (2)

находящихся в растворе и привитых к поверхности кремнезема. Во всех случаях pK_a групп в растворе и на поверхности равны. Видно, что в кислых средах ($pH < pK_{SiOH}$) влияние носителя практически отсутствует, тогда как в области $pH > pK_{SiOH}$ вид кривых титрования существенно меняется. В общем случае величина скачка при титровании уменьшается, и, например, для слабокислотных привитых функциональных групп ($pK_a \sim pK_{SiOH}$) определить точку эквивалентности не удастся. Более сложные зависимости наблюдаются для ПММ на основе амфотерных оксидов алюминия и циркония.

С помощью кислотно-основного титрования возможно определение буферной емкости сорбентов, постоянство которой в широком интервале pH необходимо в таких вариантах ионнообменной хроматографии, как, например, хроматофокусирование [2]. На рис. 6.5 представлены зависимости буферной емкости, рассчитанной из

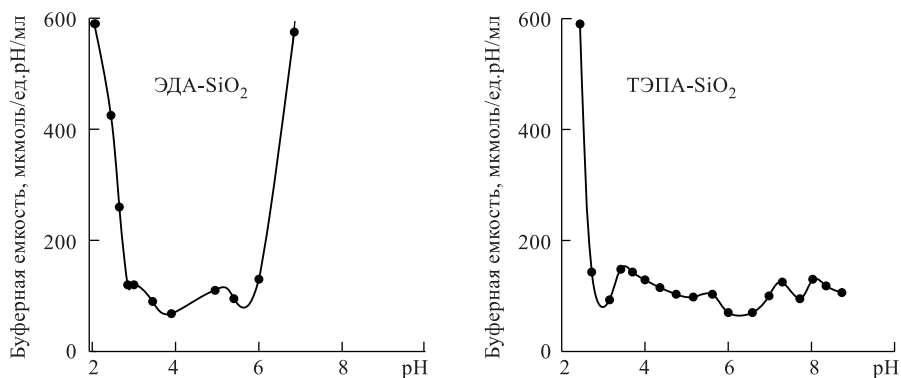
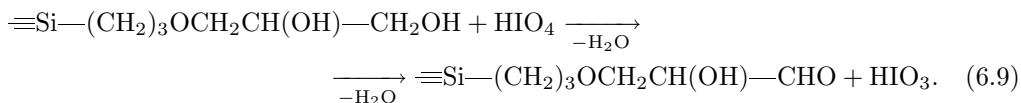


Рис. 6.5. Зависимость буферной емкости ХМК с привитыми аминогруппами от pH раствора, рассчитанные из кривых титрования ионообменников 0,1 М NaOH, $m_{\text{сорбента}} = 0,2$ г [2]

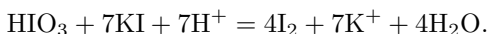
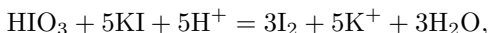
кривой кислотно-основного титрования, от pH для силикагеля с привитыми группами этилендиамина (ЭДА-SiO₂) и тетраэтиленпентамина (ТЭПА-SiO₂). Поскольку в составе молекул привитого тетраэтиленпентамина на поверхности присутствуют 5 аминогрупп с более широким распределением значений констант протонизации, чем для этилендиамина, то интервал постоянства буферной емкости для сорбента ТЭПА-SiO₂ заметно шире.

Следует отметить, что для ПММ с комплексообразующими группами определение концентрации привитых лигандов можно проводить с использованием стандартных растворов переходных металлов, однако при этом следует учитывать стехиометрию образующихся на поверхности комплексов и определенную сложность при определении конечной точки титрования.

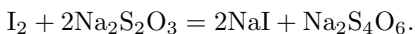
Окислительно-восстановительное титрование. Окислительно-восстановительное титрование используется для определения концентрации привитых групп, не обладающих выраженными кислотно-основными свойствами. Наиболее успешно данный вариант титрования применяется для определения диольных групп на поверхности силикагеля после его обработки 3-глицидоксипропилтриалкоксисиланами [3]. Диольные группы окисляются периодной кислотой:



Затем в реакционную смесь добавляется иодид калия

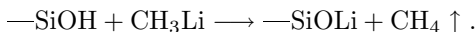


Выделяющийся иод оттитровывается тиосульфатом натрия до полного исчезновения желтой окраски:

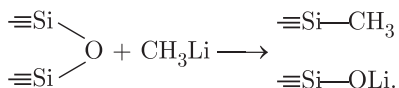


Концентрация привитых групп определяется по разности между результатами титрования образца сорбента и холостого опыта, содержащего только растворы периодной кислоты и иодида калия.

Вольмометрическое титрование. На практике часто возникает вопрос об определении силанольных групп. Возможности спектральных методов при работе с пористыми кремнеземными носителями ограничены, поэтому обычно для этой цели используют титрование силанольных групп метиллитием в среде безводного эфира или гексане по реакции [4]:



Реакция протекает количественно, объем выделившегося метана измеряют и рассчитывают количество силанольных групп; при этом силоксановые связи также реагируют с метиллитием, но без выделения метана:



Из-за высокой реакционной способности метиллития реакция чувствительна к присутствию влаги в реакционной смеси и непригодна для определения остаточных силанольных групп в ХМК с привитыми полярными группами, такими как OH, COOH, NH₂, SH, SO₃H и др.

6.2. Спектральные методы исследования

6.2.1. Колебательная спектроскопия. Для детального анализа строения поверхности твердых тел могут быть использованы многие современные инструментальные физико-химические методы [5, 6]. К важнейшим методам исследования химии поверхности модифицированных неорганических оксидов, включая контроль химического состава привитых групп и количества остаточных гидроксильных групп, а также процессов адсорбции на поверхности, относится ИК-спектроскопия [7–10]. ИК-спектроскопия (основной диапазон $50\text{--}5000\text{ см}^{-1}$; ближняя ИК-область спектра до 10000 см^{-1} , где проявляются комбинированные и обертоновые полосы) является мощным методом исследования колебательных переходов в изучаемых системах. Применительно к соединениям, закрепленным на поверхности неорганических оксидов, в частности к ХМК, этот метод позволяет разрешить следующие основные задачи:

1. выяснить, какие модифицирующие группы находятся на поверхности носителя;
2. привиты ли эти группы химически или адсорбированы;
3. взаимодействуют ли они между собой или с поверхностью матрицы;
4. каков механизм взаимодействия молекул модификатора с поверхностью модифицируемого материала;
5. какова пространственная структура привитых групп.

Довольно обстоятельно эти вопросы рассмотрены в книге В.А.Тертых и Л.А.Беляковой [9].

Однако, к сожалению, при исследовании ХМК возникает ряд трудностей, существенно снижающих информативность метода. Во-первых, наличие сильного поглощения в областях < 1200 и $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ от самого носителя препятствует изучению ряда функциональных групп, привитых к поверхности. Информативность метода в областях $> 3000\text{ см}^{-1}$ можно повысить, используя предварительное прокалывание исходного носителя при $500\text{--}600^\circ\text{C}$. При этом широкие полосы сужаются (на поверхности остаются в основном обособленные силанольные группы). По исчезновению или ослаблению полосы поглощения от этих групп (3750 см^{-1}) можно судить о протекании реакции иммобилизации органогалоген- и органоалкоксисиланов и органосилазанов [9]. Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием показано, что модифицирование дегидратированного аэросила метилтрихлорсиланом даже при комнатной температуре приводит к образованию связи $\text{Si}_{\text{кремнезем}}\text{—O—Si}_{\text{силан}}$, а на гидратированном аэросиле силан гомолитически поликонденсируется [11]. Однако применение предварительного прогрева образца при высоких температурах часто не может быть использовано для исследования готовых ХМК, поскольку они при этих температурах разрушаются. Интересно, что протекание реакции силанольных групп, например, с гексаметилдисилазаном, при температурах ниже 400°C происходит с образованием привитых триметилсилильных групп с выделением аммиака, а при температурах выше 430°C выделяется метан, то есть реакция идет по другому механизму [5]. Прогрев аэросила при 250 , 400 и 600°C показал, что при взаимодействии с парами гексаметилдисилазана структурные силанольные группы полностью вступают в реакцию уже при 50°C . Но в случае применения метоксисиланов проведение реакции модифицирования

изолированных силанольных групп необходимо осуществлять при температуре 150 °С, а для хлорсиланов — выше 300 °С [9].

Дополнительная сложность съемки ИК-спектров заключается в том, что содержание привитого органического вещества невелико, а применение бромида калия для получения качественных таблеток еще более снижает чувствительность метода. Прессование модифицированных образцов, особенно с алкильными привитыми группами (в отличие от приготовления таблеток из чистого кремнезема), требует большого экспериментального навыка, и получить целую таблетку стандартного размера удается очень редко. Лучше всего прессуются образцы ХМК на основе аэросилов и силохромов, тогда как ХМК, полученные модифицированием силикагелей (практически наиболее важные сорбенты и катализаторы), спрессовать очень трудно. Прессование таблеток алкильных ХМК на основе силикагеля КСК-2 осуществлено при давлении 214 МПа [12]. Обязательным условием для приготовления таблеток из силикагелей является применение очень мелких частиц или растирание крупных в тонкодисперсный порошок (диаметр частиц менее 10 мкм); при этом могут возникать новые осложнения, связанные с локальным перегревом при трении, с разрушением привитого слоя и с появлением немодифицированной поверхности в местах разлома частиц.

Учитывая изложенное, можно сказать, что максимально показательные спектры получаются лишь при специальной постановке эксперимента: вначале прессуют таблетку из чистого кремнезема, затем ее прокаливают для удаления воды и ОН-групп, связанных водородной связью, а полученную таблетку модифицируют в отсутствие влаги (в большинстве случаев из газовой фазы, поскольку при этом можно применять метод ИК-спектроскопии для мониторинга реакции иммобилизации силанов). Понятно, что такой подход не может являться общим для всех типов ХМК и часто не позволяет решить основную задачу — установление природы и структуры привитого слоя ХМК, модифицированного обычным жидкофазным способом. При этом полоса изолированных силанольных групп перекрывается поглощением парных силанолов и воды, адсорбированной из растворителя. В этом случае авторы [9] рекомендуют использовать полосу с максимумом 1068 см⁻¹, которая отвечает поглощению связи Si_{кремнезем}—О—Si_{силан}. Однако наблюдение за изменением интенсивности этой полосы затруднено из-за того, что сама матрица кремнезема сильно поглощает в области ниже 1200 см⁻¹. Поэтому необходимо применение ИК-спектрометров, использующих метод Фурье-преобразования для накопления сигналов и нахождения дифференциального спектра кремнезема до и после модифицирования [10, 13]. Информация, полученная ИК-спектроскопией при исследовании ХМК с привитыми группами, которые проявляют заметные взаимодействия с кремнеземной матрицей или друг с другом (карбоксильные, нитрильные, спиртовые, аминные и некоторые другие [7, 9, 14]), оказалась очень полезной [15] для выяснения механизма взаимодействия молекул модификатора и привитых групп с поверхностью кремнезема или между собой.

Получение информативных ИК-спектров от ХМК, содержащих только алкильные привитые группы, не способные к специфическому взаимодействию с поверхностными силанольными группами кремнезема или между собой, затруднительно; можно лишь констатировать присутствие определенных органических соединений на поверхности ХМК, но нельзя сделать никаких выводов о конформации привитых групп. В работе [16] приведены ИК-спектры, полученные от больших кусков таблеток ХМК, более информативные, чем описанные ранее [15]. Видны характерные полосы поглощения фенильных, аллильных и *трет*-бутильных групп.

Дополнительная обработка триметилхлорсиланом не приводила к изменениям ИК-спектра, что говорит о достаточно плотном покрытии поверхности первоначально привитыми группами.

Метод ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием успешно применен для демонстрации появления ковалентных связей между поверхностью кремнезема (аэросил) и привитыми винилсилильными группами (модификатор — винилтриэтоксисилан). Различие спектров до и после термообработки, при которой происходит реакция модифицирования, говорит о частичном исчезновении SiOH-групп. В спектрах проявляются новые полосы, которые приписывают [17] антисимметричным валентным колебаниям в группах Si—O—Si, образовавшихся на участках, где произошла химическая реакция между молекулами модификатора и силанольными группами.

ИК-спектроскопия в совокупности с фотоакустической спектроскопией [18] и со спектроскопией ЯМР- ^{13}C [19] способна показать, в какой таутомерной форме находится привитое соединение. Так, при исследовании β -дикетона, образовавшегося при поверхностной сборке путем взаимодействия ацетилацетона с кремнеземом, обработанным *n*-хлорфенилтриметоксисиланом, а также при изучении привитого к кремнезему ацетоацетамида найдено, что и 3-бензил-2,4-пентадидон, и ацетоацетамид в виде привитых групп присутствуют в основном в кето-форме, которая может связываться с некоторыми ионами металлов в кислых растворах. В щелочной среде могут образовываться енолят-ионы и металл-енолятные комплексы.

Метод ИК-спектроскопии с успехом применяется для исследования химически модифицированных неорганических оксидов. При этом важную роль играют другие сравнительные методы изучения тех же объектов для подтверждения эффектов, наблюдаемых в ИК-спектрах. Так, изучение методом ИК-спектроскопии диффузного отражения с Фурье-преобразованием (параллельно с исследованием спектров ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{29}Si с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом) прививки триметилсилильных групп после обработки кремнезема, модифицированного октадецилсиланом, смесью триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана (1:1) показало, что происходит устранение остаточных свободных силанолов (дополнительная силанизация, т. н. «энд-кепшинг») [20].

В работе [21] на мезопористых смешанных оксидах TiO_2 и SiO_2 , полученных золь-гель методом из соответствующего алкилтриметоксисилана и тетраметоксисилана с последующей низкотемпературной экстракцией сверхкритическим CO_2 , были ковалентно закреплены 3-хлорпропильные, 3-ацетоксипропильные и N,N-диметил-3-аминопропильные группы. Полученные аэрогели охарактеризованы термическим анализом, адсорбционным методом, ИК-спектроскопией и ^{29}Si - и ЯМР- ^{13}C -спектроскопией. Оказалось, что модифицированные аэрогели обладают невысокой термической устойчивостью. Связь Si—C разрывается при температуре около 150°C . Измерения методами ИК-спектроскопии диффузного отражения с Фурье-преобразованием и ЯМР показали, что происходит закрепление 3-ацетоксипропильных и N,N-диметил-3-аминопропильных групп, а часть 3-хлорпропильных групп подвергается гидролизу до соответствующего спирта. Полученные модифицированные аэрогели были применены в качестве катализаторов эпексидирования циклогексена и циклогексенола *трет*-бутилгидропероксидом и оказалось, что активность эпексидирования была значительно выше для катализаторов, модифицированных 3-ацетоксипропильными и N,N-диметил-3-аминопропильными группами, чем для немодифицированного аэрогеля.

Ковалентное закрепление органического модификатора доказано методом ИКС в работе [22]. Кремнезем перед стадией модифицирования подвергали дейтеро-

обмену и затем обрабатывали силаном. Понятно, что при физической сорбции силана дейтерированные силанольные группы на поверхности носителя сохраняются неизменными, а при ковалентном закреплении силана происходит образование силоксановых связей с молекулами модификатора и выделяется дейтерированный этанол. По ИК-спектрам дегидратированного аэросила, дейтерированного аэросила и аэросила, обработанного аминопропилтриэтоксисиланом, хорошо заметно, что дейтерированные силанолы исчезают, а появляются полосы, характеризующие привитые аминопропильные группы.

6.2.2. Электронная спектроскопия. Принципиальная возможность получения информативных УФ-спектров для модифицированных неорганических носителей следует из данных работ по изучению адсорбции различных соединений на немодифицированных кремнеземах, при которой не образуется ковалентной связи между кремнеземом и модификатором. Взаимодействие адсорбированных молекул с ОН-группами поверхности с образованием водородных связей вызывает смещение полос поглощения в коротковолновую область; смещение в длинноволновую область объясняется увеличением полярности адсорбированных молекул в возбужденном состоянии [23, с. 293–313].

Электронная спектроскопия может дать ценную информацию о строении поверхностных слоев химически модифицированных материалов, привитые группы которых способны к сильному специфическому молекулярному взаимодействию с гидроксильными группами поверхности неорганического оксида, между собой или с молекулами сорбата, однако этот метод не нашел широкого распространения и используется в основном для исследования процессов комплексообразования на поверхности при наличии окрашенных комплексов.

Основная трудность при использовании электронной спектроскопии применительно к модифицированным неорганическим оксидам заключается в большом рассеянии света в УФ-области спектра, существенно большем, чем, например, в ИК-области. Для уменьшения эффекта рассеяния света часто используют суспендирование исследуемого образца в иммерсионных жидкостях, например, в глицерине. Высокая вязкость глицерина позволяет получать устойчивые взвеси довольно крупных частиц (диаметром до 0,01 см), седиментация которых за период съемки спектра незначительна.

Поглощение света в глицериновых суспензиях подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера. При этом, однако, из-за неравномерности пропускания света в разных участках взвеси можно получать лишь усредненные значения интенсивности полос в спектрах, которые, как правило, занижены по сравнению с истинными. В работе [23] показано, что для частиц аэросила с $d_{\text{ч}} = 5 \cdot 10^{-6}$ см занижение оптической плотности при $\lambda = \lambda_{\text{макс}}$ не превышает 7%.

Влияние глицерина на положение максимума полосы поглощения обычно незначительно, что позволяет проводить сравнение полученных спектров с данными для гомогенных систем, например, с водными растворами.

Описанная методика дает наилучшие результаты в видимой области спектра, где рассеяние света незначительно. При $\lambda < 350$ нм наблюдается увеличение оптической плотности, что связано с усилением рассеяния света. Этот эффект уменьшается при использовании взвесей с малым размером частиц ($d_{\text{ч}} < 0,01$ см), поэтому для съемки электронных спектров целесообразно использовать аэросил или хрупкие виды кремнезема (например, силохром), легко поддающиеся размельчению.

Информацию об электронном строении привитых соединений можно получить также по электронным спектрам диффузного отражения [9, 10, 24] и фотоакустической спектроскопии [25]. К достоинствам этих методов следует отнести возможность регистрировать спектры от твердых образцов.

6.2.3. ЭПР-спектроскопия. Главным достоинством ЭПР-спектроскопии, выгодно отличающим его от большинства других спектральных методов изучения поверхности ПММ, является высокая чувствительность. Метод ЭПР позволяет получать информативные спектры для образцов с содержанием парамагнитного компонента порядка 0,001 ммоль/г. Также метод можно использовать и для изучения твердых веществ, не содержащих парамагнитных частиц. Для этого образец обрабатывают специально подобранным веществом — парамагнитной меткой, которая взаимодействует с тем или иным центром поверхности. Аналогичную методику можно использовать также для изучения поверхности модифицированных неорганических оксидов.

Однако метка является инородным включением, поэтому ее подвижность не обязательно соответствует реальному состоянию молекулы в отсутствие метки. Следует отметить, что ЭПР дает информацию лишь о локальной подвижности отдельных групп в органическом слое на поверхности носителя.

ЭПР-спектроскопию можно использовать и для доказательства прививки реагентов к поверхности кремнезема. Уже довольно давно разработаны методы прививки к кремнезему стабильных радикалов, в частности, феноксильных и иминоксильных [26, 27]. Кроме того, анализ ЭПР-спектров позволяет судить о подвижности привитых радикалов, о зависимости их подвижности от температуры и растворителя. Так, в работе [28] была определена конформация радикалов $(^*)\text{SiOC}^*\text{H}_2$ при сравнении спектров ЭПР с результатами квантово-химических расчетов. На основе экспериментальных данных характеристичные времена (τ_c) вращательной подвижности радикалов $(^*)\text{SiOC}^*\text{H}_2$, привитых на поверхность кремнезема, были определены в температурном интервале от 77 ($\tau_c = 15,8 \cdot 10^{-8}\text{с}$) до 295 К ($\tau_c = 1,3 \cdot 10^{-8}\text{с}$).

Ширина линии в спектре зависит от спин-спинового взаимодействия привитых радикалов, уменьшающегося с ростом расстояния между частицами. Таким образом, анализируя характер уширения в ЭПР-спектрах образцов с различной поверхностной концентрацией привитых радикалов, можно получить ответ на один из ключевых вопросов синтеза химически модифицированных материалов: равномерно или нет происходит прививка модифицирующих молекул к поверхности носителя.

Метод ЭПР-спектроскопии является одним из наиболее удобных и информативных методов изучения процесса комплексообразования таких ионов металла, как медь (II), титан (III), марганец (II), хром (III), кобальт (II) и др. Сравнение основных параметров ЭПР-спектров (g_\perp , g_\parallel и $g_{\text{ср.}}$) нанесенных комплексов с данными для аналогичных гомогенных систем позволяет надежно определить состав образующихся на поверхности сорбента комплексов. Так, в работе [29] были исследованы методом ЭПР поверхностные амидные и дитиокарбаматные комплексы меди (II) (с диамагнитными и парамагнитными лигандами) на модифицированном силикагеле. По полученным ЭПР-спектрам видно образование поверхностных комплексов меди (II) и аддуктов со смешанными координационными сферами. Эти данные использованы для определения наиболее вероятного ближайшего окружения комплексообразующего агента. Авторами работы [30] проведено ЭПР-спектроскопическое ис-

следование тройных медь (II)-комплексов на поверхности кремнезема. Анализируя ЭПР-спектры, можно определить стереохимию комплексов и характер распределения металла на поверхности носителя.

Например, в работе [31] проведено ЭПР-исследование продуктов превращения 3,6-трет-бутилпирокатехола на оксидах алюминия, цинка, кремния и титана. Авторы установили, что на поверхности этих оксидов происходит образование радикалов семихинона и феноксазила и металлокомплексов с семихиноновыми лигандами. В случае модифицирования оксида кремния примесями оксида титана поверхность такого смешанного оксида проявляет более высокую реакционную способность при образовании комплексов с органическим субстратом.

6.2.4. ЯМР-спектроскопия. С 70-х годов XX в. для изучения химически модифицированных неорганических оксидов, в первую очередь ХМК, стали использовать спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР), причем перспективными направлениями в этой области в настоящее время являются ЯМР- ^{29}Si - и ^{13}C -спектроскопия [32, 33] и ЯМР — спин-эхо. Это связано с тем, что наиболее широко распространенный метод ЯМР-спектроскопии — протонный магнитный резонанс (ПМР) высокого разрешения — мало применим для исследования ХМК из-за очень сильного дипольного уширения сигнала (на 2–3 порядка). Правда, авторы работы [30] применили дейтериевый ЯМР для исследования кремнезёмов, модифицированных алкильными цепями. Селективно дейтерированные *n*-алкилдиметилхлорсиланы были как химически закреплены, так и физически адсорбированы на пористых кремнезёмах. ЯМР- ^2H -спектры от этих образцов были записаны при 46,1 МГц. Если для физически сорбированных силанов наблюдались резкие резонансные линии, подобные тем, которые получают для жидких образцов, что указывало на полное усреднение квадрупольных взаимодействий, то широкие лорентцовские резонансные полосы наблюдались для всех ХМК, но их ширина была меньше, чем можно было ожидать для этих условий. Примерно такая же ширина линий наблюдалась для дейтронов в первом и четвертом положениях, но она уменьшалась по мере расположения дейтронов ближе к концу цепи. Форму линий авторы объяснили наличием медленного движения и отсутствием единственной оси переориентации. Также были измерены как функция температуры времена спин-решеточной релаксации для химически модифицированных поверхностей, и они подтвердили, что имеются по меньшей мере два типа движения.

Применение ЯМР-спектрометра для измерения широких линий также обычно не дает возможности получить информативный ЯМР-спектр ХМК, хотя если подвижность протонов ОН-групп и воды, содержащихся в кремнеземе, и протонов привитых групп различна, можно ожидать двухкомпонентный сигнал ЯМР широких линий. Однако в 80-х годах экспериментально наблюдался один широкий неразрешенный сигнал, что, вероятно, было связано с очень малой подвижностью привитых цепей (для ХМК- C_{16} и для ХМК- C_{16} , дополнительно силанизированного триметилхлорсиланом — ХМК- C_{16}/C_1) [12]. Несколько позднее [35] было проведено исследование структуры и динамики диметилоктадецилсилильных групп, привитых на кремнеземе, при помощи широкополосного ЯМР- ^2H -спектрометра. Для того, чтобы воспроизвести теоретическую модель формы ^2H -линий, наблюдаемых для C_{18} -кремнезема, авторы приняли, что на его поверхности присутствуют разнообразные окружающие группы, и эта гетерогенность проявляется в различных деталях движения силановых групп, закрепленных в различных участках на поверхности

Si_{18} -кремнезема. ^2H -спектры, полученные на образцах Si_{18} -кремнезема при температурах ниже комнатной, по-видимому, являлись суперпозицией двух форм линий, что указывает на движение некоторых силановых групп путем простых перескоков между двумя положениями, тогда как другие движутся по более сложным маршрутам. При -50°C добавление различных смачивающих жидкостей может самым разным образом влиять на форму ^2H -линий. На основании полученных ЯМР-данных авторы предложили для Si_{18} -кремнезема довольно простые поверхностные структуры.

В современных ЯМР-исследованиях широко используются резонансные сигналы от стабильных изотопных атомов ^{13}C , ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si и других, даже ^{129}Xe [36], причем оказалось, что ЯМР- ^{129}Xe -спектроскопия является ценным инструментом для исследования структуры и динамического поведения различных материалов. Из-за большой поляризуемости ксенон чрезвычайно чувствителен к локальному окружению. Он пригоден для исследования цеолитов, клатратов, аморфных твердых тел, полимеров и белков. Если ксенон адсорбируется на кремнеземе, то можно различить окружение во внутри- и межчастичном пространстве по химическому сдвигу полосы ^{129}Xe , в том числе проследить влияние термической обработки, например, двумерной спектроскопией. Так, определено, что повышение температуры обработки приводит к изменению поверхности кремнезема и к увеличенной подвижности газообразного ксенона в сетке пор.

Применение ЯМР- ^{29}Si - и ^{13}C -спектроскопии для исследования пористого твердого тела, в частности, химически модифицированных неорганических оксидов, стало возможно после внедрения в ЯМР-спектроскопию методов кросс-поляризации (КП) [37] и вращения под магическим углом (ВМУ) [38]. Получаемая ширина линии сравнима с шириной линии в методе ЯМР высокого разрешения, а кросс-поляризация позволяет значительно уменьшить времена релаксации ядер ^{13}C и ^{29}Si . Метод ЯМР- ^{29}Si и ^{13}C с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом является более мощным инструментом исследования ХМК, чем ИК-, УФ-, ЭПР-спектроскопия, так как позволяет не только различить разные структурные элементы, но и дифференцировать ХМК по способу приготовления. Поскольку эффективность кросс-поляризации зависит от расстояния $\text{Si}-\text{H}$, то внутренние атомы Si не вносят вклад в спектр ЯМР-КП/ВМУ [39, 40]; именно поэтому этот метод пригоден для изучения привитого органического слоя на поверхности кремнезема.

В спектре ЯМР-КП/ВМУ кремнезёмов с привитыми алкильными радикалами резонансный сигнал от концевой (метильной) группы сдвигается в более высокие поля при уменьшении длины цепи от 17 до 3 метиленовых звеньев. Так, для ХМК с 18, 8 и 4 атомами углерода в привитых цепях химический сдвиг для CH_3 -группы равен $12,5 \pm 0,4$; 11,9 и 10,6 м.д. соответственно.

Монофункциональные силаны (с одной якорной группой в якорной группировке) легко идентифицировать по поглощению SiCH_3 -групп в области 3,4–0,5 м.д. Этот сигнал отсутствует у ХМК, модифицированных трифункциональными силанами, так как в молекулах модификаторов нет SiCH_3 -групп.

По сигналам ЯМР- ^{13}C -КП/ВМУ и ЯМР- ^{29}Si -КП/ВМУ трудно отличить триметилсилильную группу от алкилдиметилсилильной. О присутствии привитых триметилсилильных групп после дополнительной силанизации можно судить по разности интенсивностей ЯМР- ^{13}C -сигнала в области 0 м.д. между исходным и дополнительно силанизированным образцами ХМК.

Оба резонансных метода Байер и др. [39, 40] применили в исследовании ХМК с привитыми *n*-бутил-1-диметил-, 10-ундецен-1,1-диметил-, 11-ацетоксиундецил-1-диметил-, 10-карбометоксидецил-1-диметил- и 11-ацетоксиундецил-1-силильными группами для доказательства протекания реакции на поверхности кремнезема. Резонансный сигнал в спектре ЯМР- ^{13}C -КП/ВМУ привитого монофункционального модификатора сдвинут в более высокую область на 2 м.д. по сравнению с сигналом от исходного галогенсилана в жидком состоянии. Для привитого монофункционального силана химический сдвиг сигнала от атома углерода, соединенного с атомом кремния, на 4 м.д. ниже, чем наблюдаемый у привитого трифункционального модификатора.

Метод ЯМР- ^{29}Si -КП/ВМУ позволяет судить о функциональности модификатора, т.е. о числе связей привитой группы с поверхностными ОН-группами кремнезема. Прививка триалкоксисиланов приводит к образованию добавочных полос –56,6 и –53,2 м.д., что соответствует образованию новой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ между поверхностью и модификатором; таким образом, модификатор реагирует в основном бифункционально. Более слабый сигнал в области –46 м.д. отвечает монофункциональной реакции, а пик –66 м.д. обусловлен образованием поли- или олигослоев или соединением соседних привитых групп связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Если сигнала ЯМР- ^{13}C -КП/ВМУ в области 50 м.д. не наблюдается, то это свидетельствует об отсутствии этоксигрупп в привитом слое.

Авторы работы [39] применили ЯМР- ^{13}C и ^{29}Si -КП/ВМУ для исследования промышленных фаз ХМК- C_8 и ХМК- C_{16} . Они обнаружили, что трифункциональные модификаторы дают резонансные полосы –48, –57 и –66 м.д. Димеры не удалось отличить от олигослоев, но монослой отличался от конденсированного силана. Последующая силинизация триметилхлорсиланом была обнаружена по дополнительному ^{29}Si -резонансу в области 12–13 м.д. Таким образом авторы показали, что сферисорб ODS-2, ODS-гиперсил и нуклеосил C_{18} дополнительно силинизированы, а нуклеосил C_8 — нет. Они доказали, что фирма «Мерк» использует бифункциональные модификаторы (диметокси- или диэтоксиметилоктадецилсилан — полосы –9,9 и 18,2 м.д.). Сигнал 12 м.д. обнаружен не был. Вероятно, возможна дальнейшая силинизация диалкоксидиалкилсиланом, что приводит к образованию полислоев, где каждый атом кремния в привитой молекуле соединен с двумя органическими группами.

Кроме того, в спектрах ЯМР- ^{13}C -КП/ВМУ некоторых образцов ХМК обнаружены две полосы — 50 и 44 м.д. Так как метоксигруппа дает полосу в области 49 м.д., то полоса 50 м.д. принадлежит группам SiOCH_3 , которые могут образоваться из исходного силана или из-за гидролиза при хранении или хемосорбции метанола при промывке. Таким образом, полоса 44 м.д. вызвана адсорбцией метанола, связанного водородными связями с поверхностью кремнезема, а полоса 50 м.д. — хемосорбированным метанолом. Авторы [39] отмечают, что оба эти пика исчезают при продолжительном прогревании в вакууме при 120 °С, поэтому объяснение, данное в работе [41] для кремнезема, модифицированного хлорметилфенилтриметоксисиланом, где полосы 43 и 50 м.д. приписаны бензильным атомам углерода, вероятно, неправильно.

Метод ЯМР- ^{13}C -КП/ВМУ был применен также для исследования кислотных центров на поверхности при адсорбции *n*-бутиламина [42], для изучения молекулярного движения в *n*-алкилсиланах, привитых к поверхности кремнезема [43], для установления корреляций между свойствами ХМК с привитыми алкильными группами (ХМК- C_3 , ХМК- C_{18} , ХМК- C_{18}/C_1 ХМК- C_8/C_1) в высокоэффективной

жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и их ЯМР-спектроскопическими характеристиками [44].

Метод ЯМР- ^{29}Si -КП/ВМУ полезен при выяснении механизма реакции хлорсиланов с поверхностными силанольными группами. Д. Синдорф и Г. Масель использовали метод для изучения силилирования кремнезема триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом в паровой фазе, с гексаметилдисилазаном [45] с метилтрихлор-, диметилдиэтоксид- и метилтриэтоксисиланами [46]. Во всех случаях продукты характеризуются прежде всего присоединением одной молекулы силана к одному силанольному атому кремния. Реакция с этоксисиланами менее поддается количественной интерпретации, но, вероятно, близка по механизму к реакции с хлорсиланами. Присутствие воды ведет к гидролизу и конденсации молекул силана, но этоксисиланы более устойчивы к гидролизу, чем хлорсиланы, и при этом требуется заметное количество воды и повышенная температура. Обнаружено, что в случае хлорсиланов продукты реакции претерпевают дальнейшие превращения с образованием связи между молекулой модификатора и вторым силанольным атомом кремния (бифункциональная реакция).

Структура кремнезема, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) при разных температурах охарактеризована при помощи ЯМР- ^{13}C и ^{29}Si в работе [47]. Исследования структур АПТЭС-силикагеля показывают, что аминогруппы в образцах, приготовленных в сухом толуоле, могут быть либо связанными водородной связью, либо протонированы кислыми силанолами поверхности силикагеля. Относительное количество протонированной формы увеличивается с возрастанием количества воды, находящейся на поверхности силикагеля. Гидратация кремнезема также влияет на химическое окружение аминогрупп в образцах, приготовленных в водном растворе. Относительные интенсивности ЯМР- ^{13}C -КП/ВМУ-спектров были использованы для определения числа остаточных этоксигрупп на молекулу силана-модификатора. Для образцов, приготовленных в сухом толуоле, число прореагировавших этоксигрупп увеличивалось с возрастанием количества воды на поверхности силикагеля. Для образцов, приготовленных в водном растворе, по ЯМР- ^{13}C -спектрам видно, что реакция этоксигрупп прошла полностью. В спектрах ЯМР- ^{29}Si -КП/ВМУ наблюдались три разных типа окружения силановых групп на границе силан — силикагель, соответствующих присоединению силана через одну, две или три силоксановых связи. Число силоксановых связей, образованных в процессе синтеза АПТЭС-силикагеля, было наибольшим для образцов силикагеля с максимальным количеством воды на поверхности силикагеля при температурах последующей термической обработки выше 150°C .

Из приведенных выше данных видно, что методом ЯМР- ^{13}C - и ^{29}Si -КП/ВМУ можно установить, была ли проведена дополнительная силанизация, и оценить по интегральной кривой спектра соотношение привитых групп модификатора с длинной цепью и привитых после дополнительной силанизации триметилсилильных групп. В практической работе это бывает необходимо знать, в частности, для прецизионных хроматографических опытов, когда сорбенты, имеющие одинаковое процентное содержание углерода и одинаковую (по описанию) поверхность, резко различаются по хроматографическим характеристикам.

В импульсном методе ЯМР — методе спинового эха — не происходит значительного уширения резонансного сигнала, как в ЯМР высокого разрешения, где большое число линий в спектре и локальные изменения магнитной восприимчивости вызывают перекрывание линий и дополнительное уширение на 1–3 порядка. Поэтому метод спинового эха позволяет получить дополнительную информацию

о молекулярном движении в ХМК [12], так как если привитые группы обладают заметной подвижностью, можно определить естественную ширину резонансных полос практически независимо от их положения в спектре. Отсюда можно определить и подвижность ответственных за эту полосу групп; при этом сигналы спин-эхо от протонов неподвижных или малоподвижных групп или привитых молекул в ХМК, а также от прочно связанных ОН-групп затухают за время менее 10^{-5} с и при сравнительно больших временах наблюдения не регистрируются. На кривой спада амплитуды сигнала спинового эха от протонов менее подвижных групп должен обнаруживаться быстрый спад (широкие полосы протонного резонанса), а от более подвижных — медленный (из-за малой разности резонансных частот, т. е. для узких полос протонного резонанса).

Сравнение амплитуды медленно спадающей компоненты, экстраполированной к нулевому интервалу времени, и амплитуды сигнала от эталонных образцов с известным содержанием воды показало, что медленно спадающая компонента по амплитуде соответствует количеству протонов в образце (отклонение 1–2 %) [48], поэтому по количеству подвижных протонов можно судить о подвижности привитых групп.

Несмотря на вероятный широкий спектр частот, характеризующих участки с различной конформационной подвижностью, для ХМК с одним типом привитых групп наблюдается единая компонента спада спинового эха. Если же в образце присутствуют различные по подвижности группы, то в ходе кривых спада будет проявляться заметное изменение из-за замедления или ускорения движения на этих участках. Происходит изменение параметра спин-спинового взаимодействия T_2 , причем должно отчетливо выявляться различие в частотах перехода для различных концентраций привитых цепей и для различной длины этих цепей, когда наблюдаются разные ширины резонансных полос. По этим данным можно оценить частоты движения, относящиеся к конформационной подвижности [49].

Метод ЯМР-спин-эхо был применен для исследования образцов ХМК-С₁₆ и ХМК-С₁₆/С₁, полученных с применением трифункциональных модификаторов (трихлорсиланов) [12]. Для дополнительно силанизированного образца суммарная кривая спада амплитуд сигнала имеет две компоненты, характеризующие протоны различных по подвижности групп. Времена T_2 для быстро спадающей компоненты на разных образцах равны 0,10–0,13 мс, а для медленно спадающей — 0,44–0,31 мс соответственно.

Если дополнительная силанизация не проведена, то для образца ХМК-С₁₆ наблюдается однокомпонентная кривая спада, что свидетельствует о примерно одинаковой подвижности всех привитых групп. Таким образом, метод ЯМР — спин-эхо позволяет совершенно однозначно судить о том, что дополнительная силанизация проведена не была, поскольку при этом на кривой спада амплитуд сигналов спинового эха отсутствует дополнительная компонента.

6.2.5. Мессбауэровская спектроскопия. Одним из высокоинформативных неразрушающих методов исследования структуры твердого вещества является метод мессбауэровской спектроскопии, он же — метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Метод позволяет получить, например, данные о жесткости закрепления, динамике диффузии, доле π - и σ -связывания, степени ионности окружения «сигнального» атома. Применимость этого метода для изучения динамики атомов олова на поверхности кремнезема была показана еще около 40 лет назад [50]. Однако с тех пор метод мало применялся для исследования привитого слоя химически модифицированных

носителей. Это связано, по-видимому, с тем, что обычно используемые в ЯГР элементы (олово, железо, сурьма, теллур, иод, иридий, редкоземельные элементы), как правило, не способны к образованию прочных систем связей, закрепляющих привитые органические группы на поверхности. Исключением являются лишь олово и сурьма. В то же время в литературе практически нет упоминаний об использовании сурьмаорганических соединений для модифицирования поверхности неорганических носителей. Правда, работы, ведущиеся в настоящее время в лаборатории органического катализа химического факультета МГУ, свидетельствуют о том, что сурьмаорганические соединения могут быть использованы для модифицирования поверхности кремнезема (с сохранением связей Sb—C в привитом слое), а полученные объекты можно изучать с помощью ЯГР на изотопе ^{121}Sb . Однако эти исследования в настоящий момент не завершены.

Оловоорганические соединения в то же время используются для получения химически модифицированных кремнезёмов (хотя работ, посвященных такому модифицированию, относительно немного). В литературе имеются немногочисленные работы, связанные с использованием метода ЯГР для изучения привитого слоя химически модифицированных кремнезёмов; во всех этих работах «сигнальными» атомами служили атомы изотопа олова ^{119}Sn . В упомянутой статье [50] ионы Sn^{2+} были закреплены на поверхности кремнезема с помощью ионного обмена. Однако подобный объект не содержит привитого слоя в обычном понимании этого термина.

Авторами [51] метод ЯГР был использован для изучения поверхности кремнезема с привитыми бутилстаннильными группами. Было показано, что при обработке кремнезема тетрабутилстаннаном при повышенной температуре происходит прививка трибутилстаннильной группы на поверхность; дальнейшее повышение температуры ведет к образованию на поверхности различных (и довольно многочисленных) типов оловосодержащих групп.

В работах [52, 53] методом ЯГР были исследованы кремнезёмы, химически модифицированные этиловохлоридами $\text{Et}_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n = 1 \div 3$). Было показано, что модифицирование происходит, связи Sn—C в процессе модифицирования не разрываются, а исследуемые объекты представляют собой именно химически модифицированные кремнезёмы, а не механическую смесь продуктов гидролиза хлоридов и силикагеля. Кроме того, в этих работах выяснено, что жесткость закрепления атомов на поверхности кремнезема возрастает по мере уменьшения n . Авторы связывают это с увеличением числа связей, образуемых между атомами олова и поверхностью кремнезема. Отмечено, что для исследованных образцов наблюдается эффект Гольданского — Карягина, что свидетельствует об анизотропии колебаний атомов олова в привитом слое. Определены также заселенности s - и p -орбиталей привитых атомов олова [53].

Таким образом можно сделать вывод, что метод ЯГР, в принципе, позволяет получать многие важные характеристики привитого слоя химически модифицированных носителей. Однако применение его ограничено тем, что набор соединений, которые могут в этом случае быть использованы для модифицирования поверхности, весьма мал. В то же время применение этого метода для изучения поверхности таких носителей, как SnO_2 , Sb_2O_3 и др. затруднено, так как в этом случае сигналы поверхностных атомов будут заглушены мощными сигналами атомов, находящихся в объеме носителя.

6.2.6. Термолинзовая спектроскопия. Термолинзовая спектроскопия (ТЛС) относится к достаточно широко распространенным в аналитической химии термооптическим методам [54]. Эти методы основаны на регистрации изменения показателя преломления, вызванного поглощением электромагнитного излучения вследствие безызлучательной релаксации молекул, поглотивших излучение. Из-за равновесного перераспределения температуры в облучаемом образце устанавливается профиль показателя преломления, определяемый пространственным распределением энергии в падающем (индуцирующем) луче. В случае ТЛС образуется оптический элемент, подобный рассеивающей линзе, фокусное расстояние которой зависит от оптической плотности исследуемого образца.

ТЛС получила наибольшее распространение среди термооптических методов благодаря таким возможностям, как высокая инструментальная чувствительность, позволяющая детектировать оптическую плотность в жидких образцах вплоть до 10^{-7} – 10^{-8} , определять концентрации веществ до 10^{-12} М, анализировать объемы до 10^{-15} л и детектировать в них количества вещества на уровне сотен молекул. Возможность использования всего многообразия методов и подходов традиционной спектрофотометрии, а также неdestructивность ТЛС позволяет применять этот метод для работы с широким кругом определяемых веществ. Обычно с помощью ТЛС исследуют жидкие образцы, в которых определяют вещества, чаще всего красители или хелаты металлов, поглощающие излучение индуцирующего лазера. Однако недавно было показано, что чувствительность метода ТЛС достаточно велика, чтобы измерять концентрацию красителей на непористых поверхностях стекол. Так, авторы [55] исследовали при помощи ТЛС адсорбированный на стекле краситель акридиновый оранжевый в условиях полного внутреннего отражения.

Исследование химически привитых слоев методом ТЛС проведено в работе [56] на примере закрепленного на аминированном стекле красителя ярко-красного 5СХ. В работе использовался двухлазерный термолинзовый спектрометр [57], причем термолинза индуцировалась излучением аргонового ионного лазера ($\lambda = 514,5$ нм, максимальная мощность в образце 180 мВт), а в качестве зондирующего был применен гелий-неоновый лазер ($\lambda = 632,8$ нм). Для выявления возможностей метода исследовали образцы, содержащие заведомо неплотный привитый слой. Установлено, что метод ТЛС позволяет оценить поверхностную концентрацию красителя и обнаружить «проплешины» в привитом слое.

Важнейшее достоинство метода ТЛС состоит в том, что он позволяет изучать молекулярные слои, закрепленные на непористых поверхностях, а это является достаточно трудной задачей вследствие малого содержания привитого материала. Недостатки метода ТЛС — сложность экспериментальной установки, ее большие габариты, а также ограниченный круг прививаемых молекул (красители). Заметим, что в работе [56] было обнаружено, что в условиях эксперимента молекулы красителя подвергаются фотодеструкции под действием лазерного излучения, но поскольку время существования красителя достаточно для его детектирования, возникает возможность изучать процесс фотодеструкции привитых слоев.

6.2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.* Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS), известная также как электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА, ESCA), весьма широко используется

*Раздел 6.2.7. написан канд. хим. наук А. Ю. Стахеевым

для исследования химических реакций на поверхности твердых тел практически с момента разработки метода. В первую очередь это обусловлено тем, что метод обладает высокой поверхностной чувствительностью, и, в отличие от методов оптической спектроскопии или ЯМР, позволяет проводить практически полный химический анализ поверхностного слоя, а также получать информацию о валентном состоянии элементов [58].

Метод РФЭС основан на явлении фотоэффекта. Образец, находящийся в вакууме, облучается потоком рентгеновских квантов невысокой энергии (как правило $\sim 1200\text{--}1400$ эВ). Поглощение квантов атомами образца вызывает фотоэмиссию электронов со всех уровней, энергия связи электронов на которых меньше энергии квантов излучения, падающего на образец. Кинетическая энергия эмитируемых фотоэлектронов определяется разностью между энергией квантов падающего излучения и энергией связи электронов в атоме.

Высокая поверхностная чувствительность метода определяется тем, что толщина слоя, который могут пройти фотоэлектроны с кинетической энергией $< 1200\text{--}1400$ эВ без потери энергии на неупругое рассеяние, составляет 2–5 нм.

Возможность определения валентного состояния элементов связана с тем, что изменение зарядового состояния атома приводит к небольшому, но хорошо фиксируемому сдвигу пика соответствующего элемента в спектре. При изменении зарядового состояния на ± 1 происходит изменение химического сдвига на 0,5–1 эВ.

Более тонкий анализ формы линий в фотоэлектронных спектрах позволяет получить информацию о координационном состоянии атомов на поверхности. Так, например, было показано [59], что можно легко идентифицировать ионы Ni^{2+} , находящиеся в тетраэдрической, октаэдрической и плоско-квадратной координации по интенсивности спутанных линий $\text{Ni } 2p_{3/2}$. Этот подход был с успехом использован для исследования процесса формирования фталоцианинов Ni, Co, Rh и Ru, инкапсулированных в решетке цеолита Y [60].

Безусловно, метод обладает рядом ограничений. Одно из основных ограничений связано с тем, что исследуемые образцы должны находиться в вакууме ($\sim 10^{-8}\text{--}10^{-9}$ мм рт. ст.). Кроме того, в ходе регистрации спектра образец облучается сравнительно интенсивным потоком рентгеновского излучения, что эквивалентно его нагреву до $60\text{--}100^\circ\text{C}$. Это делает невозможным исследование образцов, склонных к разложению в таких условиях.

Существует также ряд ограничений, обусловленных различной элементной чувствительностью метода. Так, например, чувствительность метода к элементам платиновой группы в 10–15 раз выше, чем к таким элементам, как B, N, Si или Al (в расчете на их атомное содержание). Другим серьезным ограничением является то, что на поверхности образца всегда присутствуют углеродсодержащие фрагменты (например, следы масла диффузионных насосов вакуумной системы спектрометра). Это весьма затрудняет исследование химических превращений с участием углеродсодержащих соединений.

Несмотря на упомянутые ограничения, исследование привитых поверхностных соединений методом РФЭС позволяет получить богатую информацию об их структуре, а также о характере взаимодействия с носителем.

Так, например, методом РФЭС было детально исследовано химическое состояние аминогрупп на поверхности SiO_2 , модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисилоном [61, 62]. Было показано, что в спектрах линии N 1s присутствуют 2 пика с энергиями связи 398,8 и 401,0 эВ, отнесенные соответственно

к свободным и протонированным аминогруппам. Более того, было обнаружено, что первичные аминогруппы имеют тенденцию трансформироваться в амидные структуры, что приводит к уменьшению интенсивности пика при 398,8 эВ и появлению сигнала в области 399,8 эВ [61]. При этом происходит закономерное увеличение концентрации протонированных аминогрупп с увеличением кислотности среды [62].

Более детальная информация может быть получена с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения [63]. Так было установлено, что в присутствии основания взаимодействие аминогрупп с силанольными группами поверхности кремнезема ослабевает, тогда как вода промотирует это взаимодействие.

Традиционно РФЭС интенсивно используется и для исследования состояния металлокомплексов, закрепленных на поверхности различных носителей. Так, в работе [64] было исследовано валентное состояние марганца, а также химический состав иммобилизованного тетрафенилпорфирина марганца, используемого как катализатор эпоксидирования циклооктена. Интересно, что помимо этой традиционной информации сопоставление данных РФЭС, ИК- и УФ-спектроскопии, а также оптической спектроскопии с использованием поляризованного света позволило сделать вывод о том, что молекулы тетрафенилпорфирина ориентированы параллельно поверхности носителя и практически не взаимодействуют друг с другом.

В работе [65] были исследованы комплексы основания Шиффа с Cu и Co, иммобилизованные на поверхности кремнезема. Анализ относительных атомных концентраций показал, что в условиях проведения жидкофазного каталитического окисления структура комплексов остается неизменной. Аналогичный подход, основанный на анализе относительных атомных концентраций элементов, входящих в состав комплекса, был использован при исследовании процесса взаимодействия аммиакатных комплексов Ir, Rh, Pt, Pd с карбоксильными группами поверхности окисленного углеродного носителя. Было установлено, что взаимодействие комплексов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ с карбоксильными группами приводит к элиминированию одного или двух NH_3 -лигандов и образованию ковалентной связи металл — кислород [66].

Использование метода РФЭС в работе [67] при исследовании Pd-металлокомплексного катализатора селективной со-олигомеризации 1,3-бутадиена с диоксидом углерода, иммобилизованного на поверхности полистирола и кремнезема, позволило установить различную координацию палладия в зависимости от типа используемого носителя. При этом было показано, что существует корреляция между координацией палладия и его каталитическими свойствами.

Таким образом, с помощью метода РФЭС можно получить ценную информацию о степени окисления элементов, типе их координации, а также их концентрации на поверхности, что затруднительно сделать другими методами.

6.3. Адсорбционные и хроматографические методы

6.3.1. Исследование адсорбционных равновесий в статических условиях. Объемные и весовые адсорбционно-статические методы получили очень широкое распространение для исследования свойств поверхности твердых тел [5, 6, 68–75]. Анализируя изотермы адсорбции, можно сделать определенные выводы о характере поверхности адсорбента, о природе взаимодействия адсорбат — адсорбент и

адсорбат — адсорбат, а также рассчитать основные структурные характеристики пористых твердых тел: эффективный диаметр (радиус) пор $d_n(r_n)$, удельная поверхность $S_{уд}$ и удельный объем пор V_n (на единицу массы). Детальное исследование термодинамики адсорбционных явлений на новых неорганических материалах, модифицированных по поверхности, интересно также с точки зрения развития общих и теоретических вопросов сорбции.

К важнейшим характеристикам твердых тел относится величина удельной поверхности ($S_{уд}$), для определения которой достаточно использовать наиболее распространенные уравнения изотерм адсорбции [73]. Основой для расчета $S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) является уравнение

$$S_{уд} = a_m w_m N_A, \quad (6.10)$$

где a_m — предельная монослойная адсорбция (емкость монослоя, $\text{ммоль}/\text{г}$), w_m — площадка, которую занимает одна молекула в плотном монослое, N_A — постоянная Авогадро.

Величину a_m можно определить с помощью уравнения БЭТ, полученного Брунауэром, Эмметом и Теллером [68]:

$$a = \frac{a_m C \cdot p/p_s}{1 - p/p_s} \cdot \left(1 + (C - 1)p/p_s\right), \quad (6.11)$$

где a — величина адсорбции, p — равновесное давление, p_s — давление насыщенного пара адсорбата при данной температуре, $C = C_{\text{БЭТ}}$ — постоянная для данной адсорбционной системы, экспоненциально связанная с чистой теплотой адсорбции.

Уравнение БЭТ тем лучше описывает изотермы адсорбции, чем больше энергия взаимодействия адсорбат — адсорбент по сравнению с энергией взаимодействия адсорбат — адсорбат, т.е. оно хорошо выполняется при $C \gg 1$ [70].

Для определения a_m и C уравнение БЭТ обычно приводят к линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_s}. \quad (6.12)$$

Иногда для нахождения удельной поверхности адсорбента $S_{уд}$ применяется [76] новое уравнение полимолекулярной адсорбции, выведенное Г.Л. Арановичем [77]. Уравнение Арановича хорошо описывает экспериментальные данные в интервале p/p_s от $\sim 0,03$ до $\sim 0,8$, тогда как те же экспериментальные точки удовлетворяют уравнению БЭТ лишь в интервале p/p_s от $\sim 0,03$ до $\sim 0,25$.

Уравнение изотермы адсорбции Арановича, по которому можно определить значения a_m , имеет следующий вид:

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)^{1/2}} = \frac{1}{a_m C} + \frac{p}{a_m p_s}. \quad (6.13)$$

Необходимо отметить, что природа поверхности адсорбента играет существенную роль для определения величин площадок, занимаемых на ней адсорбированной молекулой. Так, при адсорбции бензола на графитированной термической саже (ГТС) $w_m = 0,40 \text{ нм}^2$ [78], а на гидроксильрованных кремнеземах $w_m = 0,49 \text{ нм}^2$ [79]. Еще более существенное различие имеет место при модифицировании поверхности адсорбентов [80–82]. Применение несоответствующей величины адсорбционной площадки приводит к искажению получаемых величин удельной поверхности, если расчет проводить по уравнению (6.10), независимо от выбора модельной изотермы. Принято, что в наименьшей степени реагируют на химическую природу

поверхности адсорбентов азот, криптон и аргон [70]. Тем не менее, в работе [82] автор рекомендует использовать и для азота разные молекулярные площадки (от 0,135 до 0,175 нм²) в зависимости от химических свойств поверхности материалов, немодифицированных или модифицированных различными органическими соединениями.

Кроме того, Арановичем и Донахью [83] обнаружено новое явление — поверхностное сжатие газов, адсорбированных на твердых телах. Сильное сродство к поверхности заставляет молекулы адсорбатов приобретать намного большую плотность, чем в обычных жидкостях. В этих условиях молекулы адсорбатов так сжаты, что они отталкиваются друг от друга. На основании экспериментальных результатов и теоретических моделей авторы предложили аппроксимационную модель для адсорбции молекул на поверхности. Эта модель применима как к монослойной адсорбции, так и к первому слою при многослойной адсорбции. Линейная форма новой модели позволяет определить энергию взаимодействия адсорбат — адсорбат в адсорбированном слое из экспериментальных данных. Анализ различных систем (таких как азот, СО₂, углеводороды на различных адсорбентах) показывает, что энергия взаимодействий молекула — молекула в адсорбированной фазе вблизи монослойного покрытия положительна, что указывает на отталкивание адсорбат — адсорбат и, следовательно, на то, что адсорбаты являются сжатыми жидкостями. Это должно приниматься во внимание при анализе уравнений состояния для адсорбированной фазы и при использовании адсорбции для характеристики пористых материалов. Также это оказывает влияние на скорости реакций на поверхностях катализаторов. Можно предположить, что концепция «емкости монослоя» в недалеком будущем будет нуждаться в уточнении или даже в пересмотре, потому что она является функцией энергии взаимодействия адсорбат — адсорбент.

В настоящее время наиболее распространенным методом определения структурных характеристик пористых тел — эффективного диаметра (радиуса) пор $d_p(r_p)$, удельной поверхности $S_{уд}$ и удельного объема пор V_p (на единицу массы) — является низкотемпературная адсорбция азота. В работе [84] этим методом исследованы сорбенты, полученные модифицированием кремнезема пропил-, децил- и октадецилдиметилхлорсиланами (ХМК-С₃, -С₁₀ и -С₁₈ соответственно) при количестве привитых групп 2,15–1,97 групп/нм² соответственно.

На рис. 6.6 представлены полные изотермы адсорбции азота на этих ХМК и на исходном кремнеземе (p/p_s — относительное давление паров адсорбата), по которым рассчитаны величины $S_{уд}$, r_p и V_p (табл. 6.1).

Во многих случаях для лучшего понимания процессов, протекающих при модифицировании различных материалов, целесообразно относить найденные значения $S_{уд}$ и V_p не к 1 г исходного носителя, а к 1 г носителя в полученном образце, т. е.

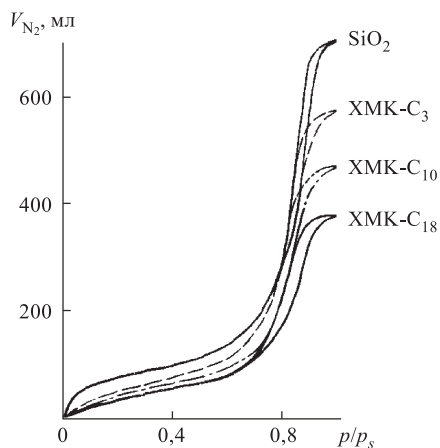


Рис. 6.6. Изотермы адсорбции азота на исходном кремнеземе и кремнеземах, модифицированных алкилдиметилхлорсиланами

вводить поправку на привес модификатора аналогично тому, как это делают при интерпретации данных элементного анализа.

Как следует из данных табл. 6.1, при увеличении длины цепи привитого соединения наблюдается закономерное уменьшение удельной поверхности, объема и среднего радиуса пор.

Таблица 6.1

Структурные характеристики кремнезёмов, модифицированных алкилдиметилхлорсиланами

Сорбент	r , нм	Экспериментальные (на г сорбента)		Поправка на привес модификатора	Скорректированные данные на г кремнезёма в сорбенте	
		$S_{уд}$, м ² /г	$V_{п}$, мл/г		$S_{уд}$, м ² /г	$V_{п}$, мл/г
SiO ₂	8,0	313	1,10	—	313	1,10
ХМК-С ₃	7,3	259	0,86	1,111	238	0,95
ХМК-С ₁₀	6,6	220	0,72	1,212	267	0,87
ХМК-С ₁₈	6,0	182	0,51	1,295	236	0,66

Значительный интерес представляют фторированные поверхности. Однако химия поверхности и адсорбционные свойства привитых соединений фтора оставались практически неизученными до 1995 г., если не считать работу [85], в которой исследованы адсорбционные свойства кремнезёма, модифицированного разветвленными полифторалкильными группами.

Изотермы азота на фторсодержащих и алкилкремнезёмах очень похожи. Самые низкие величины адсорбции наблюдались на образце с покрытием полимерного типа, полученном с помощью модифицирования соответствующим трихлорсиланом. Вместе с уменьшением адсорбции снижались и величины удельной поверхности, рассчитанные по изотермам адсорбции азота по методу БЭТ. Отмечается, что присутствие модификатора практически не отражается на распределении пор по размерам. Адсорбция СО₂, обладающего большим квадрупольным моментом, значительно ниже на всех химически модифицированных кремнезёмах по сравнению с исходным носителем. Среди ХМК величины адсорбции СО₂ имеют едва заметную тенденцию к увеличению при переходе от С₁₈-кремнезёма к фторалкилкремнезёму полимерного типа. Объяснение явлению авторы статьи находят в растущей в этом ряду доступности силанольных групп носителя, выдвигая идею о том, что молекулы СО₂ могут служить «зондом» для определения присутствия остаточных силанолов. Бутан был выбран для оценки олеофобных свойств поверхности. Действительно, на октадецилкремнезёме наблюдается почти столь же высокая адсорбция бутана, как и на исходном носителе, в то время как на фторсодержащих поверхностях соответствующие величины в несколько раз меньше. Олеофобный характер тем больше, чем выше содержание фторалкильных групп на поверхности, т. е. в случае, когда покрытие полимерного типа.

При всей информативности метода низкотемпературной адсорбции азота получаемые с его помощью данные надо использовать с осторожностью. Это связано с

тем, что условия измерений (газовая фаза, -196°C) очень далеки от условий применения ХМК. В связи с этим большой интерес представляют результаты определения структурных характеристик ХМК из данных об адсорбции органических веществ при комнатной температуре. Так, получены [86] полные изотермы адсорбции бензола при 25°C на различных кремнеземах, модифицированных $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{10}\text{CN}$. В табл. 6.2 представлены значения $V_{\text{п}}$, $d_{\text{п}}$, а также величины поверхности (s') жидкой

Таблица 6.2

**Структурные характеристики кремнеземов, модифицированных
 $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{10}\text{CN}$**

Исходный кремнезем	Образец	Поверхностная плотность, групп/нм ²	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	S' , м ² /г	$V_{\text{п}}$, мл/г	$d_{\text{п}}$, нм
Силохром	немодиф.	0	85	83	1,10	41,8
	модифиц.	2,3	—	7,9	1,06	41,6
КСК-2	немодиф.	0	229	220	0,94	12,8
	модифиц.	2,3	—	226	0,63	10,3
Si-600	немодиф.	0	527	349	0,83	6,8
	модифиц.	1,5	—	252	0,42	5,6

пленки адсорбата, образующейся к началу капиллярной конденсации, для исходных кремнеземов и модифицированных образцов. Нужно заметить, что удельную поверхность можно достаточно точно рассчитать только для исходных кремнеземов, так как для модифицированных образцов неизвестна площадь, занимаемая адсорбированной молекулой бензола. Из десорбционных ветвей изотерм рассчитаны (подробнее см. ниже) кривые распределения пор по размерам (рис. 6.7).

Данные табл. 6.2 и рис. 6.7 позволяют проследить влияние структурных характеристик исходного кремнезема на степень их изменения при модифицировании. Для узкопористого Si-600 наблюдается уменьшение объема пор почти в два раза, тогда как для широкопористого Силохрома влияние модифицирования на $V_{\text{п}}$ и $d_{\text{п}}$ незначительно. Анализ кривых распределения пор Si-600 по размерам позволяет предположить, что реакция модифицирования протекает преимущественно в более широких порах, а узкие поры при этом не затрагиваются. Этим, вероятно, объясняется меньшая плотность прививки модификатора для кремнезема Si-600.

Обращают на себя внимание данные по s' , которая численно равна участвующей в адсорбции поверхности. Как видно из табл. 6.2, для широкопористых носителей s' практически не отличается от величины $S_{\text{уд}}$, тогда как для модифицированного

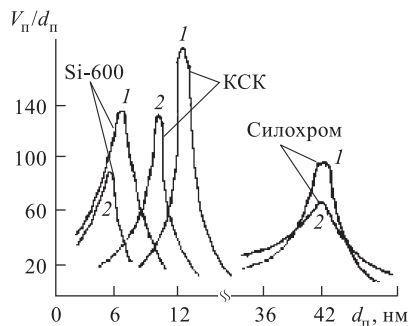


Рис. 6.7. Изменение пористой структуры разных кремнеземов (1) при модифицировании циандецилтрихлорсиланом (2)

кремнезема Si-600 она близка к величине ХМК на основе КСК-2, несмотря на то, что удельная поверхность исходных носителей отличается более чем в два раза. Таким образом, в общем случае модифицирование носителей с порами, меньшими 6 нм, для целей хроматографии нецелесообразно, поскольку, не достигая выигрыша в величине участвующей в адсорбции поверхности, мы проигрываем в однородности поверхности (за счет меньшей плотности прививки модификатора) и скорости массообмена (из-за меньшего диаметра пор).

В области больших относительных давлений при адсорбции паров разных веществ на мезопористых адсорбентах (к которым, согласно общепринятой классификации пор по размерам, предложенной М. Дубининым [80], относятся все исследованные в работе [76] кремнеземы) обычно наблюдается сорбционный гистерезис, обусловленный явлением капиллярной конденсации в порах адсорбента [70]. Из полных изотерм адсорбции (см. рис. 6.6) (вплоть до $p/p_s \rightarrow 1$) можно определить величину удельной поверхности адсорбционной пленки s' , образующейся к началу капиллярной конденсации, и, следовательно, оценить удельную поверхность образца, избежав ошибок в определении значения молекулярной площадки, согласно уравнению, предложенному А. В. Киселевым [87]:

$$s' = \frac{1}{\sigma} \int_{a_h}^{a_s} A_a da, \quad (6.14)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкого вещества, a_s — количество адсорбированного вещества при насыщении, т. е. при $p/p_s = 1$; a_h — количество адсорбированного вещества в начале капиллярной конденсации (считая, что эта точка близка к началу сорбционного гистерезиса на изотерме).

Дифференциальная работа адсорбции A_a рассчитывается по уравнению

$$A_a = RT \ln p_s/p, \quad (6.15)$$

где R — газовая постоянная.

Для определения s' обычно берут среднее из двух значений интегралов (6.14), вычисленных для кривых адсорбции и десорбции [75]. Однако допущения этого метода, как и любой теоретической модели адсорбции, также достаточно спорные. Во-первых, постулируется, что свободная поверхностная энергия пленки равна поверхностному натяжению чистого жидкого адсорбата; во-вторых, предполагается, что в выбранной точке микропоры уже заполнены, а на поверхности мезо- и макропор образована полимолекулярная адсорбционная пленка, поверхность которой соответствует поверхности мезо- и макропор.

Некоторые исследователи пытались усовершенствовать теорию БЭТ или получить иные модельные изотермы. Известны и другие методы оценки удельной поверхности [73]. Однако и по сей день метод БЭТ является основным международным методом определения удельной поверхности твердых тел, в том числе адсорбентов и катализаторов, если, конечно, поры доступны, в силу своих размеров, для адсорбции исследуемых молекул [70, 73].

Из изотерм адсорбции можно рассчитать такие структурные характеристики твердых тел, как объем и размер пор, знание которых столь же необходимо для понимания их поведения во многих процессах, как и знание химической природы этих тел. В случае мезопористых адсорбентов широкое применение нашла классическая теория капиллярной конденсации [70, 73]. Обычно величина эффективного диаметра пор d_n рассчитывается из десорбционной ветви изотермы по уравнению

Томсона — Кельвина [75]:

$$d_n = \frac{4\sigma V_m}{RT \ln(p/p_s)}, \quad (6.16)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, пар которой адсорбируется; V_m — ее мольный объем.

Количество адсорбированного вещества a при данном p/p_s позволяет найти объем пор V , заполненных при этом давлением, по формуле

$$V = aV_m. \quad (6.17)$$

Чтобы получить распределение объема пор по их размерам, нужно построить структурную кривую, т. е. зависимость V от диаметра d_n или радиуса r_n . По структурной кривой рассчитывают значения производной dV/dd или dV/dr [75], а затем по этим величинам строят дифференциальную кривую распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров (или радиусов), т. е. зависимость dV/dd (или dV/dr от d_n (или от r_n)). Значение среднего диаметра пор d_n , соответствующее максимуму на кривой, следует увеличить на 2τ , где τ — толщина слоя молекул, адсорбированных при давлении пара, соответствующего началу капиллярной конденсации. Для однородно-пористых адсорбентов значение τ можно определить с удовлетворительной точностью, разделив адсорбированный к началу гистерезиса объем жидкости на величину удельной поверхности:

$$\tau = \frac{a_n V_m}{S_{уд}}. \quad (6.18)$$

Общий объем пор адсорбента рассчитывают умножением количества вещества a_s , адсорбированного при насыщении ($p/p_s = 1$) адсорбента парами жидкости, на мольный объем V_m :

$$V_s = a_s V_m. \quad (6.19)$$

В работе [76] измерение изотерм адсорбции азота при 77 К проводили на анализаторе пористости и удельной поверхности «Микромеритекс 2100 Д» (США). Перед измерениями образцы подвергали вакуумной термообработке при 423 К и давлении 10^{-5} мм рт. ст. в течение 20 ч. Для оценки величин удельной поверхности $S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) использовали уравнение БЭТ в линейной форме, исходя из предположения, что молекула азота в плотном монослое занимает площадку, равную $0,162 \text{ нм}^2$ [70] (уравнения (6.10) и (6.12)). В этом случае изотерму адсорбции определяют в виде зависимости объема адсорбированного азота V ($\text{мл}/\text{г}$), приведенного к нормальным условиям. При обработке результатов методом наименьших квадратов погрешность определения $S_{уд}$ не превышает 10 %.

Для изучения адсорбционных свойств образцов в той же работе использовали весовой статический метод с пружинными весами МакБена — Бакра [75]. Этим методом при 298 К измерены изотермы адсорбции паров бензола, гексана и воды исходным и модифицированным кремнеземами (давления насыщенных паров соединений равны 95, 151,25 и 23,75 мм рт. ст. соответственно). Перед измерениями образцы подвергали вакуумной термообработке при 423 К и давлении 10^{-5} мм рт. ст. в течение 20 ч.

Из полных изотерм адсорбции — десорбции бензола были оценены структурные характеристики образцов. Общий объем пор, распределение пор по размерам и эффективный диаметр пор рассчитаны с помощью уравнений (6.16)–(6.19), поверхностное натяжение бензола при 298 К принимали равным $0,02818 \text{ Н}/\text{м}$, мольный

объем — 88,9 мл/моль. Для расчета удельной поверхности s' (удельной поверхности адсорбционной пленки) использованы уравнения (6.14) и (6.15). Для определения величин удельной поверхности $S_{уд}$ (м²/г) использовали уравнение БЭТ, в предположении, что площадка, занимаемая молекулой бензола в плотном монослое, равна 0,49 нм² [79] для кремнезёмов и химически модифицированных образцов или 0,40 нм [78] для графитированной термической сажи, фторированного волокна и фторуглеродных адсорбентов. Погрешность определения $S_{уд}$ по методу наименьших квадратов не превышает 10 %.

Применение уравнения Арановича (6.13) хорошо описывает экспериментальные данные для бензола, полученные на исходных кремнезёмах в более широком диапазоне давлений (до 0,75 в отличие от 0,35 по БЭТ), но в случае фенилкремнезёма, имеющего полимерный привитый слой, спрямление изотермы адсорбции в координатах уравнения (6.13) возможно только до p/p_s , равных примерно 0,35. В согласии с литературными данными [77], при одном и том же значении площадки молекулы значения $S_{уд}$, рассчитанные по БЭТ, примерно в 1,2–1,5 раз ниже $S_{уд}$, рассчитанных согласно уравнению Арановича. Последнее относится не только к данным по бензолу, но и по азоту. Пологие формы изотерм адсорбции бензола на кремнезёмах с привитым гексадецильным и полиметилсилоксановыми слоями, а также неоднозначность в выборе значения площадки для молекулы бензола, не позволили получить достоверные величины удельной поверхности модифицированных образцов с помощью методов БЭТ или Арановича. Поэтому практически для всех образцов в работе [76] были определены $S_{уд}$ из экспериментальных изотерм адсорбции азота при 77 К или методом тепловой десорбции азота.

Поскольку удельная поверхность $S_{уд}$ является одной из важнейших структурных характеристик твердых тел, уже давно наряду с классическими адсорбционными методами получили распространение экспрессные методы определения величины $S_{уд}$ разнообразных материалов с помощью газовой хроматографии [75, 88].

Из существующих хроматографических методов определения $S_{уд}$ наибольшее признание получил метод тепловой десорбции, с помощью которого можно измерять удельные поверхности твердых материалов с разной химической природой, дисперсностью и пористой структурой [75, 89]. Метод очень прост и имеет высокую чувствительность, что позволяет определять удельные поверхности от 0,01 до 600 м²/г.

Схема установки приведена в [75, 89]. В качестве подвижной фазы используют смесь азота с гелием (5 % N₂ по объему). Расчет $S_{уд}$ проводят по площадям десорбционных пиков:

$$S_{уд} = \frac{S_{\text{пика}}}{S_{\text{пика(эт)}}} \cdot \frac{S_{уд(эт)} \cdot g_{(эт)}}{g},$$

где $S_{\text{пика}}$ — площадь десорбционного пика, $S_{уд}$ — удельная поверхность образца, g — навеска образца; значком (эт) отмечен эталонный образец.

В качестве эталонных образцов с известной $S_{уд}$ используют образцы с поверхностью, которая близка по химической природе к исследуемому сорбенту.

6.3.2. Исследование адсорбционных равновесий методом газовой хроматографии. Как известно, хроматография — это мощный метод разделения. Однако при разделении соединений в хроматографическом процессе реализуются малейшие различия в физико-химических свойствах компонентов системы благодаря многократному повторению процессов распределения сорбата между неподвижной

фазой (жидкость, предварительно нанесенная на инертный носитель или твердое тело, общий термин — сорбент) и подвижной фазой (в газовой хроматографии — газ, в жидкостной — вода, органический растворитель или их смеси и буферные растворы). Положение и форма хроматографических пиков не только дают информацию, необходимую для полной аналитической характеристики веществ, но и подчиняются основным термодинамическим закономерностям [6]. В связи с этим хроматография применяется не только как аналитический метод, но также как метод измерения физико-химических величин. Описанию метода газовой хроматографии (ГХ), область применения которой в физической химии наиболее широка, и основным понятиям посвящены многие монографии и учебники [88, 90–96].

Газовая хроматография имеет преимущества перед другими методами измерения термодинамических величин, характеризующими адсорбцию или растворение. Прежде всего это возможность работы в широком интервале температур (от -180 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) а, следовательно, и значительно более широкий выбор исследуемых веществ (сорбатов, тестовых соединений, «молекул-зондов») — от газов и жидкостей до твердых веществ, в том числе и агрессивных. Метод выгодно отличается быстротой измерения, возможностью применения простой и доступной аппаратуры. Поскольку колонка обладает и разделительными свойствами, можно в одном опыте исследовать несколько веществ и, что еще более важно, отказаться от их очень тщательной предварительной очистки. И, наконец, благодаря высокой чувствительности газовая хроматография является незаменимым методом при изучении очень маленьких количеств сорбата, т. е. при «бесконечном разбавлении».

В то же время необходимо сказать несколько слов об основных ограничениях метода газовой хроматографии. Исследуемые сорбаты должны быть летучими и термически устойчивыми в условиях эксперимента веществами. ГХ практически непригодна, если размер молекулы сорбата сопоставим с размерами пор сорбента, так как при этом из-за замедления процессов диффузии трудно ожидать, что за сравнительно короткое время пребывания вещества в колонке все поры будут доступны для сорбции исследуемых молекул. Кроме этого, адсорбционно-статические и калориметрические методы дают возможность получать более надежные результаты в широкой области концентраций, поскольку в этом случае обеспечивается лучший контроль за установлением термодинамического равновесия.

Несмотря на определенные преимущества адсорбционно-статических и калориметрических методов, они малопригодны, если приходится исследовать микроколичества вещества. В этом случае целесообразно использовать метод газовой хроматографии, который позволяет получать характеристики сорбции при введении даже 10^{-9} г пробы.

Рассмотрим подробнее параметры удерживания и термодинамические величины, определяемые хроматографически.

В хроматографе газ протекает через хроматографическую колонку с конечной скоростью и, строго говоря, в ней не успевает установиться термодинамическое равновесие. Однако при благоприятных условиях (выбор оптимальной скорости подвижной фазы, размера пор материала, размера и формы зерен сорбента, их упаковки, температуры и других условий) реальные процессы в хроматографической колонке приближаются к равновесным. Такие процессы описываются уравнениями теории равновесной хроматографии, и при этом наблюдается хорошее совпадение результатов ГХ исследования и данных, полученных калориметрическими или статическими методами [88, 90–96].

Основой для расчета физико-химических величин является время удерживания анализируемого соединения (время выхода максимума пика, t_R) и зависимость этого времени от температуры. Мертвое время t_M — это время пребывания несорбируемого вещества в хроматографе. Для физико-химических измерений необходимо рассчитывать исправленное время удерживания t'_R :

$$t'_R = t_R - t_M.$$

При «бесконечном разбавлении» обычно подразумевают, что эксперимент проводится в области Генри, где наблюдаются только межмолекулярные взаимодействия сорбат — неподвижная фаза, а взаимодействием молекул сорбата между собой можно пренебречь [6, 69]. В этом случае хроматографические пики являются симметричными, а время удерживания не зависит от количества введенного вещества. С термодинамическими характеристиками системы сорбат — сорбент (стандартные энергии Гиббса, теплоты и энтропии сорбции) непосредственно связан исправленный объем удерживания V'_R , который равен произведению исправленного времени удерживания t'_R на объемную скорость газа-носителя F_C :

$$V'_R = t'_R F_C.$$

В точных физико-химических исследованиях в уравнение для расчета объема удерживания вводят поправки, учитывающие температуру и давление в колонке [75]. Поскольку время удерживания зависит также от массы неподвижной фазы в колонке g , а в случае адсорбентов — и от их удельной поверхности $S_{уд}$, то величины V'_g или V'_a рассчитывают по уравнениям

$$V'_g = \frac{V'_R}{g} \quad \text{или} \quad V'_a = \frac{V'_R}{g S_{уд}}.$$

При очень малых (близких к нулевым) заполнениях поверхности исправленный объем удерживания V'_a равен константе Генри адсорбционного равновесия K [90, 91]. При «бесконечно» малой концентрации растворенного вещества константа Генри K_H , равная отношению равновесных молярных концентраций пробы в данной неподвижной жидкой фазе и в газовой фазе, связана с объемом удерживания следующим соотношением: $K_H = \rho V'_g$, где ρ — плотность неподвижной жидкой фазы при температуре колонки [94].

Из термодинамики [97] вытекает связь стандартной энергии Гиббса адсорбции или растворения ΔG^0 с объемом удерживания, что дает возможность определить энтальпию ΔH^0 или внутреннюю энергию ΔU^0 сорбции ($\Delta H^0 = \Delta U^0 - RT$, поскольку принимается, что газ идеальный), а также ее энтропию ΔS^0 по данным о температурной зависимости объемов удерживания.

В случае, когда величина адсорбции или растворения a при постоянной температуре выражается как функция концентрации ($a = f(c)$), безразмерная константа сорбционного равновесия в области выполнения закона Генри равна

$$K_C = \lim_{a, c \rightarrow 0} \frac{a/a_{ст}}{c/c_{ст}},$$

где $a_{ст}$ и $c_{ст}$ — стандартные состояния вещества [98].

С помощью экспериментальных величин констант равновесия можно рассчитать изменение термодинамических функций для процесса сорбции:

$$\Delta G_C^0 = -RT \ln K_C, \quad (6.20)$$

$$\Delta G_C^0 = \Delta H^0 - \Delta G_C^0 - T\Delta S_C^0, \quad (6.21)$$

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S_C^0}{R} = -\frac{\Delta U^0}{RT} + \frac{\Delta S_C^0}{R} + 1. \quad (6.22)$$

Величины ΔG_C^0 , ΔH^0 , ΔU^0 и ΔS_C^0 характеризуют изменение соответствующих термодинамических функций в процессе сорбции при «бесконечном разбавлении» и являются дифференциальными молярными величинами [6, 71]. Верхний индекс означает выбор стандартного состояния, как это принято в термодинамике, при этом нередко дополнительно вводят и другие, как верхние, так и нижние индексы, например, в уравнениях (6.20)–(6.22) или в работах [6, 71, 99]. В уравнениях (6.20) и (6.22) константа Генри является безразмерной величиной, однако ее численное значение зависит от способа расчета объема удерживания, что фактически отражает различия в выборе стандартного состояния, которое должно быть точно указано [98]. При определении термодинамических характеристик сорбции методом газовой хроматографии используют разные стандартные состояния вещества. Как правило принимают, что энтальпия и внутренняя энергия сорбции не зависят от выбора стандартного состояния [6, 71].

В работе [76] в качестве стандартного состояния вещества выбраны: $C_{\text{ст}} = 1$ мкмоль/мл в подвижной фазе; $a_{\text{ст}} = 1$ мкмоль/г или $a_{\text{ст}} = 1$ мкмоль/м² в неподвижной фазе.

Газохроматографические исследования проведены на стеклянных колонках (длина 0,6–2,5 м и диаметр 1,5–3 мм). В случае исходных и химически модифицированных кремнезёмов основной температурный интервал измерений — 100–150 °. До исследования образцы прогревали в течение 30 ч при температуре 200 °C в токе газа-носителя (азота или гелия). Пробы основных тестовых соединений вводили в виде разведенных в 2–30 раз паров в количестве 0,1–0,2 мл.

Из хроматограмм рассчитаны чистые объемы удерживания V'_g (мл/г) и V'_a (мл/м²):

$$V'_g = t'_R \frac{P^i F_C T_{\text{кол}}}{P_0 g T_{\text{комн}}} f, \quad (6.23)$$

$$V'_a = \frac{V'_g}{S_{\text{уд}}}, \quad (6.24)$$

где t'_R — исправленное время удерживания, с; F_N — скорость газа-носителя, мл/с; $T_{\text{комн}}$ и P^i — температура, К и давление измерений соответственно, g — масса сорбента (или жидкой фазы) в колонке, г; $T_{\text{кол}}$ — температура колонки, К; $S_{\text{уд}}$ — величина удельной поверхности сорбента, м²/г; f — поправочный коэффициент на перепад давления в колонке, равный $3[(P/P_0)^2 - 1]/2[(P/P_0)^3 - 1]$, причем P и P_0 — давление на входе в колонку и на выходе из нее соответственно.

Мертвое время t_M и время удерживания t_R нужно определить три – семь раз, а для расчетов брать среднее арифметическое, при этом расхождения в значениях t_M или t_R не должны превышать 1 %.

Начальные (предельные) дифференциальные теплоты адсорбции q , а также стандартные дифференциальные молярные энтропии адсорбции ΔS_C^0 (далее — просто теплоты и энтропии сорбции с обозначением ΔS^0) рассчитывают из газохроматографических данных в приближении, что q и ΔS^0 не зависят от температуры, по

уравнению

$$\ln V_a = \frac{q}{RT} + \frac{\Delta S^0 + R}{R}, \quad (6.25)$$

где $q = -\Delta U$, а ΔU — дифференциальное мольное изменение внутренней энергии при адсорбции (принято, что ΔU не зависит от выбора стандартного состояния).

Измерения V'_a проводят при семи — двадцати различных температурах. Аналогичным образом определяют и теплоты растворения q по данным о температурной зависимости V'_g . Для определения q и ΔS^0 , а также их погрешностей, экспериментальные данные обрабатывают методом наименьших квадратов, используя значения фактора Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 [75]. Для всех тестовых соединений ошибка определения объема удерживания, теплоты и энтропии адсорбции не превышала 5, 10 и 10 % соответственно. Однако для многих исследованных систем погрешность в определении теплоты адсорбции была меньше 0,5 кДж/моль, а для энтропии адсорбции — меньше 3 Дж/моль·К. В случае расчета разностей энтропий сорбции $\Delta(\Delta S)$ и внутренних энергий $\Delta(\Delta U)$ сорбции адамантана и декана или декалина и декана, необходимых для построения зависимостей $-\Delta(\Delta G)/\Delta(\Delta U)$ от $T\Delta(\Delta S)/\Delta(\Delta U)$, использованы температурные зависимости соответствующих относительных объемов удерживания.

Индексы удерживания Ковача I рассчитывают по уравнению

$$I = 100 \cdot \frac{\ln V'_R - \ln V'_n}{\ln V'_{n+1} - \ln V'_n} + 100n \quad (6.26)$$

где V'_n и V'_{n+1} — объемы удерживания n -алканов с числом атомов углерода n и $n + 1$ соответственно, V'_R — объем удерживания определяемого вещества при условии выполнения соотношения $V'_{n+1} \geq V'_R \geq V'_n$.

Относительные объемы удерживания $V'_{\text{отн}}$ рассчитывают по уравнению

$$V'_{\text{отн}} = \frac{V'_{\text{сорбата}}}{V'_{\text{стандарта}}},$$

причем в качестве стандарта в данном случае целесообразно использовать нонан.

Мерой размывания хроматографических пиков и эффективности колонки служит H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) [91, 92]. Для оценки эффективности колонок рассчитывают значения ВЭТТ, а также число теоретических тарелок N согласно известным уравнениям [75]

$$N = 5,54 \cdot \left(\frac{A}{B}\right)^2 \quad \text{и} \quad H = \frac{l}{N},$$

где A — расстояние от момента ввода пробы до максимума пика, мм; B — ширина пика на середине высоты, мм; l — длина колонки, мм; N — число теоретических тарелок.

ВЭТТ колонок с исходными и химически модифицированными кремнеземами при оптимальной скорости газа-носителя в работе [76] составляла величину 0,7–1,5 мм, а основной экспериментальный материал получен в области хорошей эффективности колонок.

Коэффициенты асимметрии K_{As} рассчитаны из геометрических параметров хроматографических пиков по следующей формуле:

$$K_{As} = \frac{GD}{GC},$$

где GD — большая часть ширины пика, измеренной на середине высоты, GC — меньшая часть ширины пика, измеренной на середине высоты; точка G находится на перпендикуляре, опущенном из вершины пика на базовую линию [94].

Жидкостная хроматография, наряду с газовой или в дополнение к ней, также дает некоторые сведения о структуре применяемого в колонке сорбента. Одна из возможностей определения структурных характеристик модифицированных носителей — это использование метода эксклюзионной хроматографии для определения распределения пор по размерам. Этим методом изучено [100] хроматографическое поведение 12-ти линейных полимеров стирола с молекулярной массой от 600 до $3,7 \cdot 10^6$. В качестве подвижной фазы был использован CH_2Cl_2 , а в качестве сорбентов — кремнеземы ($S_{уд}$ от 100 до 600 $\text{м}^2/\text{г}$), модифицированные $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n = 3, 9, 17$), $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Ph}$, а также сульфокатионит на основе кремнезема, модифицированного $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Ph}$.

Полученные результаты качественно совпадают с приведенными выше [101, 37]. При исследовании образцов кремнезема Сферисорб ($S_{уд} = 400 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_n = 10 \text{ нм}$), модифицированного октадецилтрихлорсиланом с разной плотностью прививки, обнаружено, что реакция модифицирования в первую очередь протекает в более широких порах.

6.3.3. Количественная оценка свойств поверхности. Девиз хроматографии «схвати, поддержи и отпусти» вполне оправдан, поскольку хроматография подчиняется законам физической адсорбции или растворения, происходящих под действием сравнительно слабых межмолекулярных взаимодействий [91]. Хотя все межмолекулярные взаимодействия имеют единую природу, их подразделяют на отдельные виды: дисперсионные, индукционные, электростатические (ориентационные), также водородную связь и донорно-акцепторные взаимодействия [102, 103]. В хроматографии, как и в адсорбции, в зависимости от химической природы молекул и неподвижных фаз могут проявляться различные взаимодействия. При этом из соображений удобства взаимодействия принято называть неспецифическими, если они обусловлены дисперсионными силами, и специфическими, если они связаны с любым из перечисленных выше взаимодействий, вызванных особенностями распределения электронной плотности на периферии отдельных связей или звеньев исследуемой молекулы и неподвижной фазы [6, 70].

Термодинамические характеристики адсорбции или растворения отражают весь спектр межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат — сорбент. Однако желание понять природу этих процессов и, следовательно, роль влияющих на них факторов, привело к множеству приближенных, нередко формальных подходов, с помощью которых оценивают (выделяют) вклады отдельных типов межмолекулярных взаимодействий в термодинамические характеристики сорбции.

Первое и, вероятно, вполне обоснованное допущение — насыщенные углеводороды способны к участию только в дисперсионных взаимодействиях с поверхностью или с жидкой фазой практически любой химической природы. Поэтому наиболее универсальным подходом к оценке роли дисперсионного взаимодействия в сорбции служат теплоты сорбции n -алканов, а также вклады метиленового звена в теплоту и

энергию Гиббса сорбции этих соединений [90, 93, 104–106]. Для выяснения роли специфических взаимодействий (электростатических, донорно-акцепторных, образования водородных связей) в качестве сорбатов применяют другие классы соединений и используют соответствующие различные эмпирические параметры полярности растворителей, включая донорные и акцепторные числа Гутманна [107], донорные и акцепторные числа Шмида [108], параметры растворимости Гильдебранта [109], дипольные моменты, смещение полос поглощения, обусловленные свободными силанольными группами поверхности кремнезема [7] или функциональными группами других веществ [110].

Перечислим наиболее распространенные методы количественной оценки свойств поверхности твердых тел, вкратце остановившись на их особенностях.

1. Сравнение величин адсорбции молекул с относительно близкими поляризуемостями и ван-дер-ваальсовыми размерами, но отличающихся распределением электронной плотности, в том числе пар бензол — гексан и диэтиловый эфир — пентан [70, 92].
2. Расчет относительного удерживания $\alpha = V'_{\text{сорбата}}/V'_{\text{стандарта}}$, прочно вошедший в ежедневную практику хроматографистов [88, 111]. В качестве стандарта обычно используют *n*-алкан, согласно рекомендациям [88], и предпочтение следует отдать нонану, хотя это не всегда возможно, если удерживание последнего сильно отличается от удерживания тестового соединения. Применение неодинаковых стандартов затрудняет сопоставление результатов, полученных разными авторами.
3. Система индексов удерживания Ковача относится к наиболее распространенному в газовой хроматографии (ГХ) способу оценки условной полярности неподвижных фаз и, применительно к ХМК, полярности и селективности сорбентов [88, 112, 113]. В соответствии с формулой (6.26), по которой рассчитывается индекс Ковача *I*, эта величина не является термодинамической константой соединения, хотя также отражает «интенсивность» специфических взаимодействий данного сорбата по отношению к ближе всего удерживаемому *n*-алкану, приведенную к вкладу в сорбцию CH_3 -группы, если принять, что последний является постоянной величиной в гомологическом ряду *n*-алканов. Зависимость индексов удерживания от температуры, природы молекулы и неподвижной фазы сложнее, чем для объема удерживания, но их применение нередко дает единственную возможность сопоставить свойства адсорбентов и неподвижных жидких фаз (НЖФ). Здесь уместно вспомнить систему классификации НЖФ, разработанную Роршнайдером [88]. Автор предложил оценивать полярность и селективность неподвижных фаз, сравнивая индексы Ковача пяти соединений (бензола, этанола, метилэтилкетона, нитрометана и пиридина) при 100 °С на полярном сорбенте и сквалане, одной из наиболее неполярных НЖФ. Мак-Рейнольдс видоизменил схему Роршнайдера, выбрав более удобный набор тестовых соединений (1-бутанол, 2-метил-2-пентанол, 2-пентанол, 1-нитропропан, диоксан, 2-октин и др.) и температуру 120 °С [88]. Например, константа Мак-Рейнольдса *x* для бензола рассчитывается следующим образом:

$$x = I(\text{бензола на исследуемом сорбенте}) - I(\text{бензола на сквалане}). \quad (6.27)$$

Хроматографическое удерживание, обусловленное функциональной группой, можно охарактеризовать простым параметром ΔI_i :

$$\Delta I_i = I_{\text{сорбата}} - I_{\text{алкана}}, \quad (6.28)$$

где $I_{\text{алкана}}$ принимают равным индексу удерживания n -алкана, содержащего столько же атомов углерода в молекуле, сколько входит в состав углеводородной части скелета вещества [88].

4. В современной литературе, посвященной методу «обращенной газовой хроматографии» (этот термин был предложен в 1966 г. Девисом с сотр. и Березкинским [114]) широкое применение находят подходы, позволяющие выделить, хотя и формально, вклады специфического взаимодействия ΔG^{sp} или q^{sp} в стандартную энергию Гиббса ΔG^0 или теплоту адсорбции соответственно. (Метод «обращенной газовой хроматографии» применяется для исследования физико-химических характеристик разнообразных твердых материалов, включая полимеры, наполнители, катализаторы и, конечно, сорбенты, с помощью подходящих «молекул-зондов» (тестовых соединений)). ΔG^{sp} рассчитывают, используя следующее выражение:

$$\Delta G^{\text{sp}} = \Delta G^0 - \Delta G^{\text{d}}, \quad (6.29)$$

где ΔG^{d} — вклад дисперсионного взаимодействия в общую энергию Гиббса адсорбции для этого вещества.

ΔG^{d} определяют в приближении, что $\Delta G^{\text{d}} = \Delta G_{\text{A}}^0$, где ΔG_{A}^0 — стандартная энергия Гиббса адсорбции реального или гипотетического n -алкана, у которого какое-либо из физико-химических свойств (например, давление пара, энтальпия испарения, площадь молекулы, температура кипения, топологический индекс, молярная рефракция, поляризуемость) одинаково с исследуемым соединением, способным к специфическому взаимодействию [115–125]. Аналогичным образом рассчитывают q^{sp} :

$$q^{\text{sp}} = q - q^{\text{d}}. \quad (6.30)$$

Величины ΔG^{sp} всегда отрицательные, но поскольку в научных публикациях принято обсуждать абсолютные значения ΔG^{sp} , мы не стали отклоняться от этой традиции.

Если в качестве «точки отсчета» используют поляризуемость, то, на первый взгляд, применение стандартных энергий Гиббса ΔG^0 неоправданно, поскольку только энергия дисперсионного взаимодействия, согласно уравнению Лондона, пропорциональна поляризуемости взаимодействующих частиц. Тем не менее применение ΔG^0 вполне возможно не только по причине широкого использования этой величины для оценки свойств поверхности твердых тел, но и на основании полученных в [76] данных. Обнаружено, что, как на неполярной поверхности Карбопака, так и на кремнеземе, при адсорбции на котором проявляются сильные специфические взаимодействия, зависимость теплоты для практически всех исследованных соединений от энтропии адсорбции близка к линейной. Аналогичные результаты получены ранее и для набора углеводородов на графитированной термической саже (ГТС) [93, 126]. В кинетике и катализе также часто наблюдаются подобные линейные зависимости для близких по строению соединений, что получило название «компенсационного» или «изокINETического» эффекта [127].

К ограничениям этого подхода относится то, что авторы внедряют все новые и новые физико-химические характеристики тестовых соединений в качестве «точки отсчета», что приводит к невозможности сравнения $\Delta G^{\text{сп}}$ или $q^{\text{сп}}$, полученных в разных работах. Кроме того, такой подход мало пригоден для исследования жидких фаз.

В многочисленных публикациях, в частности в [115–118], предполагается, что спектр взаимодействий можно разбить на слагаемые, отвечающие предпочтительно за реализацию какого-то одного типа взаимодействий, а каждое слагаемое представить как произведение двух компонентов — свойств поверхности и свойств адсорбата. Если задать для всех используемых адсорбатов параметры, отражающие их активность в различных межмолекулярных взаимодействиях, появляется возможность, после общего решения с помощью корреляционного анализа для множества адсорбатов, найти величины, характеризующие только свойства поверхности. Таким образом, эта задача сводится к поиску параметров адсорбатов, адекватно описывающих их участие в специфических взаимодействиях.

Как правило, внимание привлекают эмпирические параметры полярности органических веществ [110]. Обычно выбирают константу равновесия какой-либо реакции, энтальпию реакции или спектральную характеристику одного процесса и допускают, что с помощью этого параметра можно оценивать характеристики большого числа других процессов, в том числе и процесса адсорбции. Почти ежегодно предлагается новый параметр, так что в настоящее время их число превысило 30. В то же время в корреляционном анализе более или менее широко применяется не более десяти различных параметров [110].

Достаточно распространенными параметрами люисовой основности (нуклеофильности) и кислотности (электрофильности) являются предложенные Гутманном [107] донорные (DN) и акцепторные (AN) числа. При этом донорным числом соединения называют абсолютную величину молярной энтальпии образования аддукта пентахлорида сурьмы и данного соединения, т.е. DN — термодинамическая характеристика. Одновременно акцепторное число является спектральным параметром, поскольку определяется как химический сдвиг ^{31}P в спектрах ЯМР триэтилфосфиноксида в данном соединении, отнесенный к химическому сдвигу в присутствии пентахлорида сурьмы. Донорно-акцепторные числа Шмида [108] практически являются спектральными параметрами, так как DN, как правило, определяется по смещению частоты колебаний связи O—D в дейтерометаноле CH_3OD , вызываемому данным веществом (растворителем), а AN — как влияние растворителя на процесс перехода электрона в цвиттер-ионе бетаина.

Димрот и Райхардт [110] предложили параметр полярности растворителей $E_{\text{т}}(30)$, который равен энергии электронного перехода бетаинового красителя 44 в этом растворителе. Считают [110], что $E_{\text{т}}(30)$, как и аналогичный безразмерный параметр Райхардта $E_{\text{т}}$, отражает полярность, поляризуемость и люисовскую кислотность растворителей.

В линейных зависимостях для энергий Гиббса (в том числе адсорбции) в качестве параметров полярности тестовых соединений часто используются параметры растворимости Гильдебранта δ (квадратный корень из плотности энергии когезии) или компоненты параметров растворимости δ_d — параметр

дисперсионных взаимодействий, δ_0 — параметр ориентационных взаимодействий, δ_a и δ_b — параметры кислотных и основных взаимодействий соответственно [109, 128]. Параметры Гильдебранта, в отличие от эмпирических параметров полярности, характеризуют прежде всего энергию, затрачиваемую на отделение молекул вещества друг от друга. В [110] критикуется корректность использования δ в линейных энергетических зависимостях, так как согласно определению, его размерность — квадратный корень из плотности энергии.

В последнее десятилетие появляются все новые публикации, в которых параметры полярности растворителей используются для интерпретации газохроматографических данных.

5. В работах Давыдова с сотр. [129–132] большое внимание уделяется применению метода, основанного на расчете вкладов отдельных групп или фрагментов молекулы в теплоту адсорбции или логарифм константы Генри адсорбционного равновесия (точнее, в энергию Гиббса адсорбции), численно равной объему удерживания V_a , отнесенному к площади поверхности адсорбента, с помощью аддитивной схемы. Метод применяется для интерпретации закономерностей удерживания органических соединений, количественной характеристики свойств новых материалов, изучения механизма адсорбции и прогнозирования величин удерживания в жидкостной и газоадсорбционной хроматографии.

В рамках этого подхода, выбранный термодинамический параметр представляется как сумма вкладов, вносимых фрагментами молекулы адсорбата, причем величина вклада каждого фрагмента считается не зависящей от природы окружающих ее групп. Вклады рассчитывают из соотношений:

$$q = \sum_i n_i \cdot q_i, \quad (6.31)$$

$$\ln V_a = \sum_i n_i \cdot \ln V_{ai}, \quad (6.32)$$

где n_i — число групп i ; $\ln V_a$, q_i — вклад группы i в удерживание и теплоту адсорбции соответственно.

Хорошо известно, что подобные аддитивные методы расчета физико-химических свойств веществ оказались весьма плодотворными в решении многих практических и теоретических задач, в том числе и в ГХ [88, 133–135]. По величине вкладов в термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) тех или иных групп можно судить о природе адсорбционных центров поверхности, хотя нельзя не заметить, что в отличие от вкладов специфического взаимодействия q^{sp} или ΔG^{sp} , любой инкремент включает и составляющую энергии дисперсионных сил. В то же время безусловное преимущество этого подхода перед расчетом q^{sp} или ΔG^{sp} состоит в отсутствии необходимости иметь сведения о каких-либо свойствах адсорбатов, кроме состава их молекул.

К сожалению, в связи с необходимостью знания точного значения удельной поверхности при расчете V_a , этот подход имеет весьма узкие границы применимости, поскольку не может быть использован для исследования полимеров, жидких кристаллов и тонких пленок жидкостей, нанесенных на поверхность носителей. Кроме того, с помощью данного подхода невозможно получить представление о «полярности» и роли отдельных фрагментов молекулы в удерживании при решении

задач сравнительной характеристики твердых и жидких неподвижных фаз, так как в последнем случае объем удерживания пропорционален константе распределения, равной отношению равновесных концентраций вещества в жидкой и газовой фазе [88]. Все сказанное, конечно, не относится к теплотам адсорбции или растворения.

В работах [136, 137] показано, что способ выражения в определенных единицах объемов удерживания n -алканов и их монофункциональных производных сказывается на значениях вкладов только концевых групп. Поэтому для определения вкладов таких групп в удерживание, не зависящих от выбора стандартного состояния, т. е. $\ln V_i^*$, предложено использовать выражение $\ln V_i^* = \ln V_{ai}^* - \ln V(\text{CH}_3)_a + \ln V(\text{CH}_2)_a$, или, что то же в случае применения простой аддитивной схемы, $\ln V_i^* = \ln V_{ai}^* - \ln V(\text{H})_a$, где $\ln V_i$ — скорректированный вклад для концевой функциональной группы типа i . Вклады углеводородных групп $\ln V(\text{CH}_3)_a$ и $\ln V(\text{CH}_2)_a$, а также атома водорода $\ln V(\text{H})_a$, рассчитывают обычным способом из значений V_a .

Применение аддитивной схемы к гомологическому ряду n -алканов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), для которых аддитивность соблюдается с большой точностью, дало возможность выразить V_a следующим образом (единицы измерения мл/м², стандартное состояние вещества в неподвижной фазе — 1 мкмоль/м², стандартное состояние вещества в подвижной фазе — 1 мкмоль/мл):

$$\begin{aligned}\ln V_a &= 2 \ln V_a(\text{CH}_3)_a + (n - 2) \ln V(\text{CH}_2) = \\ &= 2 \ln V(\text{CH}_3)_a - 2 \ln V(\text{H})_a + n \ln V(\text{CH}_2) = \\ &= 2 \ln V(\text{H})_a + n \ln V(\text{CH}_2).\end{aligned}$$

Иначе говоря, зависимость $\ln V_a$ от n имеет вид, традиционный для ГХ [6, 88, 95, 133]:

$$\ln V_a = A_a + bn, \quad (6.33)$$

где $b = \ln V(\text{CH}_2)$, n — общее число CH_2 - и CH_3 - групп в молекуле, свободный член A_a равен $2 \ln V(\text{H})_a$, т. е. удвоенному вкладу концевых атомов H молекулы в удерживание. Угловой коэффициент b равен $\ln V(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2(n+1)+2})_a - \ln V(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})_a$ и не зависит от размерности объема удерживания.

Точно такое же значение b можно получить, если использовать объемы удерживания, отнесенные к массе сорбента V_g (единицы измерения мл/г, стандартное состояние в неподвижной фазе — 1 мкмоль/г, стандартное состояние в подвижной фазе — 1 мкмоль/мл).

Однако то, в каких единицах выражен объем удерживания, существенно влияет на значение свободного члена, т. е. A_a , рассчитанный из зависимости $\ln V_a$ от n , не равен A_g , рассчитанному из зависимости $\ln V_g$ от n . Если вычесть из значения $\ln V_a$ или $\ln V_g$ соответствующее значение для свободного члена A_a или A_g соответственно, то получается скорректированный объем удерживания $\ln V^*$, значение которого не зависит от выбора стандартного состояния:

$$\ln V^* = \ln V_a - A_a = \ln V_g - A_g = b \cdot n \quad (6.34)$$

С математической точки зрения этот прием означает выполнение параллельного переноса прямой, представленной уравнением (6.33), так, чтобы она проходила через начало координат. Таким образом, в случае n -алканов для любой неподвижной фазы и любой температуры $\ln V^* = 0$ при $n = 0$.

Далее в рамках этого приема нужно вычесть соответствующий свободный член A_a (или A_g) уравнения типа (6.33) из значения $\ln V_a$ (или $\ln V_g$) любого монофункционального производного n -алкана, и тогда получается скорректированный объем удерживания $\ln V^*$.

Если функциональная группа или фрагмент молекулы образуют связь с двумя алкильными радикалами (например, в ацетоне или диэтиловом эфире), то общая формула подобного соединения может быть представлена как $C_n H_{2n+2} Z$ (Z — функциональная группа или фрагмент молекулы для ацетона и диэтилового эфира $\diagup C = O$ и $-O-$ соответственно). Скорректированный объем удерживания в приближении, что величина вклада каждого фрагмента не зависит от природы окружающих ее групп, следующим образом связан с $\ln V(Z)$:

$$\ln V^* = \ln V_a - A_a = \ln V_g - A_g = b \cdot n + \ln V(Z),$$

где $\ln V(Z)$ — вклад «внутренней» функциональной группы Z ; b и n имеют тот же смысл, что и в уравнении (6.33) или (6.34).

Вклады $\ln V(Z)$ не зависят от выбора стандартного состояния для объема удерживания:

$$\begin{aligned} \ln V(Z) &= \ln V_a - 2 \ln V(CH_3)_a - (n-2) \ln V(CH_2) = \\ &= \ln V_a - 2 \ln V(CH_3)_a + 2 \ln V(CH_2) - n \ln V(CH_2) = \\ &= \ln V_g - 2 \ln V(CH_3)_g - (n-2) \ln V(CH_2) = \\ &= \ln V_g - 2 \ln V(CH_3)_g + 2 \ln V(CH_2) - n \ln V(CH_2). \end{aligned}$$

Если в состав молекулы входит концевая функциональная группа Φ (например, в 1-бутаноле или ацетонитриле, $-OH$ и $-CN$ соответственно), то общая формула подобного соединения может быть представлена как $C_n H_{2n+1} \Phi$. Вклады в удерживание для этого типа групп зависят от выбора стандартного состояния для объема удерживания, т. е. $\ln V(\Phi)_a$, рассчитанный из $\ln V_a$, не равен $\ln V(\Phi)_g$, рассчитанному из $\ln V_g$:

$$\ln V(\Phi)_a = \ln V_a - \ln V(CH_3)_a - (n-1) \ln V(CH_2),$$

$$\ln V(\Phi)_g = \ln V_g - \ln V(CH_3)_g - (n-1) \ln V(CH_2).$$

При этом скорректированный объем удерживания определяется выражением

$$\ln V^* = \ln V_a - A_a = \ln V_g - A_g = b \cdot n + \ln V(\Phi)^*,$$

где $\ln V(\Phi)^*$ — скорректированный вклад для концевой функциональной группы Φ , не зависящий от выбора стандартного состояния для объема удерживания.

Нетрудно показать, что

$$\ln V(\Phi)^* = \ln V(\Phi)_a - \ln V(H)_a = \ln V(\Phi)_g - \ln V(H)_g$$

или, возвращаясь к обычному виду:

$$\begin{aligned} \ln V(\Phi)^* &= \ln V(\Phi)_a - \ln V(CH_3)_a + \ln V(CH_2) = \\ &= \ln V(\Phi)_g - \ln V(CH_3)_g + \ln V(CH_2). \end{aligned} \quad (6.35)$$

Обобщая сказанное, скорректированный объем удерживания может быть представлен в виде обычной суммы:

$$\ln V^* = \sum n_i \ln V_i^*,$$

где n_i — число структурных элементов в молекуле вида i , $\ln V_i^*$ — вклад группы i в удерживание, причем для концевой функциональной группы Φ $\ln V_i^* = \ln V(\Phi)^*$, для «внутренней» функциональной группы Z $\ln V^* = \ln V(Z)$, а инкремент метильной группы $\ln V(\text{CH}_3)^*$ равен инкременту метиленового звена $\ln V(\text{CH}_2)$.

Таким образом можно принять, что $\ln V^* = 0$ для любой неподвижной фазы и любой температуры только в одном случае: если в молекуле «отсутствуют» все типы групп или фрагментов.

В соответствии с химической термодинамикой предложенный прием означает: в качестве «нулевого» стандартного состояния для процесса сорбции принимается, что вклад концевых атомов водорода $\ln V(\text{H})^* = 0$ (или, что то же в случае выполнения положений аддитивной схемы и предложенного приема, $\ln V(\text{CH}_3)^* = \ln V(\text{CH}_2)$) для любых T и неподвижных фаз. Следовательно, $\Delta G(\text{H})^* = 0$; $\Delta S(\text{H})^* = 0$; $\Delta H(\text{H})^* = 0$ (или термодинамические функции для CH_3 - и CH_2 - групп равны). Подобный прием был использован Пальмом [127] для расчета вкладов функциональных групп в стандартную энтальпию образования моnofункциональных производных n -алканов из «практических соображений», хотя, если речь идет об энтальпиях реакций, в этом нет необходимости, [134]. Конечно, не существует достаточно строгого критерия, позволяющего отдать предпочтение этому способу расчета вкладов функциональных групп в удерживание по сравнению с описанным в [129–132], но уместно привести несколько экспериментальных примеров, свидетельствующих в пользу применения данного способа.

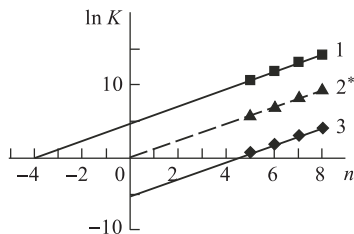


Рис. 6.8. Зависимости констант равновесия пар — жидкость $\ln K_p$ (3), $\ln K_c$ (1) и скорректированной константы равновесия $\ln K^*$ (2) от числа атомов углерода в молекулах n -алканов n при 298 К [76, с.403]

Прежде всего следует рассмотреть расчет вкладов отдельных групп в константу равновесия пар — жидкость по данным [138], поскольку явление физической адсорбции имеет много общего с конденсацией пара в жидкость [139]. Значения логарифмов констант равновесия этого процесса K_p (стандартное состояние пара 0,101325 МПа) и K_c (стандартное состояние пара 1 моль/мл) для n -алканов приведены на рис. 6.8, $\ln K_p$ и $\ln K_c$ для 1-пропанола равны 3,1 и 13,2, а для диэтилового эфира — 0,27 и 10,37 соответственно. Естественно, значения констант равновесия и рассчитанных вкладов концевых CH_3 - и OH -групп в логарифм константы равновесия (табл. 6.3) зависят от выбранного стандартного

состояния, в отличие от величин инкрементов, рассчитанных на основе скорректированной в соответствии с уравнением (6.34) константы равновесия K^* . Кроме того, вклады групп в константу равновесия $\ln K^*$ лучше согласуются с данными для соответствующих вкладов в теплоты конденсации (можно сравнить данные для атома О и OH -группы, табл. 6.3).

Аналогичная картина наблюдается, если сопоставить скорректированные вклады в объем удерживания $\ln V^*$ и вклады в теплоту сорбции. Из приведенных для

Таблица 6.3

Вклады структурных элементов молекулы в величины констант равновесия пар — жидкость (в единицах $\ln K_{pi}$, $\ln K_{ci}$ и $\ln K_i^*$) при 298 и в теплоты конденсации q_i (кДж/моль)

Группа	$\ln K_{pi}$	$\ln K_{ci}$	$\ln K^*$	q_i
CH ₃ —	−1,57	3,48	1,21	6,0
—CH ₂ —	1,21	1,21	1,21	4,9
—O—	0,99	0,99	0,99	5,4
—OH	2,25	7,30	5,03	30,1

примера в табл. 6.4 данных, полученных на неполярном адсорбенте Карбопаке, видно, что размерность объема удерживания существенно сказывается на значении вкладов концевых функциональных групп CH₃ и OH (рассчитана из $\ln V_a$ для 1-бутанола). При использовании скорректированных вкладов наблюдается неплохая корреляция между величинами $\ln V_i^*$ и q_i , в то время как «нескорректированные» вклады отдельных групп в $\ln V_a$ и значения q_i часто не согласуются друг с другом. В частности, на Карбопаке объем удерживания и теплота адсорбции для диэтилового эфира меньше, чем для 1-бутанола, а $\ln V_{ai}$ (размерность V_a — см³/м²) для OH-группы существенно меньше, чем для группы -O-, что противоречит также значениям q_i для этих групп (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Вклады структурных элементов молекулы в теплоты адсорбции q_i (кДж/моль) и в величины объемов удерживания $\ln V_{ai}$, а также скорректированные вклады $\ln V_i^*$ при 373 К на Карбопаке

Группа	q_i	$\ln V_{ai}$	$\ln V_{ai}$	$\ln V_{ai}$	$\ln V_i^*$
—CH ₃ —	8	−1,90	1,55	−8,8	1,24
—CH ₂ —	6	1,24	1,24	1,24	1,24
—O—	4	0,64	0,64	0,64	0,64
—OH—	11	−2,04	1,41	−8,94	1,1

Следует отметить, что скорректированные вклады $\ln V_i^*$ всегда положительные, как и вклады теплоты сорбции, что лучше соответствует физическому смыслу и восприятию этих величин, поскольку введение дополнительной группы всегда приводит к росту удерживания в ГХ. Скорректированные вклады по-прежнему можно использовать для прогнозирования величин удерживания однотипных производных линейных алканов. При этом также наблюдается достаточно хорошая корреляция между рассчитанными и экспериментальными данными (если, конечно, соблюдаются положения, на которых основана аддитивная схема).

Таким образом, рассмотрение обширного экспериментального материала показывает, что скорректированные вклады групп в удерживание позволяют получить более реальное представление о свойствах сорбентов, а предложенный в работе [76] прием расширяет возможности этого простого и удобного подхода, поскольку позволяет проводить сопоставление любых неподвижных фаз, которые могут быть исследованы методом ГХ.

6.4. Эллипсометрия

Метод эллипсометрии позволяет исследовать толщину привитых слоев, закрепленных на гладких поверхностях. Главными достоинствами метода являются высокая чувствительность (до 10^{-3} нм для эффективной толщины пленки),

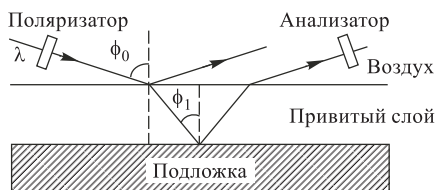


Рис. 6.9. Метод эллипсометрии определяет различия в поляризации падающего света и света, отраженного от границы раздела привитый слой — подложка, что позволяет рассчитывать толщину привитых и адсорбированных слоев

недеструктивность анализа, а также возможность исследования кинетики поверхностных реакций (модифицирование, адсорбция и др.) *in situ* и в реальном времени.

В основе метода лежит исследование отражения или преломления поляризованного света на границе между двумя разнородными средами [140]. Наибольшее распространение получил метод отражательной эллипсометрии, основанный на измерении состояний поляризации падающей и отраженной световых волн. Принцип метода показан на рис. 6.9. При отражении амплитуда и фаза каждой компоненты поляризации (p и s) изменяется скачком, что позволяет определять отношение комплексных френелевских коэффициентов отражения R_p и R_s для p - и s -поляризаций соответственно. Основные уравнения эллипсометрии связывают френелевские коэффициенты отражения и измеряемые углы поляризации анализатора (A) и поляризатора (P) следующим образом:

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \cdot \exp(i \cdot \Delta),$$

$$\Psi = A,$$

$$\Delta = 2P + \pi/2.$$

На основании Ψ и Δ и выбранной модели поверхности (число слоев) можно вычислить толщину пленки при условии, что показатели преломления пленки и подложки известны. В принципе, эллипсометрия позволяет одновременно определять толщину нанесенного слоя и его показатель преломления, однако для очень тонких пленок с толщиной в несколько нанометров это практически невозможно из-за недостаточной точности измерений. Таким образом, для расчетов толщины монослоев и тонких пленок приходится делать определенные допущения относительно показателя преломления привитого слоя, что вносит известную неопределенность в результаты. Для монослоев алкилсиланов наиболее часто используемые значения показателя преломления равны 1,45 и 1,5, что находится между показателями преломления жидких и кристаллических алканов (1,42–1,44) и кристаллического полиэтилена (1,55) [141].

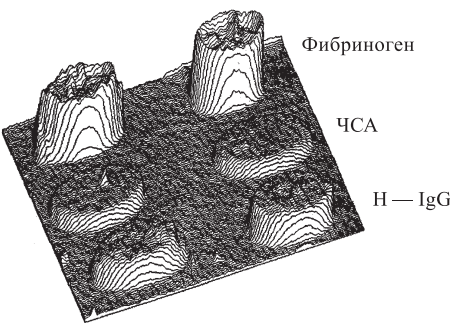


Рис. 6.10. «Эллипсометрический образ» кремниевой пластинки (15 × 25 мм) с тремя 4-мм «пятнышками» адсорбированных белков (две параллельные серии) [142]. Эффективная толщина слоя ЧСА составляет ~ 2 нм

В современных приборах в качестве падающего света используется монохроматическое лазерное излучение, весьма распространенным является He — Ne лазер ($\lambda = 632,8$ нм). В методе спектральной эллипсометрии диапазон используемых длин волн составляет 200–1000 нм, что позволяет исследовать оптические свойства пленок. Разрабатываются методы получения эллипсометрических образов поверхности для сканирования и исследования топографии поверхностных структур (рис. 6.10). В табл. 6.5 собраны характеристики различных эллипсометрических методик, используемых для исследования привитых и адсорбированных органических пленок на неорганических подложках [142].

Таблица 6.5

Различные варианты метода эллипсометрии

Название метода	Варьируемые параметры*						Получаемая информация/особенность метода
	t	λ	φ	χ_i	(x, y)	n_0	
Нулевая эллипсометрия (Э.)	X						Базовый метод определения толщины пленок
Модуляционная Э.							Скорость быстрых процессов на поверхности (~ 10 мс)
Спектральная Э.		X					Оптические свойства пленок
Э. с переменным углом падения	X	X	X				Микроструктура пленок
Обобщенная Э.		X	X	X			Анизотропия пленок
Э. с переменной длиной волны		X					Рост пленок
Э. полного внутреннего отражения		X				X	Исследования непрозрачных сред
Э. с получением отображения поверхности					X		Картография поверхности

* t — Время, λ — длина волны падающего света, φ — угол падения, χ_i — состояние поляризации, (x, y) — латеральное разрешение, n_0 — показатель преломления окружающей среды.

6.5. Пьезокварцевое микровзвешивание

Метод пьезокварцевого микровзвешивания (ПКМ) позволяет регистрировать изменения частоты механических колебаний чувствительного элемента — пьезокристалла, вызванные незначительными изменениями массы, наблюдаемые при адсорбции, поверхностной полимеризации или химическом модифицировании поверхности. Высокая чувствительность метода (\sim доли нанограмма адсорбированного вещества), доступность и относительная простота, а также невысокая стоимость оборудования делают метод ПКМ весьма популярным для исследований кинетики поверхностных реакций [143–145], адсорбции [146–148], фазовых переходов, происходящих на поверхности [149] и др. Закрепление на поверхности ПКМ селективно сорбирующего покрытия позволяет создавать высокочувствительные сенсоры и биосенсоры [150–154]. Обзор характеристик выпускаемой аппаратуры и основных применений метода ПКМ дан в работе [155].

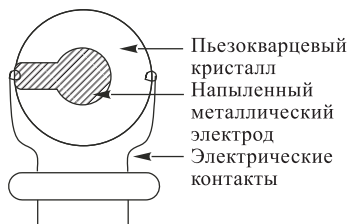


Рис. 6.11. Схематическое изображение пьезокварцевого резонатора

Чувствительным элементом в методе ПКМ является тонкий кварцевый кристалл, вырезанный под определенным углом к основным кристаллографическим осям и обладающий пьезоэлектрическими свойствами [156]. Наиболее широко применяются АТ- и ВТ-срезы. При наложении внешнего электрического потенциала в данных кварцевых пластинках возникают сдвиговые колебания кристаллической решетки. Принципиальная схема пьезокварцевого резонатора приведена на рис. 6.11. В качестве электродов применяют напыленные пленки золота, серебра, алюминия, титана и других металлов. При подключении кристалла в электрический колебательный контур в кристалле возникает резонанс при условии, что электрические и механические колебания происходят с частотой, близкой к фундаментальной (базовой) частоте кристалла. Базовая частота кристалла зависит от толщины, химической структуры, формы пластины кварца, а также от его массы. В простейшем случае (вакуум) уравнение, связывающее изменение частоты колебаний кристалла Δf , с изменением массы, прикрепленной к кристаллу Δm , выглядит следующим образом [157]:

$$\Delta f = -2 \frac{f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{d\mu}},$$

где A — площадь пьезоактивной поверхности, d и μ — плотность и сдвиговый модуль упругости кварца. Таким образом, изменение частоты колебаний прямо пропорционально изменению массы кристалла

$$-\Delta f = K \Delta m. \quad (6.36)$$

Данное уравнение хорошо выполняется для пленок металлов, прочно связанных с поверхностью, в широком диапазоне изменения массы (от ~ 1 нг до 100 мкг). На этом принципе основано действие пьезокварцевых толщиномеров, которые применяются для определения толщины напыляемых пленок металлов. Для базовой частоты $f_0 = 9$ МГц коэффициент пропорциональности K составляет $\sim 0,19$ Гц·см²/нг. Уравнение (6.36) также хорошо выполняется для тонких (несколько нанометров) органических покрытий, монослоев и др., что позволяет «взвешивать»

привитые слои. Для сравнительно толстых полимерных покрытий возможны значительные отклонения от уравнения (6.36), что вызвано вязко-эластичными свойствами покрытия.

Для кристалла, погруженного в жидкость, частота колебаний также зависит от вязкости, плотности, диэлектрической проницаемости и других параметров жидкости [158, 159]. Согласно [157], сдвиг частоты кристалла пропорционален $(\rho\eta)^{1/2}$, где ρ и η — плотность и вязкость жидкости соответственно:

$$\Delta f = f_0^{3/2} \left(\frac{\rho\eta}{\pi\rho_q\eta_q} \right)^{1/2}.$$

Следует, однако, отметить, что теория колебаний пьезокварца в контакте с жидкостью до конца не разработана. Соотношение между Δf и Δm может быть нелинейным, и его следует определять эмпирически.

Как уже упоминалось, главная область применения ПКМ — сенсоры. Первое сообщение об использовании ПКМ в качестве сенсора сделано в 1964 г. в работе [160]. Авторы разработали и организовали выпуск ПКМ-детекторов, способных определять содержание воды и паров ксилола в воздухе на уровне 0,1 и 1 часть на миллион соответственно. В последующие годы это направление интенсивно развивалось, и было выполнено значительное количество работ по применению ПКМ для определения паров органических соединений в воздухе [151, 152]. В большинстве случаев в качестве сорбирующего покрытия используются различные полимерные пленки, наносимые на ПКМ [151, 152]. В работе [148] описано получение пленочных кремнеземных покрытий с развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью. Такие покрытия можно химически модифицировать кремнийорганическими соединениями, что позволяет, в принципе, регулировать адсорбционные свойства ПКМ, т.е. управлять избирательностью сенсоров. Главное достоинство сенсоров на основе ПКМ состоит в высокой чувствительности определения, которая находится на уровне нескольких частей на миллион, а в ряде случаев достигает нескольких частей на миллиард [155].

Основной недостаток газовых ПКМ-сенсоров состоит в их низкой селективности. Действительно, в большинстве случаев на поверхности ПКМ происходит лишь неспецифическая адсорбция [161]. Использование специфических взаимодействий типа донорно-акцепторных [151], образования водородной связи [162, 163] и комплексов [164] несколько увеличивает избирательность действия и позволяет получать датчики, селективные по отношению к определенному классу соединений. Как подчеркивают авторы обзора [155], при разработке новых сенсоров основные усилия должны быть направлены на создание селективно-сорбирующих покрытий, а также методов их воспроизводимого получения на поверхности ПКМ.

Один из способов получения высокоселективных ПКМ-сенсоров был предложен в работе [153]. Был предложен новый класс ПКМ-сенсоров — реакционноспособные ПКМ-сенсоры, на поверхности которых протекает обратимая химическая реакция между анализируемым веществом и поверхностными функциональными группами. Для демонстрации данного принципа была выбрана реакция Дильса-Альдера, которая для некоторых диенов и диенофилов при комнатной температуре протекает в прямом направлении (синтез), а при незначительном повышении температуры — в обратном направлении (разложение) [151]. Диенофил (гексахлорциклопентадиен) был ковалентно закреплен на поверхности резонатора, а определяемый компонент (циклопентадиен) находился в газовой фазе. Схема получения реакционноспособного сенсора приведена на рис. 6.12.

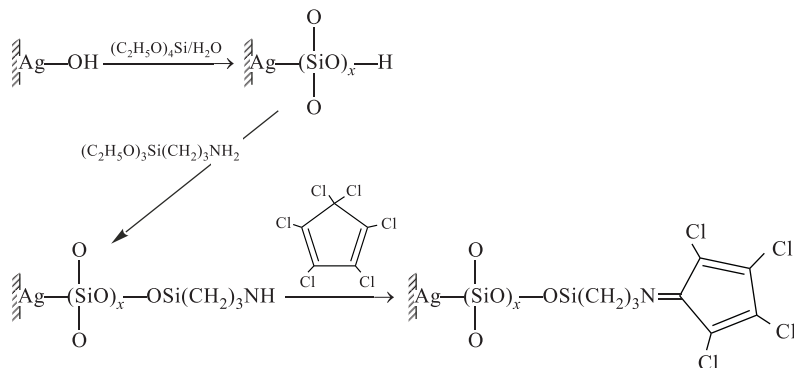


Рис. 6.12. Схема получения реакционноспособного покрытия, закрепленного на серебряном электроде ПКМ [153]

Как было показано [153], при контакте паров определяемого компонента с модифицированным ПКМ наблюдался сдвиг частоты, соответствующий увеличению массы благодаря поверхностной реакции. При повышении температуры ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходила количественная десорбция и регенерация сенсора (рис. 6.13). Полученные в работе модифицированные ПКМ позволяли проводить по крайней мере 10–12 циклов хемосорбции и термодесорбции. Присутствие бензола, а также веществ, обладающих свойствами донорных диенофилов (циклогексена, винилацетата и винилбутилового эфира), не мешало определению циклопентадиена.

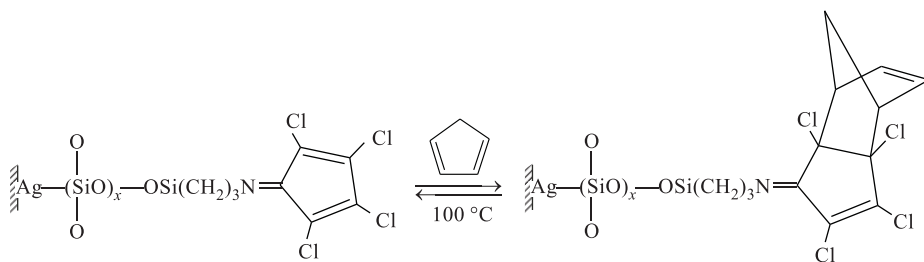


Рис. 6.13. Реакция циклопентадиена с гексахлорпентадиеном, закрепленным на ПКМ, протекает обратимо, что позволяет регенерировать сенсор при нагревании [153]

Высокая селективность действия иммуносенсоров достигается за счет специфичности взаимодействий типа антиген — антитело, фермент — субстрат и др. В многочисленных работах на эту тему описана иммобилизация различных белковых антител [154, 164–168] и применение данных сенсоров для определения пестицидов, вирусов, бактерий и др. Наиболее распространенная схема иммобилизации антител включает последовательную обработку поверхности ПКМ γ -аминопропилтриэтоксисиланом, глутаровым альдегидом, а затем иммобилизуемым соединением. Для ПКМ с золотыми электродами широко используются самособирающиеся монослои тиолов и других сераорганических соединений [169, 170]. Описано применение ПКМ для исследования связывания ДНК [171] и РНК [172] с поверхностью и их определения в растворе [173].

Главное достоинство сенсоров на основе ПКМ состоит в высокой чувствительности определения, которая находится на уровне несколько частей на миллион, а в ряде случаев достигает нескольких частей на миллиард [155]. Характеристики выпускаемой аппаратуры ПКМ приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6

Характеристики выпускаемой аппаратуры ПКМ [155]

Модель/ компания- производи- тель	Габариты, мм	Разрешение		Базовая частота кристалла, МГц	Области применения
		По ча- стоте, Гц	По массе		
EQCN-900/ Elchema	150×420×395	0,01	0,05 нг	5–10	Для исследования адсорбции, гальванопокрытий, коррозии, травления, полимеризации; для разработки сенсоров и биосенсоров
QCA-917/ EG&G Princeton Applied Research	90×230×215	0,1	0,2 нг	5–10	Для исследования электрохимического осаждения, коррозии, травления; для разработки биосенсоров
Mark Series QCM/QCM Research	20×23×3	0,1	4,42 нг/см ²	3–25	Для исследования осаждения пленок из вакуума при различных температурах (10–398 К)
PZ-1000/ Universal Sensor	120×230×270	1	1 нг/см ²	10	Для исследования адсорбции из жидкости и биоспецифической адсорбции

6.6. Краевые и контактные углы. Критическое поверхностное натяжение смачивания

Уникальной особенностью метода смачивания состоит в том, что он, по-видимому, является «наиболее поверхностным» из всех известных методов исследования поверхности, т. к. получаемая информация характеризует самую периферийную часть поверхности (привитого слоя) толщиной всего в несколько ангстрем, которая непосредственно контактирует с жидкостью. Термодинамика взаимодействия жидкости с поверхностью и теория метода смачивания подробно рассмотрена в специальной литературе [174–179], к которой мы отсылаем интересующегося читателя. В настоящем разделе будут лишь кратко рассмотрены основы метода. Обзор результатов исследования смачивания различных химически модифицированных поверхностей приведен в разд. 5.7.

Взаимодействие поверхности с жидкостью (смачивание) характеризуется краевым углом, образуемым жидкостью на границе раздела твердое тело — жидкость — газовая фаза (рис. 6.14). В состоянии равновесия краевой угол θ определяется

балансом свободных поверхностных энергий жидкости γ_{lv} , твердого тела γ_{sv} и границы раздела твердое тело — жидкость γ_{sl} (уравнение Юнга):

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}. \quad (6.37)$$

Условие равновесия смачивания может быть также записано с использованием работы адгезии жидкости и твердого тела следующим образом (уравнение Дюпре):

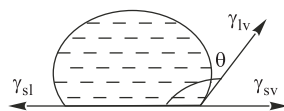


Рис. 6.14. В состоянии равновесия краевой угол определяется балансом свободных межфазных энергий и является чувствительной характеристикой состава поверхности

$$W_A = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta). \quad (6.38)$$

Достоинством уравнения (6.38) является то, что входящие в него величины в ряде случаев можно измерить экспериментально, тогда как проверка уравнения (6.37) сопряжена с известными трудностями. Учитывая, что свободная поверхностная энергия жидкости (поверхностное натяжение) может быть выражена через работу когезии как $\gamma_{lv} = \frac{1}{2}W_C$, равновесный краевой угол может быть представлен в виде баланса сил сцепления на границе раздела жидкость — твердое тело (работа адгезии, W_A) и сил сцепления в жидкости (работа когезии, W_C):

$$\cos \theta = \frac{2W_A - W_C}{W_C}. \quad (6.39)$$

При полном отсутствии взаимодействия жидкость — поверхность ($W_A = 0$) краевой угол равен 180° . Однако, поскольку между телами любой природы всегда действуют молекулярные силы притяжения, работа адгезии всегда положительна, и краевой угол всегда меньше 180° . С ростом энергии взаимодействия жидкость — твердое тело краевой угол уменьшается и при $W_A \geq W_C$ становится равен нулю, что соответствует растеканию жидкости по поверхности. Значения углов смачивания для воды на некоторых поверхностях приведены в табл. 6.7.

Уравнения (6.37)–(6.39) описывают равновесные краевые углы и применимы к однородным недеформируемым поверхностям, тогда как при исследовании реальных твердых тел значительное влияние на угол смачивания могут оказывать неоднородности состава и микрорельефа поверхности.

Неоднородности влияют на величину угла смачивания и также приводят к наличию нескольких устойчивых (метастабильных) контактных углов смачивания, которые собственно и измеряются в эксперименте и могут заметно различаться в зависимости от условий их формирования. Например, при увеличении площади смоченной поверхности формируется угол натекания ($\theta_{\text{нат}}$), а при уменьшении — угол оттекания ($\theta_{\text{отт}}$). Между углами натекания, оттекания и краевым углом выполняется соотношение

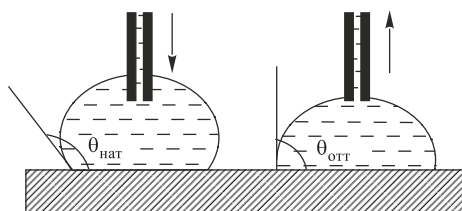


Рис. 6.15. Измерение углов натекания ($\theta_{\text{нат}}$) и оттекания ($\theta_{\text{отт}}$) в методе сидячей капли

$$\theta_{\text{нат}} \geq \theta \geq \theta_{\text{отт}}.$$

Таблица 6.7

Углы смачивания для воды на различных поверхностях

Поверхность	Угол натекания воды, град	Литература
Тефлон	120	[175]
Парафин	110	[184]
Полидиметилсилоксан	100–110	[180]
Полиэтилен	94–103	[185–187]
Кожа человека	90	[188]
Графит	88	[189]
Полиэтилентерефталат	80	[190]
Найлон 6	70	[191]
Полиметилметакрилат	60	[192]
Дегидратированный кварц	45–50	[181, 200]
Платина	40	[186]
Гидратированный кварц, стекло	<10–15	[181, 193]
Золото	0	[194]

Разница углов натекания и оттекания составляет гистерезис смачивания Δ :

$$\Delta = \theta_{\text{нат}} - \theta_{\text{отт}}.$$

При смачивании реальных поверхностей гистерезис смачивания может достигать 50–100°. Гистерезис в 1–2° считается незначительным и свидетельствует о высокой однородности поверхности и близости системы к положению равновесия. Наличие шероховатости, пористости, а также участков с различной полярностью может случить причиной значительного гистерезиса смачивания [182, 183]. Однако гистерезис наблюдается также и для идеально гладких поверхностей. В качестве причин, приводящих к гистерезису смачивания, следует упомянуть проникновение жидкости в твердое тело / привитый слой, реориентацию поверхностных групп при контакте с жидкостью и др. В разд. 5.7 рассмотрены примеры влияния молекулярной топографии и пористости монослоев на гистерезис смачивания.

Измеряя контактные углы для ряда жидкостей, например, для гомологов n -алканов, можно определить критическое натяжение смачивания поверхности [196, 197]. Как было установлено В. Зисманом с сотр. [196, 197], контактные углы линейно уменьшаются с уменьшением поверхностного натяжения жидкости:

$$\cos \theta = 1 - \beta(\gamma_{\text{lv}} - \gamma_{\text{c}})$$

и при $\gamma_{\text{lv}} = \gamma_{\text{c}}$ происходит переход от ограниченного смачивания ($\theta > 0$) к полному смачиванию ($\theta = 0$). Критическое поверхностное натяжение смачивания определяется экстраполяцией зависимости $\cos \theta = f(\gamma_{\text{lv}})$ до пересечения с прямой $\cos \theta = 1$. Значения γ_{c} для поверхностей различного состава приведены в табл. 6.8.

Обзор методов измерения контактных углов приведен в [195]. Для исследования смачивания химически модифицированных планарных подложек наиболее

Таблица 6.8

Критическое поверхностное натяжение смачивания для поверхностей различного состава [196]

Поверхностная группа	γ_c , мДж/м ²
—CF ₃	6
—CF ₂ H	15
—CF ₃ + —CF ₂	17
—CF ₂	18
—CH ₂ —CF ₃	20
—CH ₃	22
—CH ₂	31
Фенильное кольцо	35

распространены метод сидячей капли (рис. 6.15) и метод погружения пластины (метод Вильгельми). Смачивание привитых слоев в капиллярах можно исследовать путем измерения высоты капиллярного поднятия [198]. Для изучения смачивания модифицированных порошков разработаны косвенные методы, основанные на протекании жидкости через слой порошка. Для исследования смачивания в порах гидрофобизованных мезопористых кремнезёмов можно применять метод принудительного вдавливания воды [199].

6.7. Ртутная порометрия

Для исследования параметров пористой структуры твердых тел используют метод ртутной порометрии (Mercury Intrusion Porosimetry), который позволяет достаточно быстро получить точные данные о структуре пор. Этот метод считается наилучшим среди рутинных определений геометрических параметров макропор и крупных мезопор. Метод был разработан для определения размеров макропор, когда метод измерения размеров пор ($d_p > 100$ нм) по адсорбции азота дает большие ошибки. Первое полное описание метода дали Х. Риттер и Л. Дрейк [201]. Ртутная порометрия подходит для измерения в диапазоне диаметров пор от 5,5 нм до 360 мкм, однако надежные результаты можно получить при диаметре пор более 10 нм. Это связано с тем, что краевой угол ртути лежит в интервале от 130 до 150°, а его конкретные значения зависят от природы, структуры и чистоты поверхности твердого тела и от радиуса кривизны мениска ртути, вдавливаемой в пору. При радиусе кривизны мениска около 4 нм поверхностное натяжение ртути почти в два раза меньше, чем на плоской поверхности. Если применять среднее значение 140° для всех твердых поверхностей, то возможны большие ошибки. Кроме того, если измерения проводятся при вдавливании ртути в поры и при освобождении пор от ртути, то за счет различий между значениями краевого угла смачивания при натекании и оттекании ошибка может достигать 20 % (кривая вдавливания характеризует распределение по размерам входных отверстий в поры, а кривая освобождения пор от ртути — распределение по размерам самих пор, то есть полостей между входными отверстиями). Вообще говоря, методы ртутной порометрии и измерения адсорбированного количества газа дополняют друг друга и расширяют

диапазон измерений, а их интервалы применимости в значительной мере перекрываются, поэтому желательно иметь хорошо охарактеризованный каким-либо из этих методов образец и проверить сходимость результатов с другим методом, а при несоответствии внести поправки [202].

Обычно ртутные поромеры имеют рабочий интервал 0–250 МПа, то есть от давления ниже атмосферного до тысяч атмосфер. Экспериментальные данные получают при измерении объема ртути, вдавливаемой в навеску пористого образца, находящегося в дилатометре. Вдавливая ртуть в поры при постепенном повышении давления и измеряя давления в рабочем диапазоне для отдельных точек, можно по табличным или экспериментальным значениям поверхностного натяжения ртути и углу смачивания определить общий объем пор, их поверхность; рассчитать их средний диаметр, а также объемную и кажущуюся плотность измеряемого образца.

Давление, приложенное для вдавливания ртути в поры, зависит от поверхностного натяжения ртути, краевого угла смачивания и диаметра пор следующим образом:

$$P = \frac{\sigma \cdot \cos \theta}{d_{\text{п}}},$$

где P — равновесное давление, σ — поверхностное натяжение чистой ртути ($\approx 484 \pm \pm 2$ мН/м), θ — краевой угол смачивания между ртутью и стенкой поры (обычно $\approx 140 \pm 10^\circ$, для кремнезема 140° , для угля 142°), а $d_{\text{п}}$ — диаметр поры.

Образцы предварительно необходимо откачать в вакууме (примерно 10 МПа) при комнатной температуре в течение 5 ч. Обработка данных поромера проводится на компьютере с использованием стандартной методики, обычно предоставляемой изготовителем прибора.

Результаты, полученные при использовании метода ртутной порометрии, могут быть использованы для определения структуры не только неорганических оксидов, но также для анализа таких материалов, как адсорбенты, катализаторы, керамика, фильтры, угли, смолы, бумага, кожа, образцы текстильной промышленности, фармацевтические препараты и другие пористые материалы. Однако необходимо иметь в виду, что при используемых в ртутной порометрии высоких давлениях, например, порядка 100–200 МПа, структура некоторых образцов может разрушаться (кремнеземы, например, обычно устойчивы до 200 МПа). Поэтому к измеряемому образцу обычно предъявляются требования по достаточной прочности. Увеличение объема пор при вдавливании ртути по сравнению с объемом пор, определенным по адсорбции азота, может быть связано с разрушением стенок пор. За счет этого становятся доступными ранее закрытые поры, то есть общий объем пор изменяется необратимо (он может изменяться обратимо, если происходит упругая деформация, и в последующих опытах воспроизводимость результатов сохраняется). Но может наблюдаться и обратный эффект — под давлением входы в поры сужаются или полностью закрываются. Сжатие образца зависит от его природы; так, замечено, что силикагели сжимаются в большей степени, чем цеолиты.

6.8. Исследование гидрофобных пористых тел при помощи вдавливания воды: метод водяной порометрии

Характеристика основных методов изучения пористых тел. Важнейшими методами исследования структуры высокодисперсных и пористых тел являются

адсорбционный и капиллярно-структурный методы, пикнометрические методы, метод вдавливания ртути и др. [70, 75, 202–205]. Многообразие и исключительная сложность строения реальных пористых тел требуют поиска новых подходов и методов исследования пор и пористости, поскольку данных, полученных с помощью какого-нибудь одного метода, явно недостаточно для адекватного описания пористой структуры. В работах [206–208] был подробно исследован метод исследования гидрофобных пористых носителей, основанный на принудительном вдавливании воды в поры под давлением — метод водяной порометрии. Как было показано, метод весьма эффективен для исследования пористости гидрофобных и/или гидрофобизованных органических и неорганических пористых материалов. Дополнительным достоинством метода является возможность изучать смачиваемость и гидролитическую стабильность покрытий, что чрезвычайно важно для понимания структуры привитых слоев и механизмов взаимодействия жидкости с поверхностью в нанопорах. Поскольку метод водяной порометрии генетически связан с широко применяемым методом вдавливания ртути, в данном разделе сначала будут кратко рассмотрены основы методов вдавливания и далее более подробно рассмотрены результаты исследований гидрофобных материалов методом вдавливания воды.

Идея использования вдавливания несмачивающей жидкости в поры для исследования структуры капиллярно-пористых тел высказывалась еще в позапрошлом веке [209]. Однако только в 1921 г. Е. Уошберн [210] описал принцип расчета распределения объема пор по размерам по результатам вдавливания несмачивающей жидкости в поры и вывел уравнение, носящее ныне его имя:

$$r = -\frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta p}, \quad (6.40)$$

где Δp — избыточное давление, необходимое для того, чтобы несмачивающая жидкость ($\cos \theta < 0$) вошла в цилиндрическую пору с радиусом r .

Предполагается, что при избыточном давлении Δp все поры с радиусами большими и равными r оказываются заполненными жидкостью. Таким образом, зная зависимость объема вдавленной жидкости от приложенного давления, а также поверхностное натяжение σ и краевого угол θ , можно вычислить распределение объема пор по их радиусам.

Уравнение (6.40) представляет собой частный случай фундаментального уравнения Юнга — Лапласа, описывающего равновесие мениска в цилиндрической поре, и не содержит никаких допущений о природе жидкости. Первые эксперименты [211, 212] и подавляющее число последующих работ по методу вдавливания было выполнено с использованием ртути (см. разд. 6.7). Выбор ртути в качестве оптимальной порометрической жидкости обусловлен тем, что большинство практически важных твердых тел не смачиваются ртутью. В настоящее время ртутные поромеры повсеместно вошли в научную и технологическую практику, а ртутная порометрия является одним из самых быстрых, простых и надежных методов определения размера пор и распределения объемов пор по размерам для крупнопористых носителей. Кроме ртути, в качестве порометрической жидкости применяли также другие легкоплавкие металлы (галлий, индий) и сплавы (сплав Вуда). Дополнительные преимущества данной разновидности метода состоят в том, что после охлаждения образца, содержащего вдавленный металл, до комнатной температуры можно исследовать распределение металла в порах методами микроскопии [213].

Вероятно, первая публикация об использовании воды в качестве несмачивающей жидкости для исследования пористой структуры появилась в 1963 г. [214]. В этой

работе проводилось исследование вдавливания воды в поры кремнеземного материала (диатомит), гидрофобизованного диметилдихлорсиланом. Приняв значение угла смачивания водой стенок пор равным 117° , авторы обнаружили хорошее соответствие между средними радиусами пор носителя, полученными с использованием воды и ртути. В [215, 216] метод вдавливания воды был применен для исследования пористых электродов, изготовленных из гидрофобных материалов (фторопласт, графит).

Принципиальная схема установки для исследования вдавливания воды в поровое пространство гидрофобных носителей [217] в целом аналогична устройству ртутного поромера высокого давления. В процессе измерений образец с водой подвергается обжимающему давлению, и измеряется зависимость объема системы как функция давления при постоянной температуре (изотерма вдавливания). Типичные изотермы вдавливания воды в мезопористый кремнезем, гидрофобизованный алкилсиланами, приведены на рис. 6.16. «Полочка» на порограммах, сопровождающаяся уменьшением объема системы, соответствует процессу интрузии жидкости в поры. Как видно, при сбросе давления выход воды из пор происходит при значительно меньшем давлении, т. е. процесс заполнения — освобождения пор характеризуется значительным гистерезисом.

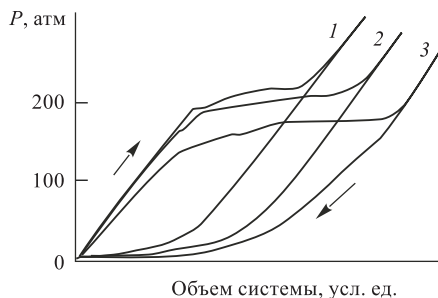


Рис. 6.16. Водяные порограммы силикагеля КСК-Г (диаметр пор 10,5 нм), обработанного октилдиметил- (1); бутилдиметил- (2) и триметилхлорсиланом (3)

Прямая и обратная задача метода водяной порометрии. Прямая задача всех порометрических методов состоит в определении параметров пористой структуры исследуемого образца. Методы, основанные на вдавливании жидкости, позволяют определять средний гидравлический диаметр пор, распределение объема пор по размерам, общий объем и поверхность пор [202]. Как видно из рис. 6.17, методом водяной порометрии можно исследовать распределение объемов пор по размерам для широкого круга гидрофобных пористых носителей различной природы.

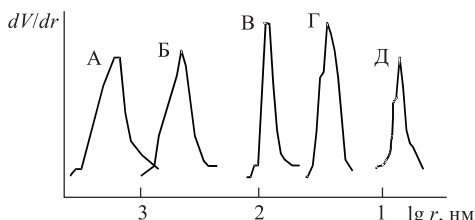


Рис. 6.17. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по размерам, полученные методом водяной порометрии: полипропилен (А); кремнезем Дурапор, обработанный триметилхлорсиланом, Дурапор/ТМС (Б); макропористое стекло МПС-150/ТМС (В); сополимер стирол — дивинилбензол (Г); силикагель КСК-1/ТМС (Д) [206]

При определении структурных параметров носителя методом вдавливания воды необходимо принимать во внимание следующие обстоятельства:

- не учитываются гидрофильные поры;
- распределение пор по размерам может изменяться при закреплении на поверхности слоя гидрофобизирующего вещества (подробнее см. пояснения к рис. 6.17);
- угол смачивания обычно полагают независимым от давления, что, строго говоря, нуждается в проверке.

Вопрос об угле смачивания стенок пор является традиционно неопределенной проблемой для всех методов вдавливания, и метод водяной порометрии не является исключением. Как следует из прямых измерений (см. разд. 5.7), углы смачивания водой монослоя триметилсилильных групп на планарных поверхностях составляют $\sim 100\text{--}108^\circ$. Однако наилучшее соответствие размеров пор, полученных методами ртутной и водяной порометрии, для кремнеземных носителей, гидрофобизованных триметилхлорсиланом, наблюдается, если принять значительно более высокие значения угла $\sim 120^\circ$ (табл. 6.9). В настоящее время непонятно, является ли данное

Таблица 6.9

Средние эффективные диаметры (нм) наиболее вероятных пор, измеренные различными методами [206]

Носитель	Вдавливание воды	Вдавливание ртути ($\theta = 140^\circ$)	Капиллярная конденсация бензола	Расчет диаметров горловин пор для силикагелей по глобулярной модели [218]
Пористый полипропилен Владипор*	760	750	–	–
Кремнеземный носитель Дурапор**	205	210	–	150
Силохром С-120**	24,0	26,0	30,0	17,5
Макропористое стекло МПС-150**	20,5	22,0	20-30	–
Силикагель КСК-1**	16,0	15,8	17,5	14,5
Сополимер стирол – дивинилбензол*	5,2	5,3	–	–
Силикагель КСС-4**	4,6	–	5,0	3,2

* Угол смачивания 100° .

** Методом водяной порометрии исследовались образцы, обработанные избытком триметилхлорсилана; угол смачивания 120° .

значение следствием шероховатости поверхности, результатом динамического характера измерений (скорость проникновения воды в поры значительно превышает скорость движения капли в экспериментах с сидячей каплей) или же отражает особенности взаимодействия воды с гидрофобными стенками в нанопорах. Для ответа на эти и другие вопросы, очевидно, потребуются дополнительные исследования. Отметим, что для гидрофобных полимерных носителей хорошее соответствие

диаметров пор получается, если принять значение угла смачивания водой 100° . Для сравнения в табл. 6.9 также приведены средние эффективные значения диаметров пор, определенные капиллярно-конденсационным методом, и диаметры устьев пор, рассчитанные для силикагелей по глобулярной модели [218].

Не меньший практический интерес по сравнению с прямой задачей определения параметров пористой структуры представляет обратная задача, которая может быть сформулирована как определение углов смачивания поверхности пор. Для решения этой задачи необходимо знать распределения пор по размерам, полученное независимым методом (вдавливание другой несмачивающей жидкости, капиллярно-структурный метод, микроскопия и др.). Сильная зависимость углов смачивания водой гидрофобизованной поверхности гидрофильных материалов от природы и концентрации привитых поверхностных групп дает возможность прямого исследования гидрофильности / гидрофобности и смачиваемости химически модифицированных пористых тел методом водяной порометрии [206, 207]. Результаты этих исследований обсуждаются в разд. 5.7.

Гистерезис в водяной порометрии. Различие зависимостей объема вдавленной жидкости от давления при заполнении и освобождении пор характерно для всех видов порометрии и для водяной порометрии в частности. Возникновение гистерезисных явлений в системе жидкость — пористое тело до известной степени не связано с природой жидкости, и основные закономерности носят общий характер [219]. Наиболее подробно этот вопрос исследовался для ртутной порометрии (см., напр., обзорную работу [220]). При рассмотрении гистерезисных явлений в водяной порометрии целесообразно различать процессы, приводящие к несоответствию объемов системы до и после цикла интрузии — экструзии, и процессы, приводящие к несоответствию давлений при заполнении и освобождении пор.

Гистерезис, связанный с невозвращением объема системы к исходному значению после сброса давления. Объем системы (вода — гидрофобное пористое тело) всегда уменьшается после первого цикла интрузия — экструзия. Это проявляется в том, что кривая, соответствующая вторичному процессу нагнетания воды, отличается, и иногда очень существенно, от кривой первичного процесса нагнетания (см. рис. 6.16), т. е. имеет место удерживание жидкости в образце. Как показано в [206, 207], удерживание воды сильно зависит от размера и формы частиц исследуемого образца, природы поверхности, параметров пористой структуры, взаимодействия воды с поверхностью. Основными причинами удерживания воды в образце могут быть перечисленные ниже.

- Заполнение порозности. В ходе первой операции вдавливания происходит заполнение межчастичного пространства (порозности) образца, которое не освобождается при сбросе давления. В ряде случаев заполнение порозности отражается в виде отдельного плато на порограмме. Неучет процесса заполнения порозности может привести к завышению рассчитанного объема пор.
- Гидрофилизация поверхности. Экспериментально наблюдается обратимая и необратимая гидрофилизация. Необратимая гидрофилизация может протекать, например, за счет гидролиза или механического нарушения гидрофобизирующего слоя. Обратимая гидрофилизация может осуществляться, например, вследствие ассоциации воды на доступных силанольных группах поверхности кремнеземов, гидрофобизованных в малой степени. После первого вдавливания воды в поры такие материалы ведут себя так же, как гидрофильные

материалы с заполненными водой порами. Подобный процесс носит обратимый характер, и после высушивания образцов их первичная гидрофобность восстанавливается.

- Освобождение пор по разрывному механизму [219], который проявляется в разрыве столбика жидкости при опорожнении поры. Оставшаяся в образце жидкость уже не может быть извлечена из образца в следующих циклах заполнения — опорожнения пор (данный процесс можно рассматривать как обратимую гидрофилизацию образца). Согласно [219], разрывный механизм освобождения поры проявляется при наличии в ней участков с эффективными радиусами, различающимися в два и более раз, например, широкие полости, разделенные узкими шейками.

Гистерезис, связанный с различием давлений, соответствующих интрузии и экструзии жидкости. Давление, при котором происходит заполнение пор, всегда больше давления, при котором вода покидает поры. Существуют две общепринятые и наиболее часто упоминаемые причины для объяснения явлений такого рода, а именно капиллярный гистерезис, т.е. наличие гофрированных (бутылкообразных) пор, и гистерезис углов смачивания при натекании и оттекании жидкости [70, 202]. Из теории капиллярно-структурного гистерезиса [219] следует, что освобождение пор от несмачиваемой жидкости должно завершаться при достижении давления $p_1 = p_{\text{интр}}/2$, где $p_{\text{интр}}$ — давление, соответствующее заполнению пор жидкостью (интрузии). При уменьшении давления в системе ниже p_1 включается разрывный механизм, в соответствующих местах пор появляются разрывы жидкой среды, и оставшаяся в порах жидкость уже не может быть извлечена при дальнейшем снижении давления. В связи с изложенным обращает на себя внимание следующий факт. Многочисленные исследования материалов различной природы методом ртутной порометрии показали, что давление интрузии всегда приблизительно вдвое больше давления экструзии [202, 214, 221]. При изучении гидрофобных кремнеземов было установлено такое же соотношение между давлениями интрузии и экструзии. Однако при вдавливании воды в те же носители, гидрофобизованные прививкой монослоя алкилсилана, интрузия происходит при давлении, не превышающем 10 % от давления, при котором происходит освобождение пор. Полученные результаты, на наш взгляд, можно объяснить тем, что при заполнении пор ртутью основной вклад в гистерезис связан со структурой пор (гофрировка пор), тогда как при вдавливании воды, кроме структурного гистерезиса, значительный вклад дает гистерезис угла смачивания. Однако для дальнейшего изучения причин гистерезиса необходимы дополнительные исследования.

Сравнение водяной и ртутной порометрии. Как уже упоминалось, в основе методов водяной и ртутной порометрии, а также методов вдавливания любой другой жидкости лежат одни и те же физико-химические закономерности. Поэтому для идеализированного пористого образца, обладающего недеформируемым каркасом и химически однородной поверхностью, распределения пор по размерам, получаемые для различных жидкостей, должны совпадать, что удовлетворительно согласуется с экспериментом (см. табл. 6.9).

Специфические различия водяной и ртутной порометрии связаны, главным образом, с различной природой порометрических жидкостей (табл. 6.10). При переходе от ртути к воде за счет уменьшения поверхностного натяжения и угла смачивания капиллярное давление снижается \sim в 15 раз. Таким образом, давление,

которое необходимо для исследования образца, в случае водяной порометрии приблизительно в пятнадцать раз меньше, чем в ртутной порометрии. Следовательно, структура образца в ходе измерений по методу водяной порометрии подвергается меньшим деформациям, что, несомненно, является достоинством метода. Область размеров пор, доступных для исследования методом водяной порометрии, смещается в сторону меньших значений по сравнению с ртутной порометрией (см. табл. 6.10). Интервал радиусов пор, которые можно исследовать для воды (0,5 нм–1 мкм) в отличие от интервала, определяемого ртутной порометрией (7 нм–15 мкм [70, 202]), полностью перекрывается с интервалом применимости адсорбционно-структурного метода, что тоже следует отнести к достоинствам метода водяной порометрии. Немаловажным также является нетоксичность воды как порометрической жидкости.

Таблица 6.10

Сравнение воды и ртути как порометрических жидкостей

Критерий сравнения	H ₂ O	Hg
Поверхностное натяжение, дин/см	72,5	480
Угол смачивания	~ 100–110°	~ 130–140°
Давление, необходимое для интрузии жидкости в пору с радиусом ~ 5 нм, бар	~ 80	~ 1300
Интервал радиусов пор, доступных для исследования, нм	0,5–1000	7–15000
Специфические особенности метода	Уникальная информация о смачиваемости, поверхностной энергии, гидролитической стабильности покрытий в порах	Наиболее универсальный метод для исследования пористости мезо- и макропористых материалов

В заключение отметим, что водяная порометрия как метод изучения параметров пористой структуры менее универсален, чем ртутная порометрия, в связи с тем, что число материалов, несмачиваемых ртутью, превышает число гидрофобных материалов, интересующих исследователей. Однако метод водяной порометрии чрезвычайно ценен для изучения пористости, смачиваемости и стабильности гидрофобных материалов в квазистатических и динамических условиях, поскольку позволяет получать данные о структуре поверхности, недоступные другим методам исследования.

Метод водяной порометрии может оказаться исключительно эффективным для изучения образцов, содержащих на поверхности одновременно гидрофильные и гидрофобные участки. Например, в работе [216] использовали сопоставление водяных и ртутных порограмм для определения долей поверхности, приходящихся на гидрофильные и гидрофобные поры в платиновых электродах, гидрофобизованных

фторопластом. В качестве еще одной иллюстрации возможностей метода водяной порометрии приведем результаты исследований [206] образцов силикагелей КСК-Г и Searon SGX с радиационно-привитыми полимерными покрытиями политетрафторэтилена. Такие сорбенты успешно применяются в хроматографии биополимеров [222]. Несмотря на высокое содержание фторорганического полимера, в образцах (согласно методу водяной порометрии) не обнаруживалось гидрофобных

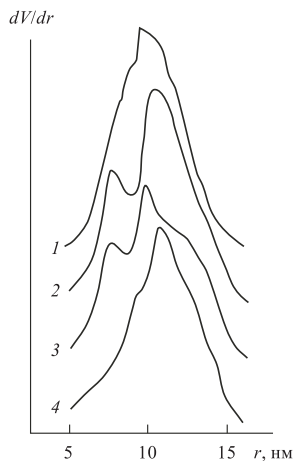


Рис. 6.18. Распределение объемов пор по радиусам для силикагеля КСК-1, полученное по данным вдавливания ртути (1); КСК-1, обработанного триметилхлорсиланом (2), бутилдиметилхлорсиланом (3) и октилдиметилхлорсиланом (4), по данным вдавливания воды

приведены кривые распределения пор по размерам для исходного мезопористого силикагеля (полученные по данным вдавливания ртути) и обработанного триметилхлорсиланом и октилдиметилхлорсиланом (по данным вдавливания воды). Как видно из рисунка, при удовлетворительном соответствии максимумов распределений форма кривых распределения заметно меняется после модифицирования. Так, для триметилсиланизированного силикагеля распределение пор по размерам определенно является бимодальным. Очевидно, что при увеличении длины цепи алкилсилана уменьшается доля малых пор, и для октилдиметилхлорсилана распределение становится мономодальным. На основании данных рис. 6.18 можно предположить, что метод вдавливания воды является более чувствительным к тонкой структуре порового пространства, чем метод ртутной порометрии.

пор. Водяные порограммы адсорбентов были аналогичны порограммам, получаемым для немодифицированного гидрофильного силикагеля. Вместе с тем, данные химического анализа указывали на значительное содержание фторорганического соединения в образце, от 25 до 90 % (масс.). Исследование методом ртутной порометрии показало, что образцы содержат поры, и пористость уменьшается с ростом содержания привитого полимера. После обработки образцов кремнийорганическим гидрофобизатором (октилдиметилхлорсиланом), в результате которой доступная гидрофильная поверхность силикагеля гидрофобизовалась, водяные порограммы образцов стали аналогичны порограммам гидрофобизованных силикагелей. Таким образом, наиболее вероятную структуру привитого слоя образцов, содержащих радикально полимеризованный тетрафторэтилен, можно представить в виде островков гидрофильного немодифицированного силикагеля, окруженных гидрофобными «наростами» политетрафторэтилена. Показательно, что определение структуры поверхности удалось провести только после исследования вдавливания воды, что иллюстрирует значимость метода водяной порометрии для исследования сложных гидрофобных пористых материалов.

Сопоставление кривых распределения пор по размерам, полученных из ртутных и водяных порограмм для немодифицированного и модифицированного кремнезема, позволяет проследить изменения пористой структуры в процессе модифицирования. На рис. 6.18

Список литературы

1. Тессман А. Б., Иванов А. В., Вахштейн М. С., Нестеренко П. Н. // ВМУ. Сер. 2. Хим. 2002. Т. 43. С. 13.
2. Нестеренко П. Н., Иванов А. В., Галева Н. А., Сеневератне Дж. Б. // Ж. аналит. хим. 1997. Т. 52. № 8. С. 814.
3. *Аффинная хроматография. Методы.* / Под ред. П. Дин, У. Джонсон, Ф. Мидл. — М.: Мир, 1988. С. 44.
4. Unger K., Galley E. Kolloid. Z. // Z. Polym. 1970. В. 237. Р. 358.
5. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина — М.: Химия. 1986. 248 с.
6. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. — М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
7. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Наука, 1972. 459 с.
8. Лыгин В. И. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 8. С. 1351.
9. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. — Киев: Наукова думка, 1991. 264 с.
10. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. — Харьков: Фолио, 1997. 240 с.
11. Tripp C. P., Hair M. L. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 5693.
12. Сердан А. А. Дисс. . . канд. хим. наук. — М.: Хим. ф-т МГУ, 1983.
13. Tripp C. P., Veregin R. P. N., Hair M. L. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 3528.
14. Hair M. L. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. — N.Y.: Marcel Dekker, 1967. 463 p.
15. Hemetsberger H., Maasfeld W., Ricken H. // Chromatogr. 1976. V. 9. No. 7. P. 303.
16. Berendsen G. E., de Galan L. // J. Liq. Chromatogr. 1978. V. 1. № 4. P. 403; № 5. P. 561.
17. Ishida H., Koenig J. L. // J. Coll. Int. Sci. 1978. V. 64. No. 3. P. 555.
18. Kendall D. S. et al. // Appl. Spectroscopy. 1982. V. 36. No. 4. p. 436.
19. Leyden D. E. et al. // Anal. Chem. 1982. V. 54. No. 1. P. 101.
20. Pesek J. J., Matyska M. T., Yu R. J. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 947. No. 2. P. 195.
21. Mueller C. A., Schneider M., Mallat T. et al. // J. Catal. 2000. V. 189. No. 1. P. 221.
22. Vranken K. C., Van der Voort P., Possemiers K. et al. // Chemically modified surfaces / Eds. J. J. Pesek, I. E. Leigh. — Cambridge: The Royal Soc. Chem., 1994. P. 46.
23. Филиппов А. П., Карпенко Г. А. // Теорет. и эксп. химия. 1978. Т. 14. № 3. С. 419.
24. Скопенко В. В., Трофимчук Л. К., Зайцев В. Н. // Ж. неорг. хим. 1982. Т. 27. № 10. С. 2579.
25. Lochmuller C. H., Marshall S. F., Wilder D. R. // Anal. Chem. 1980. V. 52 No. 1. P. 19.
26. Sistovaris N., Riede W. O., Sillescu H. // Z. Elektrochem. 1975. V. 79. No. 10. P. 882.
27. А. с. 865871, 1981 г. (СССР).
28. Пергушов В. И., Евтихьева Е. Г., Тюрин Д. А. // Изв. РАН. Сер. Хим. 1999. № 11. С. 2092.
29. Соложенкин П. Н., Семикопный А. И., Шарф В. З., Лисичкин Г. В. // ЖФХ. 1988. Т. 62. С. 477.
30. Кокорин А. И., Власова Н. Н., Приданцев А. А. и др. // Изв. РАН. Сер. Хим. 1997. № 10. С. 1765.
31. Вольева В. Б., Прокофьев А. И., Кармилов А. Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. Хим. 1998. № 10. С. 1975.

32. *Blumel J.* // JACS. 1995. V. 117. P. 2112.
33. *Haukka S., Root A.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1695.
34. *Gangoda M., Gilpin R. K., Figueirinhas J.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 12. P. 4815.
35. *Zeigler R., Maciel G. E.* // JACS. 1991. V. 113. P. 6349.
36. *Oepen S. B., Gunther H.* // 3rd Internat. Meeting on Recent Advances in MR Applications to Porous Media. Louvain-la-Neuve. Belgium. September 3–6, 1995.
37. *Pines L., Gibby M. G., Waugh J. S.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 2. P. 569.
38. *Schaefer J., Stejskal E. O.* // JACS. 1976. V. 98. № 4. P. 1031.
39. *Bayer E. et al.* // J. Chromatogr. 1983. V. 264. № 2. P. 197.
40. *Pfleiderer B., Albert K., Bayer E. et al.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 10. P. 4189.
41. *Leyden D. E., Kendall D. S., Waddell T. G.* // Anal. Chim. Acta. 1981. V. 126. P. 207.
42. *Dawson W. H. et al.* // JACS. 1981. V. 103. № 22. P. 6780.
43. *Sindorf D. W., Maciel G. E.* // JACS. 1983. V. 105. № 7. P. 1848.
44. *Claessens H. A. et al.* // J. High Resol. Chromatogr. 1983. V. 6. № 8. P. 433.
45. *Sindorf D. W., Maciel G. E.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 26. P. 5208.
46. *Sindorf D. W., Maciel G. E.* // JACS. 1983. V. 105. № 12. P. 3763.
47. *Caravajal G. S., Leyden D. E., Quinting G. R., Maciel G. E.* // Anal. Chem. 1988. V. 60. № 17. P. 1776.
48. *Аксенов С. И., Харчук О. Л.* // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 4. С. 619.
49. *Аксенов С. И., Харчук О. Л., Витвицкий В. Я.* // Молек. биология. 1976. Т. 10. № 5. С. 1018.
50. *Суздалев И. П., Гольданский В. И., Макаров Е. Ф. и др.* // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. № 5. С. 1424.
51. *Nedez C., Lefebvre F., Choplin A. et al.* // JACS, 1994, V. 116, P. 3039.
52. *Mingalyov P. G., Rzhovsky D. V., Perfiliev Yu. D., Lisichkin G. V.* // J. Coll. Int. Sci. 2001. V. 241, P. 434.
53. *Перфильев Ю. Д., Ржевский Д. В., Мингалев П. Г., Лисичкин Г. В.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2001. Т. 65. № 7. С. 1046.
54. *Bialkowski S. E.* Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. NY.: Wiley, 1996, and references cited therein.
55. *Shimosaka T., Sugii T., Hobo T. et al.* // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 3532.
56. *Kononets M. Yu., Bendrysheva S. N., Proskurnin M. A. et al.* // Mendelev Commun. 2002. № 1. P. 9.
57. *Проскурнин М. А., Аброскин А. Г., Радуйкевич Д. Ю.* // Ж. аналит. хим. 1999. Т. 54. С. 101.
58. *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* / Под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха. — М.: Мир, 1987.
59. *Риггс В., Паркер М.* // Методы анализа поверхностей / Под ред. А. Зандерны. — М.: Мир, С. 156.
60. *Shapiro E. S., Antoshin G. V., Tkachenko O. P. et al.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1984. V. 18 (Struct. React. Modif. Zeolites). P. 31.
61. *Schick G. A., Sun Z. Q.* // Langmuir. 1994. V. 10. P. 3105.
62. *El Nahhal I. M., Chehimi M. M., Cordier C., Dodin G. J.* // Non-Cryst. Solids. 2000. V. 275. P. 142.
63. *Kallyry K. M. R., MacDonald P. M., Thompson M.* // Langmuir. 1994. V. 10. P. 492.
64. *Benitez I. O., Bujoli B., Camus L. J. et al.* // JACS. 2002. V. 124 P. 4362.
65. *Murphy E. F., Schmid L., Burgi T. et al.* // Chem. Mat. 2001. V. 13. P. 1296.
66. *Stakheev A. Yu., Baeva G. N., Telegina N. S. et al.* // Mendelev Commun. 2000. P. 99.
67. *Holzhey N., Pitter S. J.* // Mol. Catal. A-Chem. 1999. V. 146. P. 25.
68. *Брунауер С.* Адсорбция газов и паров. — М.: Издательство, 1948. 781 с.

69. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. — М.: Химия, 1975. 384 с.
70. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1984. 306 с.
71. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. — М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
72. Комаров В. С. Адсорбенты и их свойства. — Мн: Наука и техника. 1977. 248 с.
73. Карнаузов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
74. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. / Под ред. Б. Г. Линсена. — М.: Мир, 1973. 654 с.
75. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. Ю. С. Никитина и Р. С. Петровой. — М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
76. Рощина Т. М. Дисс. ... докт. хим. наук. — М.: Хим. ф-т МГУ, 2001. 465 с.
77. Аранович Г. Л. // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
78. Isirikyan A. A., Kiselev A. V. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 601.
79. Исирикян А. А., Киселев А. В. // ЖФХ. 1957. Т. 31. № 9. С. 21.
80. Дубинин М. М. // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. — Л.: Наука, 1985. С. 42.
81. Карнаузов А. П. // Там же. С. 55.
82. Kovats E. Sz. // Extended Abstracts of Int. conf. Silica: from S (Synthesis) to A (Application). Mulhouse. France. 1998. P. 121.
83. Aranovich G. L., Donohue M. D. // Coll. Surf. A. 2001. V. 187–188. № 1–2. P. 95.
84. Киселев А. В., Лисичкин Г. В., Никитин Ю. С. и др. // ЖФХ. 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
85. Monde T., Nakayama N., Yano K., Yoko T., Konakahara T. J. // Coll. Int. Sci. 1997. V. 185. P. 111.
86. Староверов С. М., Никитин Ю. С., Лисичкин Г. В. // ЖФХ. 1982. Т. 56. № 11. С. 2813.
87. Киселев А. В. Новые адсорбционные методы определения поверхности адсорбентов. // Усп. хим. 1945. Т. 14. № 5. С. 367.
88. Руководство по газовой хроматографии. / Под ред. Э. Лейбница и Х. Г. Штруппе. — М.: Мир, 1988. Т. 1. 480 с. Т. 2. 510 с.
89. Гаврилова Т. Б., Пецев Н., Топалова И., Димитров Хр., Рощина Т. М. Экспериментальные работы по газовой хроматографии. — София: Изд-во ун-та им. Св. Климента Охридского, 1992. 200 с.
90. Киселев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. — М.: Химия, 1986. 272 с.
91. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. — М.: Химия, 1979. 288 с.
92. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967. 256 с.
93. Киселев А. В., Яшин Я. И., Иогансен А. В. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии. — М.: Химия, 1973. 256 с.
94. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976. 216 с.
95. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974. 376 с.
96. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1980. 256 с.
97. Воронин Г. Ф. Основы термодинамики. — М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
98. Рощина Т. М., Ковба В. М., Никитин Ю. С. Применение газовой хроматографии в физической химии. — М.: Хим. ф-т МГУ, 2001. 19 с.
99. Лопаткин А. А., Шония Н. К. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 10. С. 1769.

100. *Werner W., Halasz I.* // J. Chromatogr. 1980. V. 18. № 6. P. 277.
101. *Berendsen G. E., Pikaart K. A., de Galan L.* // J. Liq. Chromatogr. 1980. V. 3. № 10. P. 1437.
102. Багингем Э., Клаверье П., Рейн Р., Шустер П. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. — М.: Мир, 1982. 592 с.
103. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1982. 311 с.
104. *Vidal A., Papirer E., Jiao W. M., Donnet J. B.* // Chromatogr. 1987. V. 23. № 2. P. 121.
105. *Dong S., Brendle M., Donnet J. B.* // Ibid. 1989. V. 28. № 9/10. P. 469.
106. *Donnet J. B., Park S. J.* // Carbon. 1991. V. 29. № 7. P. 955.
107. *Gutmann V.* // Electrochim. Acta. 1976. V. 21. P. 661.
108. Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. — М.: Мир, 1985. 264 с.
109. Снайдер Л. // Современное состояние жидкостной хроматографии. / Под ред. Дж. Киркланда. — М.: Мир, 1974. С. 105.
110. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. — М.: Мир, 1991. 763 с.
111. Сакодынский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. — М.: Наука, 1977. 168 с.
112. Сутина В. Р. Насадочные колонки для газовой хроматографии. — М.: Мир, 1975. 256 с.
113. Березкин В. Г. ЖФХ. 2000. Т. 74. № 3. С. 521.
114. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. — Киев: Наукова думка, 1978. 128 с.
115. *Mohamed N. B., Alessandro G.* // Interfacial phenomena in chromatography. Surfactant science series. / Ed. by E. Pefferkorn. — N.Y. — Basel — Marcel Dekker, 1999. V. 80. P. 41.
116. *Papirer E., Balard H.* // Ibid. P. 145.
117. *Papirer E., Balard H., Vergelati C.* // Adsorption on silica surfaces. Surfactant science series. / Ed. by E. Papirer. — Marcel Dekker, 2000. V. 90. P. 205–241.
118. *Voelkel A.* // Adsorption on new and modified inorganic sorbents. Studies in surface science and catalysis. / Eds. A. Dabrowski and E. Papirer. — Elsevier Science B. V., 1996. V. 99. P. 465.
119. *Rayss J.* // Ibid. P. 503.
120. Белякова Л. Д. Автореф. дис... докт. хим. наук. — М.: ИФХ РАН, 1997. 52 с.
121. *Hamieh T., Nardin M., Raguel-Lescouet M., Schultz J., Haidara H.* // Coll. Surf. A. 1997. V. 125. P. 155.
122. *Hamieh T., Rezzaki M., Schultz J.* // J. Therm. Anal. Calorim. 1998. V. 51. № 3. P. 793.
123. *Chehimi M., Lascelles S., Armes P.* // Chromatogr. 1995. V. 41. № 11/12. P. 671.
124. *Brendle E., Papirer E.* // J. Coll. Int. Sci. 1997. V. 194 P. 217.
125. *Riedle B., Chtourou H.* // Interfacial phenomena in chromatography. Surfactant science series. / Ed. E. Pefferkorn. — N.Y. — Basel — Marcel Dekker, 1999. V. 80. P. 125.
126. Белякова Л. Д., Киселев А. В., Ковалева Н. В. // ЖФХ. 1966. Т. 40. № 7. С. 1494.
127. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. — Л.: Химия, 1977. 356 с.
128. *Liu G., Xin Z.* // Chromatogr. 1996. V. 42. № 5/6. P. 290.
129. Давыдов В. Я., Калашикова Е. В., Карнацевич В. Л., Лопатин М. А. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 4. С. 712.
130. Давыдов В. Я., Рощина Т. М., Филатова Г. Н., Хрусталева Н. М. // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 9. С. 1680.
131. Давыдов В. Я. Дис... докт. хим. наук. — М.: Хим. ф-т МГУ, 1985. 406 с.
132. *Davydov V. Ya., Filatova G. N., Smolkova-Keulemansova E., Zima Yu.* // Chromatogr. 1988. V. 25. P. 1059.
133. Король А. Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. — М.: Химия, 1985. 240 с.

134. Татевский В. М., Бендерский В. А., Яровой С. С. Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. — М.: Гостоптехиздат, 1960. 114 с.
135. Березкин В. Г., Кругликова В. С. // Нефтехимия. 1962. Т. 2. № 6. С. 845.
136. Роуцина Т. М., Шония Н. К., Кутаев Л. Е., Гуревич К. Б. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 3. С. 521.
137. Gurevich K. B., Roshchina T. M. GC study of silica modified with polyfluoroalkyl groups. // Extended Abstracts of 1st International Conference on Inverse Gas Chromatography. London. England. 2001. P. 237–240.
138. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. — СПб.: Спецлит., 1999. 232 с.
139. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. — М.: Издательский центр «ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИИ», 1962. 290 с.
140. Аззам Р. М., Башара Н. М. Эллипсометрия и поляризованный свет. — М.: Мир, 1981, 584 с.
141. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 56th ed. // Ed. by Weast. R.C. CRC Press: Cleveland. OH. 1975.
142. Arwin H. // Phys. Stat. Sol. 2001. V. 188. P. 1331.
143. Haller L., White P. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1784.
144. Kallury K. M. R., Cheung M., Ghaemmaghami V. et al. // Coll. Surf. 1992. V. 63. P. 1.
145. Kurth D. G., Bein T. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2965.
146. Enders H. E. et al. // Sens. Actuators. B. 1992. V. 6. P. 285.
147. Martin S. J., Ricco A. J., Ginley D. S., Zipperman T. E. // IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control. 1987. V. UFFC-34. № 2. P. 142.
148. Фадеев А. Ю., Алешин Ю. К., Лисичкин Г. В. // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 3. С. 540.
149. Okahata Y., Ebato H. // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 2185.
150. Shulz W. W., King W. H. // J. Chromatogr. 1973. V. 11. P. 343.
151. Guilbault G. G., Jordan J. M. // CRC Critical Reviews in Anal. Chem. 1988. V. 19. P. 1.
152. McCallym J. J. // Analyst. 1989. V. 114. P. 1173.
153. Фадеев А. Ю., Филатов А. Л., Лисичкин Г. В. // Доклады АН. 1994. Т. 336. № 6. С. 786.
154. Фадеев А. Ю., Ельцов А. А., Алешин Ю. К., Мальшенко С. И., Лисичкин Г. В. // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 11. С. 2071.
155. O'Sullivan C. K., Guilbault G. G. // Biosensors & Bioelectronics. 1999. V. 14. P. 663.
156. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики. — М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 183.
157. Sauerbrey G. Z. Z. // Phis. 1959. V. 155. P. 206.
158. Brukenstein S., Shay M. // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 1847.
159. Kanazawa K. K., Gordon J. G. // Ibid. 1985. V. 57. P. 1771.
160. King W. H. Jr. // Ibid. 1964. V. 36. P. 1735.
161. Hlavay J., Guilbault G. G. // Ibid. 1977. V. 49. № 13. P. 1890.
162. Frechette M. W., Fasching J. L., Rosie D. M. // Ibid. 1973. V. 45. № 9. P. 1765.
163. Harmarkar H. H., Guilbault G. G. // Anal. Chem. Acta. 1974. V. 71. № 4. P. 419.
164. Zellers E. T., Hassold N., Whit R. M., Rappoport S. M. // Ibid. 1990. V. 62. № 13. P. 1222.
165. Shons A., Dorman F., Najarian J. // J. Biomed. Mater. Res. 1972. V. 6. P. 565.
166. Konig B., Gratzel M. // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 341.
167. Sakai G., Sakai T., Uda T. et al. // Sens. Actuators B. 1995. V. 42. P. 89.
168. Yun K., Kobatake E., Haruyuma T. et al. // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 260.
169. Park I. S., Kim N. // Biosensors & Bioelectron. 1998. V. 13. P. 1091.
170. Vaughan R., O'Sullivan, C. K., Guilbault G. G. Fresenius Z. // Anal. Chem. 1999. V. 364. P. 54.
171. Ito K., Hashimoto K., Ishimori Y. // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 327. P. 29.
172. Fawcett N. C., Craven R. D., Zhang P., Evans J. A. // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 2876.

173. Storri S., Santorini T., Minunni M., Mascini M. // *Biosensors & Bioelectron.* 1998. V. 13. P. 347.
174. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976.
175. Padday J. F. *Wetting. Spreading and Adhesion.* — London: Acad. Press. 1978.
176. *Contact Angle, Wettability and Adhesion.* / Ed. by K. L. Mittal. — VSP, 1993.
177. Berg J. C. *Wettability.* // *Surf. Sci. Ser.* 1993. V. 49.
178. Чупаев Н. В. // *Коллоидн. ж.* 1994. Т. 56. № 5. С. 707.
179. Neumann A. W., Spelt J. K. *Applied Surface Thermodynamics.* — NY.: Marcel Dekker, 1996.
180. Owen M. J. // *Siloxane Polymers.* / Ed. by Clarson S. J., Semylen A. — PTR Prentice Hall, 1993.
181. Laskowski J., Kitchener J. A. // *J. Coll. Int. Sci.* 1969. V. 29. P. 670.
182. Johnson R. E., Dettre R. H. // *Surf. Coll. Sci.* 1969. V. 2. P. 85.
183. Marmur A. // *Adv. Coll. Int. Sci.* 1994. V. 50. P. 121.
184. Dann J. R. // *J. Coll. Int. Sci.* 1970. V. 32. P. 302.
185. Schonhorn H. // *Nature.* 1966. V. 210. P. 896.
186. Zettelmoyer A. C. // *J. Coll. Int. Sci.* 1968. V. 28. P. 343.
187. Petke F. D., Ray B. R. // *Ibid.* 1969. V. 31. P. 216.
188. Adamson A. W., Kunichika K., Shirley F., Oren M. // *J. Chem. Ed.* 1968. V. 45. P. 702.
189. Fowkes F. M., Sawyer W. M. // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. P. 1650.
190. Li D., Neumann A. W. // *J. Coll. Int. Sci.* 1992. V. 148. P. 190.
191. Fort T. // *Adv. In Chem. Series.* Washington. ACS. 1964. V. 43. P. 302.
192. van Oss C. J., Giese R. F., Wentzek R. et al. // *J. Adhes. Sci. Technol.* 1992. V. 6. P. 503.
193. Derjaguin B. V., Zorin Z. M. // *Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act.* London. 1957. V. 2. P. 145.
194. Smith T. // *J. Coll. Int. Sci.* 1980. V. 75. P. 51.
195. *Techniques of Measuring Contact Angles, Surface and Colloid Science. V. II. Experimental Methods.* / Ed. by R. J. Good and R. R. Stromberg — NY: Plenum, 1979.
196. Shafirin E. G., Zisman W. A. // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. P. 519.
197. Zisman W. A. // *Adv. In Chem. Series.* Washington. ACS. 1964. № 43. P. 1.
198. Фадеев А. Ю., Соболева О., Сумм Б. Д. // *Коллоидн. ж.* 1997. Т. 59. С. 273.
199. Фадеев А. Ю., Ерошенко В. А. // *РХЖ.* 1995. Т. 36. № 6. С. 93.
200. Lamb R. N., Furlong D. N. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1982. V. 78. P. 61.
201. Ritter H. L., Drake L. C. // *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.* 1945. V. 17. P. 782.
202. Плаченев Т. Г., Колосенцев С. Д. *Порометрия.* — Л.: Химия, 1988.
203. *Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел.* / Под ред. М. М. Дубинина, — М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. 1; 1958. Т. 2.
204. *Адсорбция и пористость.* / Под ред. М. М. Дубинина, В. В. Серпинского. — М.: Наука, 1976.
205. Черемской П. Г. *Методы исследования пористости твердых тел.* — М.: Энергоатомиздат, 1985.
206. Ерошенко В. А., Фадеев А. Ю. // *Коллоидн. ж.* 1995. Т. 57. С. 480.
207. Ерошенко В. А., Фадеев А. Ю. // *ЖФХ.* 1996. Т. 70.
208. Fadeev A. Y., Yeroshenko V. A. // *J. Coll. Int. Sci.* 1997.
209. Smetana J. *Silozpyt cili Fysika.* Nakadem Ceskeho Museum. Prague. 1842. P. 11. Цитировано по van Brakel J., Modry S., Svata M. // *Powder Technology.* 1981. V. 29. P. 1.
210. Washburn E. W. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 1921. V. 7. P. 115.
211. Henderson L. // *Ref. Nat. Gasoline Manuf.* 1940. V. 19. P. 69.
212. Ritter H. L., Drake L. C. // *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.* 1945. V. 17. P. 782.
213. Dullien F. A. L. // *Powder Technology.* 1981. V. 29. P. 109.
214. Frevel L. K., Kressly L. J. // *Anal. Chem.* 1963. V. 35. P. 1492.

-
215. Абидор И. Г., Шимшелевич Я. Б., Багоцкий В. С. // Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 186.
216. Абидор И. Г., Шимшелевич Я. Б., Штейнберг Г. В. и др. // Там же. 1973. Т. 9. С. 366.
217. Ерошенко В. А., Ткаченко С. Г. // Укр. фіз. ж. 1993. Т. 38. С. 1789.
218. Карнаузов А. П. // КиК. 1971. Т. 12. С. 1025. С. 1235.
219. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). — М.: Наука, 1971. Гл. 4, 5.
220. Kloubek J. // Powder Technology. 1981. V. 29. P. 63
221. van Brakel J., Modry S., Svata M. // Ibid. 1981. V. 29. P. 1.
222. Иванов А. Е., Сабуров В. В., Зубов В. П. // ЖВХО. 1989. Т. 34. № 3. С. 368.

Вопросы и задания к главе 6

1. Почему элементный анализ на водород образцов оксидов, модифицированных органическими соединениями, не информативен?

2. Рассчитайте плотность прививки из данных по удельной поверхности и результатам элементного анализа ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$; $\%C = 8,2$; модификатор — октилдиметилхлорсилан).

3. Известно, что методом элементного микроанализа можно уверенно определить содержание углерода в образце, если оно не менее 0,5 % масс. Удастся ли определить этим методом плотность прививки триметилхлорсилана на образце кремнезема с величиной удельной поверхности $10 \text{ м}^2/\text{г}$? Ответ подтвердите расчетом.

4. Как с помощью титриметрических методов можно определить плотность прививки бромалкильных групп на кремнеземе? Величина удельной поверхности образца известна.

5. Почему для исследования привитых слоев на оксидных подложках необходимо использовать ИК-Фурье-спектроскопию, а не обычную ИКС?

6. На поверхности кремнезема закрепили 3-трихлорсилилпропилацетат, после чего провели гидролиз привитой сложноэфирной группировки. Можно ли использовать ИКС для контроля прохождения реакции?

7. Для более высокой степени экранирования поверхности кремнезёмов с привитыми алкилсилильными группами обычно используют дополнительное силанизирование (обработку полученного продукта триметилхлорсиланом). Тем не менее ИКС дополнительно силанизированных образцов (так же, как и не обработанных триметилхлорсиланом) показывает наличие в образце большого количества силанольных групп. Означает ли это, что реакция дополнительного силанизирования не прошла? Ответ детализируйте.

8. Чем метод парамагнитного зонда отличается от метода парамагнитной метки?

9. Как можно методом ЯМР исследовать стехиометрию взаимодействия алкилтрихлорсилана с поверхностью кремнезема?

10. Привитый слой какого модифицированного носителя легче всего исследовать методом мессбауэровской спектроскопии: а) кремнезема, модифицированного оловоорганическими соединениями; б) диоксида олова, модифицированного кремнийорганическими соединениями; в) диоксида олова, модифицированного оловоорганическими соединениями? Какой из образцов исследовать этим методом труднее всего?

11. Для пористых носителей определение толщины привитого слоя прямыми методами невозможно. Вместо этого используются данные по падению объема пор носителя в результате химического модифицирования. Выведите уравнение для расчета эффективной толщины привитого слоя в порах, используя удельные объемы пор носителя до (V_0) и после (V_1) модифицирования, удельную поверхность исходного носителя S_0 , формулу привитого соединения и плотность прививки ρ .

12. Какими методами проще всего исследовать модифицированные гладкие поверхности?

13. Почему ртутная порометрия значительно чаще используется для исследования образцов пористых оксидов, чем водяная?

14. Предложите покрытия пьезокварцевых резонаторов для изготовления сенсоров, способных регистрировать в воздухе: а) пары ртути; б) пары бензина.

Глава 7

СОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

7.1. Кислотно-основные свойства привитых поверхностных соединений

Протолитические равновесия являются наиболее простым типом равновесий с участием ионов и групп, привитых к поверхности носителя. Кислотно-основные свойства привитых групп имеют первостепенное значение для характеристики любого привитого поверхностного соединения (ППС), а также связанных с ними ионообменных и комплексообразующих свойств. Как правило, ключевым вопросом изучения кислотно-основных свойств полярных функциональных групп ППС является степень изменения этих свойств по сравнению с гомогенным аналогом, а также возможность априорной оценки таких изменений. Различия в свойствах могут проявляться, с одной стороны, в изменении кислотно-основных равновесий и соответствующих констант, и, с другой стороны, в увеличении дисперсии изменения таких свойств, что связано с энергетической неоднородностью ППС и неравномерным распределением полярных групп на поверхности. Среди конкретных причин изменения протолитических свойств при закреплении функциональных соединений на поверхности неорганических носителей можно выделить следующие причины.

1. Взаимное влияние привитых полярных и остаточных групп на поверхности минерального носителя, например, силанольных в случае кремнезёмов. Характер таких взаимодействий, к числу которых относятся электростатические, конформационные изменения в цепи привитого лиганда, доннановское исключение ионов, определяется химической природой привитых групп (зарядом, способностью к образованию водородных связей, гидрофобностью) неорганического носителя. Существование таких взаимодействий для аминокроп с полярной поверхностью кремнезёма доказано с помощью методов рентгенофотолэлектронной спектроскопии [1], ЯМР-[2–4] и ИК-спектроскопии [5], несмотря на дискуссию относительно типа взаимодействий: предполагается, что это могут быть водородные связи (рис. 7.1а) или перенос протона силанольной группы с образованием ионной пары (рис. 7.1б).
2. Концентрация привитых групп и способ заполнения поверхности полярными группами или топография поверхности. Принципиальное значение имеет расстояние между этими группами, различное при островковом (кластерном) и равномерном распределении привитых групп на плоской поверхности. Ещё сложнее учитывать влияние топографии ППС при случайном заполнении поверхности пористого тела.
3. Различное расстояние между привитыми группами и изменение в ионном окружении поверхности также будут различными для мономерного или полимерного слоя привитых соединений. В случае полимерных ППС эффект

полярной матрицы менее выражен для групп на внешней поверхности слоя. С помощью ЯМР-спектроскопии [2] получены данные, подтверждающие наличие взаимодействий между аминопропилсилильными лигандами или с молекулами H_2O , конденсированными в порах.

4. Энергетическая неоднородность поверхности, обычно имеющая место для любого неорганического пористого тела. Так, только на поверхности кремнезема присутствует пять различных типов силанольных групп, свойства которых внутри пор и вне пор отличаются. В работе [5] с помощью ИК-спектроскопии показано, что при малых заполнениях поверхности аминопропилными остатками увеличивается доля протонированных аминогрупп NH_3^+ за счет образования ассоциатов $\text{SiO}-\text{H}^+\text{NH}_2$ и аромных структур; в работе [2] методом твердофазного ЯМР установлено увеличение доли протонированных аминопропиловых лигандов (рис. 7.1б) с уменьшением диаметра пор силикагеля.
5. Степень гидратации поверхности, изменяющая соотношение различных групп на поверхности, наличие посторонних включений, таких как щелочноземельные и переходные металлы в матрице.

Все вышесказанное свидетельствует о необходимости изучения кислотно-основных свойств ППС. Исследования протолитических свойств обычно проводят методом потенциометрического титрования при постоянном значении ионной силы раствора, поскольку ионное окружение аминогрупп существенно влияет на результаты титрования (табл. 7.1). Степень оттитрованности ионогенных групп определяет заряд поверхности, концентрацию противоионов в поверхностном слое, что косвенно влияет на степень экранирования зарядов на поверхности и подавление вторичных равновесий в поверхностном слое, таких, как образование водородных связей (рис. 7.1а)

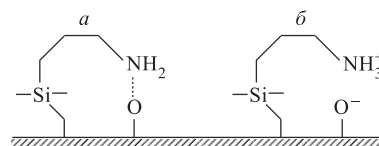


Рис. 7.1. Взаимодействие концевой аминогруппы в составе привитого аминопропилового остатка с силанольными группами ближнего окружения

Таблица 7.1

Кажущиеся константы протонизации $\lg K_1$ кремнезема, модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисилоном, при различных значениях степени оттитрованности α и ионной силы I [6]

I , моль/л	Степень оттитрованности α								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	7,55	7,50	7,40	7,26	7,02	6,30	5,52	4,77	4,20
0,05	7,60	7,55	7,50	7,35	7,25	6,93	6,61	5,96	5,35
0,2	7,80	7,80	7,65	7,42	7,30	7,20	6,88	6,41	6,05
1,0	7,60	7,60	7,50	7,35	7,25	7,20	7,20	7,03	6,85

Протолитические свойства закрепленных аминов. Наиболее заметны изменения протолитических свойств при гетерогенизации слабых оснований и, в первую очередь, первичных и вторичных аминов, которые к тому же связаны в ассоциаты

с силанольными группами. На рис. 7.2б приведены типичные кривые титрования кислотой кремнезема, модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисиланом, полученные при различных значениях ионной силы [6]. Отчетливо видно, что точку эквивалентности удается определить только при высоких значениях ионной силы ($I > 0,5$), тогда как при меньших значениях I происходит плавное изменение pH раствора с менее выраженным скачком в зависимости от объема прибавленной кислоты. Для сравнения на рис. 7.2а представлены кривые титрования гомогенного аналога изученного сорбента — бутиламина — в присутствии и в отсутствие кремнезема

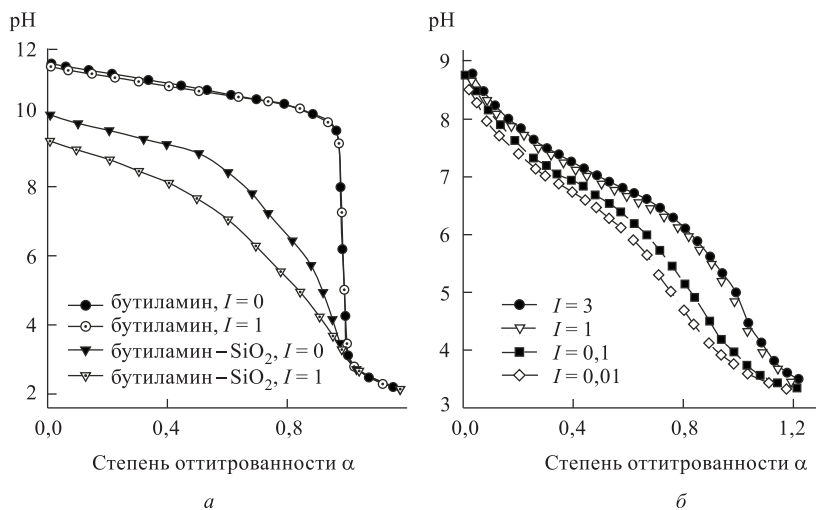
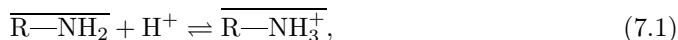


Рис. 7.2. Кривые титрования кислотой бутиламина, модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисиланом, при различных значениях ионной силы в отсутствие и в присутствии кремнезема

при различных ионных силах [7]. Видно, что основность аминогрупп водного раствора бутиламина не зависит от ионной силы и существенно выше, чем основность этого амина в присутствии суспензии кремнезема, и также выше, чем основность аминопропилсиликагеля. Это связано с взаимодействием привитых аминогрупп с силанольными группами поверхности. Важно отметить, что кривые титрования бутиламина в присутствии кремнезема и кремнезема с химически привитыми аминогруппами близки по виду, а значения кажущихся констант протонизации K_a для реакции



в этом случае практически совпадают (табл. 7.1). Изменение ионной силы определяет степень взаимного влияния протонированных соседних аминогрупп и диссоциированных силанольных групп на поверхности кремнезема и сказывается на виде кривой титрования вплоть до значений $I = 1$ моль/л.

Для реакции (7.1) можно рассчитать значения K_a по уравнению

$$\lg K_a = \text{pH} + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (7.2)$$

где α — степень оттитрованности, определяемая как соотношение прибавленного объема кислоты V к объему кислоты V_0 , соответствующему точке эквивалентности. Рассчитанные значения представлены в табл. 7.2, из которой видно, что

Таблица 7.2

Протолитические характеристики кремнезёмов, содержащих привитые амины, при $I = 1$ и их гомогенных аналогов (по данным [6–15])

Амин	Привитый к кремнезёму			В растворе		
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$
Аминопропил	7,25*	—	—	10,75	—	—
Этилендиамин	7,7	6,2	—	10,01	6,6	—
Этилендиамин + кремнезём	8,5	6,6	—	—	—	—
Гексаметилендиамин	7,7	6,3	—	10,6	9,9	—
Гексаметилендиамин + кремнезём	8,3	6,6	—	—	—	—
Амидоксим	6,3	—	—	6,2**	—	—
Диэтилентриамин	8,0	6,0	3,6	9,8	8,7	3,6
2-аминометилхинолин	4,94	—	—	4,86***	—	—
N-бензоил-N-фенилгидроксиламин	7,2–7,3	—	—	8,0–8,4	—	—

* При степени оттитрованности $\alpha = 0,5$.

** Значения для 8-аминометилхинолина.

*** Значения для ацетаминоксима.

кажущиеся константы протонизации K_a уменьшаются с ростом степени оттитрованности α , причем эта зависимость наиболее заметна при низких значениях ионной силы. Уменьшение кажущихся констант протонизации с ростом α не является специфическим свойством модифицированных кремнезёмов и характерно для большинства слабых поликислот и полиоснований. Согласно [12], уменьшение констант протонизации привитых групп можно объяснить тем обстоятельством, что протонизация происходит в электростатическом поле уже прореагировавших групп.

Интересным представляется изменение протолитических свойств этилендиамина и гексаметилендиамина при закреплении на поверхности кремнезёмов. Как видно из рис. 7.3, привитый этилендиамин образует

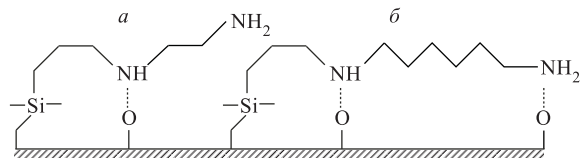


Рис. 7.3. Взаимодействие аминогрупп в составе привитого этилендиаминового остатка с силинольными группами ближнего окружения

водородные связи с поверхностью только одной аминогруппой, тогда как для гексаметилендиамина из-за более длинной метиленовой цепи возможна ассоциация по обоим аминогруппам. Однако данная закономерность справедлива только при небольшой плотности прививки гексаметилендиамина (0,4 групп/нм²), что обеспечивает достаточное количество силинольных групп для взаимодействия с привитым

гексаметилендиамином. Еще более отчетливо данный эффект проявляется в случае диэтилентриамина, для которого значения кажущейся константы протонизации по третьей ступени K_3 в привитом к кремнезему и в гомогенном виде совпадают (табл. 7.2).

Безусловно, характер заполнения поверхности аминифункциональными соединениями и емкость сорбента оказывают влияние на протолитические свойства ППС. Ю. Холин [10] приводит следующие эмпирические зависимости кажущихся констант протонизации от концентрации привитых аминопропильных и N-метиламинопропильных остатков на поверхности кремнезема:

- для первичных аминов без нагревания с водой $\lg K = 4,62 + 0,64C_S (r = 0,88)$;
- для первичных аминов с нагреванием в воде при 40 °C $\lg K = 5,59 + 0,60C_S (r = 0,97)$;
- для вторичных аминов с нагреванием в воде при 40 °C $\lg K = 6,53 + 0,25C_S (r = 0,94)$.

Как видно из этих результатов, существенное влияние на протолитические свойства аминифункциональных ППС оказывает гидротермальная обработка в течение двух суток при 40 °C. Очевидно, что такая обработка обеспечивает более полную гидратацию поверхности за счет частичного гидролиза силоксановых групп и остаточных связей Si—OAlk в якорных группах, что приводит к увеличению общего числа силанольных групп. Об этом свидетельствует отсутствие изменений в протолитических свойствах таких ППС при повторной гидротермальной обработке.

Образование водородных связей между привитыми аминогруппами и силанольными группами поверхности кремнезема приводит к изменению не только протолитических характеристик аминогрупп, но и устойчивости образующихся комплексов с ионами металлов, а также к уменьшению реакционной способности этих групп в реакции с органическими молекулами. Например, лишь незначительная часть молекул γ -аминопропилтриэтоксисилана, привитого на оксидные носители, реагирует с хлорангидридами кислот [1]. Для привитого этилендиамина, у которого одна из аминогрупп «свободна», эта реакция протекает с хорошим выходом. Данный эффект необходимо учитывать при синтезе сорбентов методом поверхностной сборки.

Протолитические свойства привитых карбоксильных групп. При оценке протолитических свойств кремнезёмов с карбоксильными функциональными группами следует учитывать два обстоятельства. Во-первых, в общем случае константа диссоциации карбоксильных групп близка по значению к константам диссоциации определенной части кислот силанольных групп, вероятнее всего геминальных и вицинальных; во-вторых, карбоксильные группы в водных суспензиях не образуют ассоциатов с силанольными группами на поверхности кремнезема. Поэтому большинство исследователей [7, 10, 16] приходит к мнению о неизменности свойств карбоновых кислот при их закреплении на поверхности кремнезема (табл. 7.3).

Потенциометрическим титрованием кремнезема с группами пропионовой кислоты в отсутствие металла было показано, что при ионной силе раствора $I = 1$ величина константы диссоциации не зависит от степени ионизации карбоксильных групп α и $pK = 4,76$ [16]. При $I = 0,05$ и малых α величина $pK = 5,0$ и линейно возрастает с ростом степени ионизации вплоть до 5,2 при $\alpha = 0,9$.

Согласно [17], значения pK_1 и pK_2 привитой малоновой кислоты линейно зависят от плотности заряда поверхности ρ :

$$pK_a = pK_a^\circ - \alpha\rho,$$

Таблица 7.3

Протолитические характеристики кремнезёмов с привитыми кислотными группами при $I = 1$ и их гомогенных аналогов (по данным [15–17])

Кислота	Привитая к кремнезёму		В растворе	
	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2
Пропионовая	4,76	–	4,86	–
Ундекановая	5,06 (0,5)*	–	4,91	–
Фенилфосфоновая	2,68 (0,8)	–	2,09	–
Малоновая	3,01	5,54	2,70	5,72

* В скобках приведена степень оттитрованности кислотных групп.

где ρ — суммарный заряд ионизированных привитых групп, отнесенный к единице поверхности:

$$\rho = \frac{602\alpha C_R}{S_{\text{уд}}} \text{ион/м}^2.$$

Здесь C_R — количество привитых лигандов в моль/г и $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность сорбента в м²/г.

Увеличение pK_a , то есть ослабление кислотных свойств привитой кислоты с ростом отрицательного заряда поверхности, является следствием электростатического отталкивания заряженных групп. Значения pK_a , полученные для привитых карбоновых кислот и их гомогенных аналогов, приведены в табл. 7.3. Экстраполяцией к $\rho = 0$ можно получить значения констант протонирования (кислотности) привитых лигандов pK_a° в отсутствие взаимного влияния.

Практически важным, на наш взгляд, является факт медленного установления протолитических равновесий для этих сорбентов. Согласно [18], в нейтральных средах такое равновесие достигается за 30–40 мин., тогда как при переходе в слабокислую область с $pH < 6$ время установления равновесия снижается до 10 мин. Очевидно, это связано с изменением вклада силанольных групп в обмен ионов.

Степень гидратации поверхности сильно влияет на протолитические свойства карбоксильных катионообменников на основе кремнезема. Кислотность образцов, подвергнутых тщательному высушиванию при 100 °С в течение 2 ч в вакууме 0,1 мм. рт. ст., заметно ниже, чем исходных образцов (на 0,4–0,5 ед. pH). Причиной этого явления предполагают образование прочных водородных связей [19]. После выдерживания в нейтральной или слабощелочной среде протолитические свойства сорбента быстро восстанавливаются.

Протолитические свойства амфолитов. Как было отмечено выше, кажущиеся константы протонизации кислотных и основных групп сложным образом зависят от заряда поверхности сорбентов, который определяется степенью оттитрованности сорбентов, степенью диссоциации и гидратации силанольных групп на поверхности, ионным окружением функциональных групп, создаваемым добавками электролитов. Соответственно интерпретация протолитических свойств амфолитных соединений, закрепленных на поверхности неорганических носителей и в частности кремнезема может осложняться дополнительным фактором — возможностью

образования в поверхностном слое ассоциатов по типу внутренней соли. Наиболее отчетливо такие взаимодействия проявляются для закрепленных на кремнеземе полиамфолитов, например полиаспарагиновой кислоты [20].

В ряду амфолитных ХМК, содержащих привитые кислотные группы, протолитические свойства наиболее подробно изучены для кремнезема, содержащего привитую иминодиуксусную кислоту (ИДК) [12]. α -Аминокислоты и иминокислоты при диссоциации по первой ступени являются кислотами средней силы из-за наличия аминогруппы на подвижность протона в карбоксильной группе, поэтому в начальный момент титрования они в значительной степени диссоциированы (pK_1 для ИДК — 2,15; для α -аминокислот — от 1,9 для пролина до 2,1 для валина). Поэтому при рассмотрении протолитических свойств соответствующих сорбентов следует учитывать частичную ионизацию привитых групп. На рис. 7.4 представлены кривые титрования кремнезема с привитой иминодиуксусной кислотой при

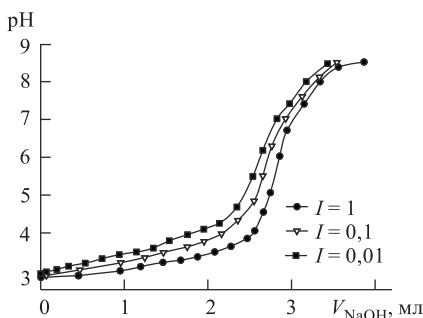


Рис. 7.4. Кривые титрования щелочью кремнезема с привитой иминодиуксусной кислотой при различных значениях ионной силы

при закреплении на поверхности кремнезема подтверждается также совпадением рассчитанных значений констант для ХМК в начальной точке титрования $pK_1^0 = 2,12$ при $I = 1$. Последнее значение хорошо коррелирует с $pK_1 = 2,15$ для *N*-метилиминудиуксусной кислоты. Кажущиеся ступенчатые константы кислотности по первой ступени привитых молекул иминодиуксусной кислоты при различных степенях ионизации рассчитывали по уравнению

$$pK_1 = pH - \lg \frac{[L^-]}{[LH]}.$$

Для нахождения $[L^-]$ использовали следующее уравнение, полученное на основании принципа электронейтральности:

$$[L^-] = [H^+] + [Na^+] - [OH^-],$$

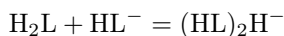
где $[Na^+]$ — концентрация ионов натрия, внесенных с титрантом — раствором NaOH. При этом

$$[LH] = C_{LH} - [L^-].$$

различных значениях ионной силы. Скачок на кривой титрования более отчетливо виден при $I = 1$, что позволяет определить количество привитых лигандов. Из кривых видно, что изменение ионной силы слабо влияет на протолитические свойства этого сорбента. Согласно [12, 21], кривые титрования иминодиуксусной кислоты в отсутствие и в присутствии кремнезема идентичны до pH = 6, что свидетельствует об отсутствии каких-либо специфических взаимодействий иминодиуксусной кислоты с силанольными группами кремнезема. Различия кривых титрования в нейтральной и слабощелочной области связаны не с изменением свойств иминодиуксусной кислоты при закреплении на кремнеземе, а с взаимодействием щелочи с кремнеземом. Вывод о неизменности свойств иминодиуксусной кислоты

Среди других ППС с амфолитными группами протолитические свойства изучены для более сложных объектов — кремнезёмов с привитыми аминокислотными группами [10]. Сложность изучения этих сорбентов связана не только с возможностью диссоциации фосфонокислых групп по двум ступеням, но и с малоприспособленностью для титриметрического определения констант интервалами pH. Так, в водных растворах константы диссоциации аминокислотной группы по первой и второй ступеням равны 1,45 и 5,31 соответственно, поэтому скачки на кривой титрования будут малозаметны из-за высокой концентрации кислоты в первом случае и на фоне диссоциации силанольных групп кремнезёмной матрицы — во втором. Аналогично ППС с иминодиуксусной кислотой было показано, что закрепление на поверхности кремнезёма мало влияет на диссоциацию α -диметил- β -пропиламинофосфонокислоты: при ионной силе раствора 0,1 соответствующее pK составляет 5,31 [22], что хорошо согласуется с данными для гомогенного аналога [15].

Для амфолитных сорбентов весьма характерны реакции гомосопряжения закрепленных групп. Так, для кремнезёма с закрепленной аминокислотной группой константы реакции



варьируется от 3,98 при ионной силе 0,1 до 3,0 при ионной силе 1 [10]. Вероятно, высокое значение константы гомосопряжения связано с так называемым «квадрупольным взаимодействием», когда кислые группы одной привитой молекулы взаимодействуют с основными группами другой молекулы и наоборот. Геометрическое соответствие привитых групп способствует образованию относительно прочных ассоциатов для соседних молекул (рис. 7.5).

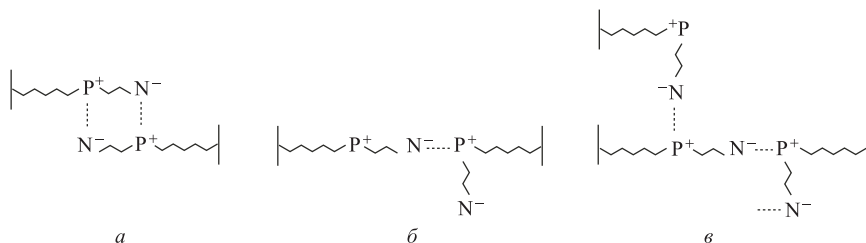


Рис. 7.5. Структуры ассоциатов: а — квадрупольная, б — однополярная, в — многополярная

Понятно, что при достаточно длинной «ножке» ($n_C > 3$), соединяющей привитые молекулы с поверхностью носителя, для квадрупольного взаимодействия будет выражен определенный синергетический эффект. Для коротких или жестких ароматических «ножек» более характерно образование однополярных или многополярных ассоциатов.

Поскольку многие ППС разрабатываются как перспективные сорбенты для хроматографии, то кроме кислотно-основного титрования протолитические свойства таких ППС можно оценить с помощью ВЭЖХ по удерживанию модельных соединений при различных значениях pH. В качестве модельных соединений удобно использовать производные бензола с различными функциональными группами: два основания — анилин и бромид триметилфениламмония; две кислоты: бензойную и бензолсульфокислоту; два амфолита — *n*-аминобензойную кислоту и сульфаминовую кислоту. Ароматическое кольцо обеспечивает надежное детектирование в

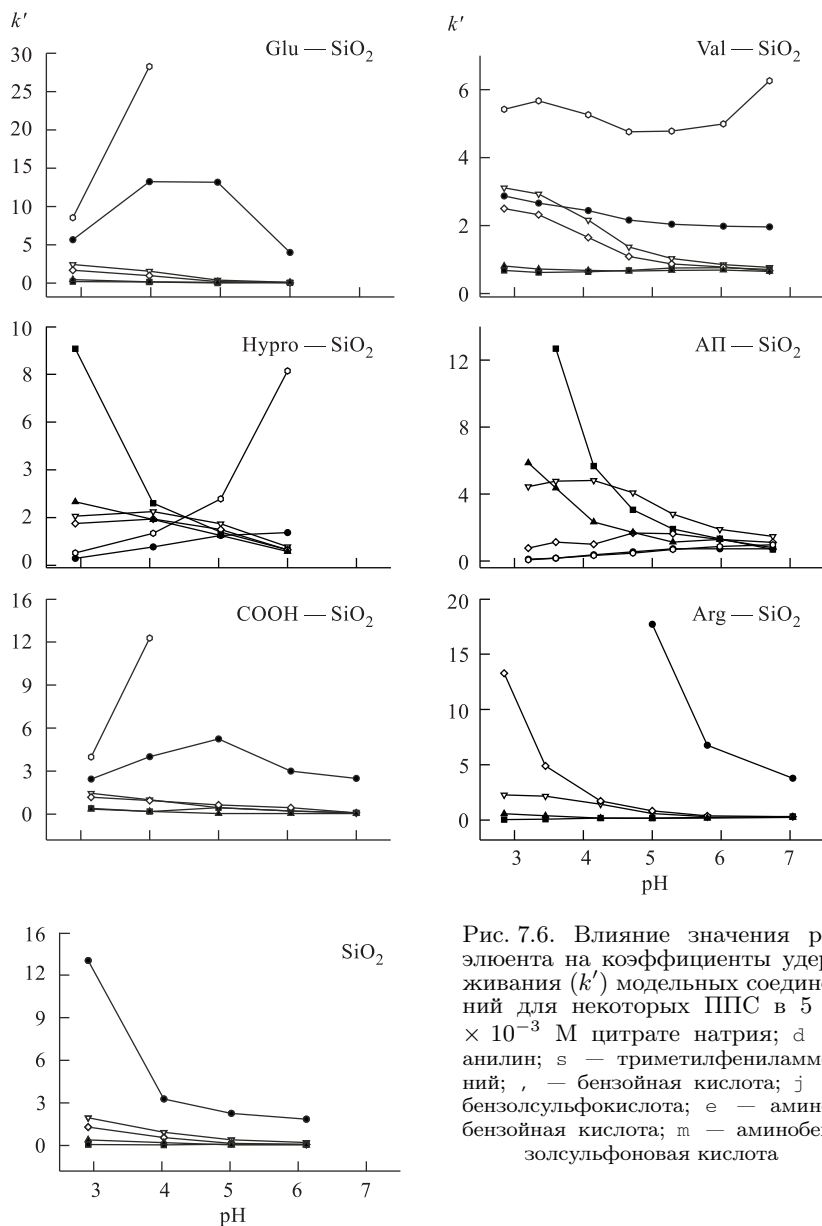


Рис. 7.6. Влияние значения pH элюента на коэффициенты удерживания (k') модельных соединений для некоторых ППС в 5×10^{-3} М цитрате натрия; d — анилин; s — триметилфениламмоний; , — бензойная кислота; j — бензолсульфокислота; e — аминокислота; m — аминокислота

УФ-области спектра на фоне элюентов переменного состава. Набор получаемых кривых зависимости k' — pH для органических оснований и кислот позволяет достаточно полно характеризовать протолитические свойства сорбентов в тех случаях, когда по тем или иным причинам это сложно сделать с помощью кислотно-основного титрования. Большое количество кремнезёмов с привитыми аминокислотными группами были охарактеризованы данным методом [23–26]. На рис. 7.6 представлены такие зависимости для кремнезёма с привитыми α -аминокислотами,

содержащими различные функциональные группы, а также для аминопропилкремнезема (АП-SiO₂), кремнезема с привитой пропионовой кислотой (COOH-SiO₂) и немодифицированного кремнезема.

Интересный эффект усиления кислотных свойств при закреплении основных аминокислот на поверхности силикагеля обнаружен П. Н. Нестеренко [24, 25]. Кремнеземы с привитыми основными аминокислотами, такими как аргинин (изоэлектрическая точка $pI = 10,76$), орнитин ($pI = 9,73$) и лизин ($pI = 9,47$), содержащими несколько аминогрупп, проявляли ярко выраженные катионообменные свойства. Эти свойства были отмечены в той или иной степени у всех аминокарбоксильных сорбентов, а анионообменные свойства были найдены только у сорбентов с привитыми циклическими аминокислотами Pro-SiO₂ и Hypo-SiO₂, общий заряд молекул на поверхности которых должен быть значительно меньше, согласно значениям изоэлектрических точек этих аминокислот ($pI = 6,30$ и $5,74$ соответственно). Очевидно, такое несоответствие проявляемых кислотно-основных свойств закрепляемых реагентов и ионообменных свойств получаемых ХМК связано с образованием многослойных поверхностных структур (рис. 7.7), включающих

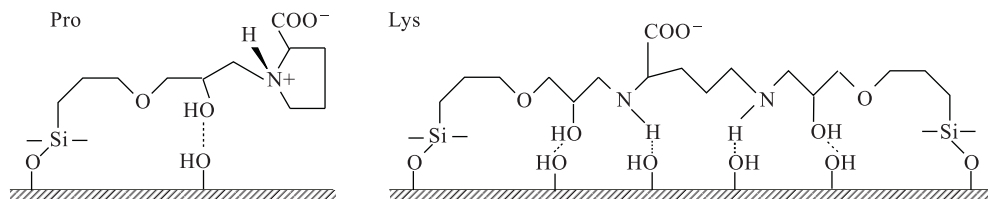


Рис. 7.7. Возможные структуры самоорганизации привитых аминокислот на поверхности кремнезема

внутренний слой отрицательно заряженных силанольных групп, промежуточный слой аминогрупп, связанных водородными связями с силанольными группами, и внешний слой карбоксильных групп. Локализация положительно заряженного слоя между двумя отрицательно заряженными слоями является причиной отталкивания протонов в карбоксильных функциональных группах привитых аминокислот и повышения их кислотности. В результате сильные катионообменные свойства наблюдаются для аминокислотных ионообменников со слабокислотными, как считается, карбоксильными функциональными группами. В то же время координация по силанольным группам аминогрупп привитых аминокислот приводит к снижению их основности и соответственно исчезновению или ослаблению анионообменных свойств. Для ХМК с закрепленными на поверхности циклическими аминокислотами (Pro-SiO₂ и Hypo-SiO₂) образование водородных связей между третичной аминогруппой и остаточными силанольными группами затруднено из-за стерических препятствий со стороны пирролидинового кольца.

7.2. Взаимодействие неорганических ионов с комплексообразующими химически модифицированными материалами. Модели связывания ионов

При рассмотрении комплексообразования на поверхности ППС следует учитывать специфические особенности гетерогенных реакций комплексообразования.

1. Закрепление комплексообразующих групп на поверхности минеральных оксидов обычно осуществляется неравномерно в объеме частиц. Неоднородность распределения функциональных групп приводит к совместному взаимодействию с координируемым ионом металла. Это выражается в образовании поверхностных комплексов хелатоподобного строения, то есть к образованию циклических структур, или координации ионов металлов по нескольким группам. Классическим примером является использование комплексообразующих свойств силикагеля с привитыми аминопропильными группами. Образованию хелатных структур способствует пористая структура сорбентов и островковый характер их распределения на поверхности.
2. Определенные затруднения вызывает описание количественных характеристик привитых лигандов. По аналогии с гомогенными реакциями комплексообразования следует выделять величину, эквивалентную объему привитой фазы, и относительно нее рассматривать концентрацию лиганда в этой фазе. Поскольку определение такого объема привитой фазы представляет сложную задачу с высокой степенью неопределенности, то расчет констант равновесия также является малоопределенным.
3. Взаимное влияние функциональных групп состоит не только в образовании хелатных структур, но и в изменении их кислотно-основных свойств. Конечно, в первую очередь это относится к заряженным функциональным группам.
4. Энергетическая неоднородность матрицы. Как было показано при описании протолитических свойств, для привитых соединений характерна энергетическая неоднородность групп, что выражается в существовании определенного разброса констант протонизации/диссоциации (разд. 7.1). Поскольку эффективная концентрация активной формы комплексообразующих групп прямо зависит от этих констант, то условные константы комплексообразования также учитывают этот разброс.
5. Эффект доннановского исключения ионов. При сорбции ионов металлов на сорбентах с функциональными группами, обладающими ионогенными свойствами, помимо координационных возможны электростатические взаимодействия притяжения или отталкивания в зависимости от соотношения зарядов сорбента и сорбата. Поэтому следует учитывать, что концентрации ионов в фазе сорбента и в растворе не совпадают.

Определенный прогресс в описании гетерогенных равновесий комплексообразования был достигнут при использовании моделей полидентатного связывания. При рассмотрении равновесия (заряды лигандов и комплексов для простоты опущены) $M + nL \longleftrightarrow ML_n$ с константой равновесия

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n},$$

видно, что при $n = 1$ снимается неопределенность в выборе величины, к которой следует относить абсолютные количества закрепленных лигандов и их комплексов с ионами металлов. В этом случае величины, к которым относят количество закрепленных лигандов и комплексов, сокращаются, что с определенными допущениями позволяет использовать закон действующих масс. Различия в моделях гомогенного и полидентатного связывания ионов металлов представлены на рис. 7.8.

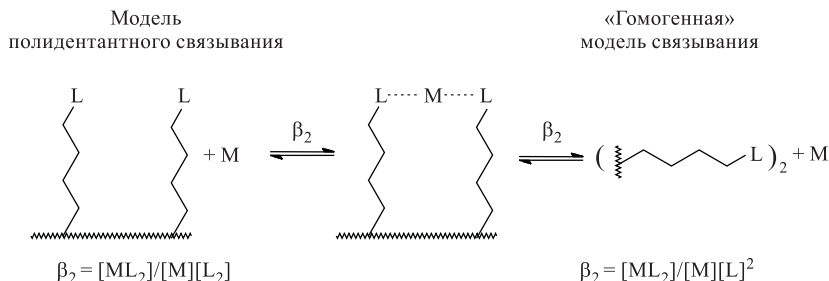


Рис. 7.8. Модели связывания ионов

В модели полидентатного связывания группа из n лигандов, способных к координации с одним ионом металла, рассматривается как один n -дентатный лиганд, при этом концентрация таких сорбционных центров выражается как C_L^S/n , где C_L^S — общая концентрация лиганда L на поверхности.

Модель полидентатного связывания Филиппова. Одной из наиболее удачных для описания равновесий комплексообразования в гетерогенной системе явилась модель Филиппова [27]. Данная модель описывает системы, удовлетворяющие следующим условиям:

- носитель представляет собой жесткую непористую матрицу с равномерно распределенными электронейтральными привитыми лигандами;
- связывание ионов металлов сопровождается присоединением соответствующего количества противоионов, что соответствует соблюдению условия электронейтральности фазы раствора и фазы сорбента;
- устойчивость поверхностных комплексов определяется только составом и не зависит от степени заполнения поверхности ионами металла.

Последнее условие выполняется только при отсутствии протонирования привитых лигандов и отсутствии электростатического отталкивания между сорбированными металлами, то есть при достаточно эффективном экранировании их противо-ионами. При выполнении вышеупомянутых условий и образовании поверхностных комплексов только одного состава комплексообразование может быть описано уравнением типа изотермы Лэнгмюра:

$$\theta_n = \frac{\theta_n}{1 - \theta_n}, \quad (7.3)$$

где θ_n — доля лигандов, связанных в комплекс.

Обозначим равновесную концентрацию металла в растворе как $[M]$, а константу связывания иона этого металла с n -дентатной группой лигандов на поверхности

как γ_n . Величина θ_n может быть выражена как

$$\theta_n = \frac{n[\overline{ML}_n]}{C_L^S}. \quad (7.4)$$

Подставляя это значение в уравнение (7.3), получаем

$$\gamma_n[M] = \frac{n[\overline{ML}_n]}{C_L^S - n[\overline{ML}_n]}. \quad (7.5)$$

Экспериментально можно определить общую концентрацию лиганда L на поверхности C_L^S , равновесную концентрацию металла в растворе [M] и концентрацию металла на поверхности C_M^S , определяемую как сумму равновесных концентраций поверхностных комплексов. В частном случае при образовании поверхностного комплекса строго определенного состава $[\overline{ML}_n]$ уравнение (7.5) может быть записано как

$$\frac{1}{[\overline{ML}_n]} = \frac{n}{C_L^S} \cdot \left(\frac{1}{\gamma_n} \cdot \frac{1}{[M]} + 1 \right). \quad (7.6)$$

При рассмотрении совокупности поверхностных комплексов различного состава \overline{ML} , \overline{ML}_1 , $\overline{ML}_2 \dots \overline{ML}_n$ и определив частные константы связывания как

$$\gamma_i = \frac{i[\overline{ML}_i]}{[M][\overline{L}]}, \quad (7.7)$$

можно записать следующие уравнения материального баланса по лиганду и металлу на поверхности сорбента

$$C_L^S = [\overline{L}] + [\overline{ML}] + 2[\overline{ML}_2] + \dots n[\overline{ML}_n], \quad (7.8)$$

$$C_M^S = [\overline{ML}] + [\overline{ML}_2] + \dots + [\overline{ML}_n]. \quad (7.9)$$

Филиппов показал, что

$$\gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n = \frac{\tilde{n}C_M^S}{[M][\overline{L}]}, \quad (7.10)$$

где \tilde{n} — среднее число лигандов, связываемых на поверхности одним ионом металла. Уравнение (7.10) может быть представлено в модифицированном виде

$$\frac{\tilde{n}C_M^S}{C_L^S - \tilde{n}C_M^S} = \Gamma_{\tilde{n}}[M], \quad (7.11)$$

где суммарная константа связывания $\Gamma_{\tilde{n}} = \gamma_1 + \gamma_2 + \dots \gamma_n$ характеризует комплекссообразующую способность данного сорбента при наличии несвязанных в комплекс привитых групп при сорбции данной соли металла из определенного растворителя. В этом случае уравнение (7.11) можно представить в форме, аналогичной уравнению (7.6):

$$\frac{1}{C_M^S} = \frac{\tilde{n}}{C_L^S} \cdot \left(\frac{1}{\Gamma_{\tilde{n}}} \cdot \frac{1}{[M]} + 1 \right). \quad (7.12)$$

Из зависимости обратной концентрации сорбированных ионов металла от $1/[M]$ при известной величине C_L^S можно рассчитать величины \tilde{n} и $\Gamma_{\tilde{n}}$, характеризующие состав и устойчивость образующихся поверхностных комплексов.

Модель полидентатного связывания получила дальнейшее развитие в работах Г.В. Кудрявцева и сотр. [28, 16, 29, 30], предложившего модель фиксированных полидентатных центров и модель статистических полидентатных центров.

Модель фиксированных полидентатных центров (ФПЦ) описывает системы со следующими допущениями:

- константа протонирования лигандов K не зависит от степени их протонирования и заполнения сорбента ионами металла;
- на поверхности сорбента выделяется C_L^S/n участков, состоящих из n лигандов, которые рассматриваются как n -основное соединение с равными константами протонирования.

При образовании на поверхности сорбента комплексов одного состава с учетом равновесий протонирования

$$\begin{aligned} \bar{L}_n + H^+ &= \overline{HL}_n^+; \quad K = \frac{[\overline{HL}_n^+]}{[H^+][\bar{L}_n]}, \\ \overline{H_{n-1}L_n^{(n-1)+}} + H^+ &= \overline{H_nL_n^{n+}}; \quad K = \frac{[\overline{H_nL_n^{n+}}]}{[H^+][\overline{H_{n-1}L_n^{(n+1)+}}]}, \end{aligned} \quad (7.13)$$

равновесия комплексообразования

$$\bar{L}_n + M = \overline{ML}_n; \quad \beta_n = \frac{[\overline{ML}_n]}{[M][\bar{L}_n]} \quad (7.14)$$

и уравнения материального баланса, составленного относительно лиганда

$$[\bar{L}_n] + [\overline{ML}_n] + \sum_{i=1}^n [\bar{L}_n \overline{H}_i^{i+}] = C_L^S, \quad (7.15)$$

получается следующее уравнение:

$$[\bar{L}_n] = \frac{C_L^S}{n} \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n K^i [H^+]^i + \beta_n [M] \right\}^{-1}. \quad (7.16)$$

Уравнение для величины сорбции Γ (ммоль/г) имеет следующий вид:

$$\Gamma = \beta_n \frac{C_L^S}{n} [M] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n K^i [H^+]^i + \beta_n [M] \right\}^{-1}. \quad (7.17)$$

Из этого уравнения, зная зависимость сорбции от $[M]$ или $[H^+]$, можно найти состав n и константу устойчивости комплексов β_n . В частном случае, при $n = 1$ уравнение выглядит как

$$\Gamma = \beta_n C_L^S [M] \{ 1 + K [H^+] + \beta_n [M] \}^{-1}, \quad (7.18)$$

то есть преобразуется в уравнение изотермы Лэнгмюра, описывающее одновременную сорбцию ионов водорода и металла.

При образовании на поверхности сорбента комплексов различного состава выражение для Γ принимает следующий вид:

$$\Gamma = \frac{C_L^S}{n} \frac{\sum_{i=1}^n i \tilde{\beta}_{n-1+i} [M]^i}{1 + \sum_{i=1}^n K^i [H^+]^i + \sum_{i=1}^n \tilde{\beta}_{n-1+i} [M]^i}. \quad (7.19)$$

Выражения для $\tilde{\beta}_{n-1+i}$ получаются при учете равновесий образования всех комплексов на поверхности, включающих i ионов металла и n привитых лигандов. Так, для бидентатных и тридентатных центров соответствующие выражения имеют вид:

$$\begin{aligned} \text{при } n = 2 \quad \tilde{\beta}_2 &= \beta_2 + \beta_1 K [H^+]; \quad \tilde{\beta}_1 = \beta_1^2; \\ \text{при } n = 3 \quad \tilde{\beta}_3 &= \beta_3 + \beta_2 K [H^+] + \beta_1 K^2 [H^+]^2; \quad \tilde{\beta}_2 = \beta_1 \beta_2^2 + \beta_1^2 K [H^+]; \quad \tilde{\beta}_1 = \beta_1^3. \end{aligned} \quad (7.20)$$

При известных Γ , $[M]$, K , $[H^+]$, n и C_L^S для расчета $\tilde{\beta}_1$ можно использовать систему линейных уравнений. Исходя из найденных значений $\tilde{\beta}_1$, можно рассчитать значения β_1 по уравнениям типа (7.20).

Модель статистических полидентатных центров (СПЦ). В данной модели рассматривается гипотетическая плоская поверхность сорбента с равномерно распределенными привитыми лигандами, количество которых равно C_L^S ммоль/г. Каждый из закрепленных лигандов окружен χ_2 лигандами на расстоянии, обеспечивающем образование комплексов состава ML_2 . Общее количество пар лигандов $[L_2]$ равно $\chi_2 C_L^S / 2$. При сорбции ионов водорода и металла равновесная концентрация свободных лигандов на поверхности $[L]$ меньше их общего количества C_L^S , и необходимо рассчитывать количество пар свободных лигандов $[L_2]$, способных к образованию комплекса ML_2 . Вероятность того, что в произвольно выбранной паре лигандов оба лиганда не связаны с ионами, равна $([L]/C_L^S)^2$.

Таким образом, количество свободных пар на поверхности равно

$$[\bar{L}_2] = \frac{\chi_2 C_L^S}{2} \left(\frac{[L]}{C_L^S} \right)^2 = \frac{\chi_2 [\bar{L}]^2}{2 C_L^S}, \quad (7.21)$$

где равновесные концентрации $[\bar{L}_2]$ и $[\bar{L}]$, а также общая концентрация лиганда C_L^S отнесены к массе сорбента.

В общем случае образования на поверхности сорбента комплексов состава ML_n можно записать

$$[\bar{L}_n] = \frac{\chi_n [\bar{L}]^n}{n (C_L^S)^{n-1}}, \quad (7.22)$$

где χ_n — число групп из n лигандов, включающих строго фиксированный лиганд, способных координировать ион металла с образованием комплекса состава ML_n .

В общем случае при образовании комплексов различного состава на поверхности ML_i , с учетом равновесий комплексообразования и соотношения (7.22) можно получить уравнение для величины сорбции Γ (ммоль/г)

$$\Gamma = \sum_{i=1}^n [\bar{ML}_n] = \sum_{i=1}^n \beta_i \frac{[\bar{L}]^i [M] \chi_i}{i (C_L^S)^{i-1}}, \quad (7.23)$$

которое в явном виде удастся решить только при $n = 2$.

В общем случае для расчета значений $[\bar{L}]$ можно использовать следующий способ. Из уравнения (7.23) следует, что

$$\sum_{i=1}^n \beta_i \frac{[\bar{L}]^i [M] \chi_i}{i (C_L^S)^{i-1}} = [M][\bar{L}] \frac{d(\Gamma/[M])}{d[\bar{L}]}. \quad (7.24)$$

Подставляя это выражение в уравнение материального баланса по лиганду и интегрируя, можно получить

$$\int_0^{[M]} [M] d(\Gamma/[M]) = C_L^S \ln[\bar{L}] - C_L^S \ln \frac{C_L^S}{1 + K[H^+]} - (1 + K[H^+])[\bar{L}] + C_L^S. \quad (7.25)$$

Величину интеграла левой части этого уравнения можно получить графическим интегрированием экспериментально полученной изотермы сорбции. Затем для заданных значений C_L^S , K и $[H^+]$ найти численные значения $[\bar{L}]$, подставление которых в уравнение (7.23) дает для экспериментально полученных значений Γ и $[M]$ систему линейных уравнений для расчета значений β_n .

Полученные уравнения справедливы для сорбентов с привитыми моноосновными лигандами. Для сорбентов с закрепленными полиоснованиями со ступенчатыми константами протонирования K_1, K_2, \dots, K_n во всех уравнениях вместо $K[H^+]$ следует использовать сумму произведений $\sum_{j=1}^n (\prod_{j=1}^i K_j) [H^+]^i$. При замене ступенчатых

констант протонирования на обратные константы кислотности данные уравнения могут быть использованы для описания комплексообразования у сорбентов с закрепленными кислотными лигандами.

Основные различия моделей ФПЦ и СПЦ относятся к виду описываемых изотерм сорбции металлов. Если в модели ФПЦ изотерма сорбции может быть вида $\theta/(\theta - 1) = \beta[M]$, то есть типа изотермы Лэнгмюра, то в модели СПЦ при $n = 2$ вид описываемой изотермы сорбции $\theta/(\theta - 1)^2 = \beta[M]$ отличен от лэнгмюровской. Поскольку подавляющее большинство получаемых изотерм адсорбции металлов на комплексообразующих сорбентах описывается уравнением Лэнгмюра, то применимость модели ФПЦ существенно шире.

Следует учитывать, что описанные выше модели имеют скорее теоретический характер, так как на практике необходимо учитывать многочисленные вторичные взаимодействия, связанные с эффектами взаимного влияния закрепленных лигандов и комплексов, эффектов доннановской эксклюзии, влияние заряженной поверхности минерального носителя на кислотно-основные свойства закрепленных лигандов. Для этой цели используют более сложные модели и поправки к ним [10].

7.3. Механизмы удерживания и разделения в ВЭЖХ

Развитие химии поверхностных соединений оказалось необходимым для разработки различных сорбентов или неподвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Собственно, появление химически модифицированных неорганических носителей сделало возможным создание ВЭЖХ как универсального и удобного метода разделения и определения веществ. В качестве матрицы для создания различных сорбентов неорганические носители отвечают всем основным требованиям ВЭЖХ, поскольку их отличает:

- высокая механическая прочность;
- неизменность объема в различных подвижных фазах, используемых в ВЭЖХ, включая системы с высоким солевым фоном и разнообразные органические растворители;
- малое сопротивление массообмену, что необходимо для достижения высокоэффективных разделений;
- возможность воспроизводимого получения узких фракций мелкодисперсных частиц с заданной геометрической структурой (радиус пор, форма пор, удельная поверхность);
- высокая термическая стабильность и достаточная гидролитическая стабильность.

Для решения ряда задач в качестве наполнителей колонок в ВЭЖХ можно использовать немодифицированные минеральные носители, среди которых следует выделить кремнеземы, оксид алюминия, оксиды титана и циркония. Также были предприняты попытки использования микрочастиц благородных металлов (золото, платина, палладий) и меди. Однако селективность разделения на немодифицированных неорганических материалах обычно однотипна, и эта ограниченность адсорбционных свойств не позволяет решать многочисленные задачи по разделению в ВЭЖХ. Направленное изменение адсорбционных свойств решается с помощью методов химического модифицирования поверхности, позволяющих ковалентно закреплять практически любые классы химических веществ. Для понимания основных тенденций направленного химического модифицирования в развитии сорбентов для ВЭЖХ следует разобраться в основных механизмах разделения.

Для достижения селективного разделения в жидкостной хроматографии можно использовать самые различные свойства соединений: размер, заряд, гидрофобность, способность к образованию координационной связи и комплексов с переносом заряда и др. Различия по каждому из таких свойств может быть использовано для разделения группы соединений. Ниже приведены основные механизмы разделения в ВЭЖХ и рассмотрены соответствующие им варианты хроматографии.

Эксклюзионная хроматография. Разделение в эксклюзионной хроматографии (устаревшие названия — гель-проникающая хроматография, гель-фильтрация) основано на различиях в размерах молекул. Механизм разделения легко понятен из рис. 7.9. Для простоты представим, что сорбент содержит конические поры с диаметром у основания конуса d_n , а разделяемые молекулы или даже отдельные частицы с диаметром $d < d_n$ присутствуют в хроматографической системе в виде идеальных сфер. Понятно, что при условии свободной диффузии в подвижной фазе частицы меньшего диаметра диффундируют глубже в коническую пору вплоть до вершины конусоидальной поры и при отсутствии каких-либо адсорбционных взаимодействий с поверхностью пористого сорбента должны удерживаться в хроматографической колонке дольше, чем более крупные молекулы.

Главной характеристикой сорбентов для эксклюзионной хроматографии является размер пор, определяющий диапазон масс и соответственно размеров молекул. Типичный пример калибровочной кривой, построенной для гипотетической хроматографической колонки, и пример разделения представлены на рис. 7.9.

Соединение А имеет массу выше предела эксклюзии, поэтому не проникает в поры сорбента и элюируется первым из хроматографической колонки. Наоборот, соединение Г проникает во все поры и элюируется последним.

Следует особо отметить, что для успешного разделения в данном варианте жидкостной хроматографии необходимо отсутствие взаимодействий сорбат — сорбент, поэтому основная задача химического модифицирования поверхности пористых минеральных носителей состоит в создании слоя нейтрального, как правило, гидрофильного покрытия. Обычно с этой целью проводят обработку кремнезёмов γ -глицидиоксипропилалкоксисиланами с получением диольных групп за счет раскрытия эпоксидных групп при обработке разбавленной кислотой.

При наличии взаимодействий в системе сорбент — сорбат и в зависимости от типа нахождения сорбата относительно сорбента при таких взаимодействиях рассматривают две крайние возможности: адсорбционную и распределительную хроматографию. Следует отметить, что классификация хроматографических методов по механизму разделения достаточно условна, поскольку крайне редко в хроматографической системе реализуется только один тип взаимодействий.

Адсорбционная хроматография. Разделение в адсорбционной хроматографии основано на различиях в адсорбционной способности молекул на поверхности полярных минеральных носителей. Под адсорбционными понимаются взаимодействия между полярной поверхностью сорбента и полярными фрагментами молекул или ионов. Согласно принятой классификации межмолекулярных взаимодействий в хроматографии [31], адсорбционная способность молекул определяется совокупностью неспецифических (дисперсионных и индукционных взаимодействий) и специфических (диполь-дипольных, донорно-акцепторных, межмолекулярных взаимодействий, а также образованием координационной и водородной связей). Неспецифические взаимодействия в той или иной степени характерны для всех вариантов жидкостной хроматографии, тогда как преобладание определенного вида специфических взаимодействий позволяет выделять соответствующую систему в отдельный вариант жидкостной хроматографии. Так, образование координационных связей характерно для комплексообразовательной и лигандообменной хроматографии, а преобладание межмолекулярных взаимодействий позволяет говорить о разделении по механизму ионообменной хроматографии. Сложные специфические взаимодействия типа «фермент — субстрат» или «антиген — антитело» характерны для аффинной хроматографии. Такая ситуация привела к тому, что в последние годы под адсорбционной хроматографией все чаще подразумевают разделение органических молекул на поверхности минеральных носителей типа силикагеля, оксидов алюминия, титана и циркония.



Рис. 7.9. Градуировочный график хроматографической колонки для эксклюзионной хроматографии и соответствующее разделение

В подавляющем большинстве случаев в адсорбционной хроматографии в качестве сорбента используют силикагель, который обладает совокупностью различных по своей природе силанольных и силоксановых групп. Популярность силикагеля связана с доступностью разнообразных по геометрической структуре образцов, высокой технологичностью их получения, относительно низкой себестоимостью и высокой селективностью при групповом разделении углеводов, а также при разделении изомеров замещенных ароматических углеводородов. Последнее свойство широко используется при анализе группового состава различных фракций перегонки нефти и топлив. К числу существенных недостатков силикагеля можно отнести сильную адсорбцию на силикагеле ряда аминов и недостаточно высокую гидролитическую устойчивость. Указанные недостатки менее характерны для оксидов алюминия и циркония, которые, в свою очередь, обладают высокой реакционной способностью по отношению к основаниям Льюиса, таких, как органические кислоты, фосфаты, фториды, что также ограничивает их применения. Общим недостатком использования всех минеральных оксидов в качестве сорбентов для адсорбционной хроматографии является высокая чувствительность к присутствию следов воды в элюентах на основе органических растворителей. Как правило, разделение на немодифицированных неорганических оксидах проводят в *нормально-фазном* или *прямофазном* вариантах, что на практике соответствует использованию полярного сорбента и неполярного элюента. Даже небольшие содержания воды в элюентах в этом варианте существенно изменяют селективность разделения и приводят к ухудшению воспроизводимости. Менее чувствительными к влаге являются силикагели, химически модифицированные полярными органическими молекулами с функциональными амино-, нитро, амидными или нитрильными группами. Однако при закреплении органических молекул на поверхности сорбента для хроматографии возникает вопрос о возможности разделений по механизму распределительной хроматографии.

Распределительная хроматография. В основе этого вида хроматографии лежит возможность разделения компонентов смеси за счет различий в коэффициентах распределения между подвижной фазой и слоем неподвижной фазы. В зависимости от соотношения полярностей подвижной и неподвижной фаз такое распределение может осуществляться в нормально-фазном варианте или *обращенно-фазном* (неполярный сорбент — полярный элюент) варианте. Последний вариант получил огромную популярность и используется повсеместно. Главным образом это связано с использованием водных или водно-органических элюентов, что упрощает многие разделения и заметно расширяет круг разделяемых соединений за счет биологических молекул и соединений. Более 90 % всех хроматографических разделений в биохимии, фармакологии, медицине и родственных областях осуществляется в обращенно-фазной ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ), которую часто называют «хроматографией по гидрофобности». При необходимости разделить смесь заряженных гидрофильных соединений можно воспользоваться *ион-парной* обращенно-фазной хроматографией, в которой гидрофобность таких соединений искусственно увеличивают путем введения в подвижную фазу гидрофобного противоиона. В этом случае рассматривают разделение образующихся ассоциатов или ионных пар.

В качестве неподвижных фаз в ОФ ВЭЖХ используют химически модифицированные алкильными радикалами кремнеземы, а также оксид циркония с закрепленным полимерным слоем. Несмотря на максимальную плотность прививки алкильных радикалов к поверхности неорганических оксидов, на их поверхности

имеются остаточные реакционно-способные группы, которые могут оказывать влияние на форму хроматографических пиков и качество разделения. В этих случаях используют полимерные сорбенты на основе высокосшитых полистиролдивинилбензола, полиметакрилата и полидивинилпирролидона.

7.4. Механизмы разделения энантиомеров в ВЭЖХ

В основе любого хроматографического разделения энантиомеров лежит способность так называемых хиральных агентов или селекторов предпочтительно взаимодействовать с тем или иным оптическим изомером. Хотя такое разделение можно проводить для летучих соединений в газовой хроматографии, применение ВЭЖХ существенно расширяет круг разделяемых соединений и используемых вариантов разделения. Хроматографическое разделение энантиомеров в ВЭЖХ можно проводить при добавлении оптически активного реагента в подвижную фазу. При этом образуется набор диастереомеров, которые можно разделить на обычных или ахиральных неподвижных фазах. Поскольку оптически активные соединения обычно малодоступны и дорогостоящи, то более практичным и распространенным является прямое хроматографическое разделение энантиомеров на хиральных неподвижных фазах.

При создании хиральных неподвижных фаз руководствуются моделью «трех-точечного взаимодействия», предложенной Далглишем в 1952 г. [32]. Согласно этой модели, для распознавания необходимы три одновременно осуществляющихся пространственно разнесенных взаимодействия между различными фрагментами закрепленного на поверхности подходящей матрицы хирального селектора и по крайней мере одного из энантиомеров. В качестве таких взаимодействий обычно рассматривают $\pi-\pi$ донорно-акцепторные, электростатические, диполь-дипольные взаимодействия, образование водородных связей, возникновение стерических затруднений и др. Главное условие состоит в том, что совокупность взаимодействий для одного из энантиомеров обеспечивает образование более прочного ассоциата, что выражается в его более сильном удерживании на хроматографической колонке. Основные типы хиральных неподвижных фаз и механизм разделения на них приведены в табл. 7.4.

В зависимости от типа используемых взаимодействий, природы закрепленного хирального селектора и взаимодействий с разделяемыми энантиомерами выделяют следующие варианты хиральной жидкостной хроматографии:

- лигандообменная хроматография энантиомеров;
- хроматография с образованием комплексов с переносом заряда;
- с образованием комплексов включения;
- с образованием нескольких водородных связей.

В лигандообменной хроматографии энантиомеров роль селектора играет хиральный лиганд, связывающий ион переходного металла. При разделении энантиомеров образуются разнолигандные комплексы, в которых присутствуют координационные связи. Именно строго определенная геометрическая конфигурация такого поверхностного комплекса определяет стереоспецифичность процесса разделения. В качестве центрального иона металла такого комплекса обычно используют Cu^{II} , образующего наиболее прочные комплексы с разделяемыми соединениями, среди которых можно выделить amino- и оксикислоты, аминоспирты,

Таблица 7.4
Классификация хиральных неподвижных фаз по механизму разделения и свойствам хиральных селекторов

Основной тип взаимодействия хирального селектора — сорбат	Используемые селекторы	Круг разделяемых соединений	Ограничения
<i>Ковалентно закрепленные хиральные селекторы</i>			
Образование нескольких водородных связей	Соединения с несколькими амидными и/или мочевиными группами	Соединения с несколькими группами, способными к образованию водородных связей	—
Образование комплексов с переносом заряда или сильных π – π -взаимодействий ароматических систем	Соединения с π -донорными или π -акцепторными свойствами	Соединения с π -донорными или π -акцепторными свойствами	Необходимость введения π -донорных групп
Образование комплексов включения по типу «гость — хозяин»	Макроциклические соединения (краун-эфиры, циклические пептиды, циклодекстрины)	Аминокислоты, аминоспирты, амины, оксикислоты	Ограничения по размеру разделяемых молекул
Лигандообменная хроматография, включающая образование разнолигандных комплексов с координационной связью	Комплексы аминокислот, диаминов с переходными металлами, обычно Cu^{II}	Аминокислоты, аминоспирты, амины, оксикислоты и другие соединения, способные к координации по иону металла	Наличие заместителей в α -положении
<i>Полимерные хиральные селекторы</i>			
Множественные водородные связи и π – π -взаимодействия, часто выраженный аффинный характер разделения	Белки, гликопротеины, включая оросомукоид, овомукоид, альбумины, трипсин и др.	Особенно эффективен для разделения различных лекарственных соединений	Невысокая анти-микробная устойчивость
Множественные водородные связи в сочетании со стерическими затруднениями во внутренних полостях полимеров	Полисахариды, включая модифицированные целлолозы, крахмал, декстран, хитозан и др.	Широкий круг соединений с учетом возможности модифицирования полисахаридов различными группами	Сжимаемость и неоднородность частиц
Специфические взаимодействия с полимером со спиральной конформацией	Изотактические линейные полиметакрилаты, например, политрифенилметилметакрилат и др.	Ароматические углеводороды	Использование полимерных растворителей в качестве ПФ
Взаимодействия обычных хиральных лигандов с учетом специфики их пространственного расположения	Полиамиды с фрагментами оптически активных аминов и аминокислот	Широкий круг соединений	Невысокая эффективность разделения

диамины и другие соединения. Эти соединения способны к взаимодействию не только с Cu^{II} , но и с другими фрагментами закрепленного селектора или даже с полярными группами на поверхности матрицы сорбентов. Хотя лигандообменная хроматография была предложена в конце 1970-х годов В. А. Даванковым [33], среди закрепляемых селекторов до сих пор наиболее популярны природные циклические аминокислоты — пролин и оксипролин, использованные еще в первых работах. Существенным ограничением лигандообменной хроматографии является возможность разделения оптических изомеров только тех соединений, которые способны координироваться центральным ионом металла.

Данное ограничение не распространяется на вариант хиральной хроматографии с образованием комплексов с переносом заряда. В этом случае для разделения энантиомеров органических соединений особое значение приобретает взаимодействие между ароматическими фрагментами хирального селектора и разделяемого соединения. За счет введения соответствующих функциональных групп возможно усиление π -донорных или π -акцепторных свойств ароматического фрагмента селектора так, что π — π -взаимодействия становятся основными, а дополнительная энантиоселективность достигается за счет образования водородных связей или стерических затруднений со стороны объемных заместителей. Наиболее известной в этой группе хиральных сорбентов является «фаза Пиркла» — силикагель с привитым (R)-3,5-динитробензоил-D-фенилглицином [34].

При ковалентном закреплении оптически активных краун-эфиров можно получить хиральную фазу, для которой устойчивость комплексов по типу «гость — хозяин» будет различной для оптических антиподов разделяемых соединений. Хотя первые разделения оптических изомеров были сделаны более 25 лет назад [35], данные хиральные фазы получили ограниченное распространение из-за сложности синтеза оптически активных краун-эфиров, высокой стоимости и весьма ограниченного круга разделяемых соединений (табл. 7.4). Последний фактор связан с определенными требованиями к разделяемым энантиомерам по размеру и наличию нескольких функциональных групп для координации по гетероатомам привитого макроциклического соединения. Только в этом случае комплексообразование «гость — хозяин» будет протекать в заметной степени. Аналогичный механизм разделения реализуется на хиральных неподвижных фазах с ковалентно закрепленными циклическими олигопептидами (ванкомицин, тикопланин, тикопланина агликон), циклическими олигополисахаридами (α -, β -, γ -циклодекстринами). Эти селекторы более доступны и имеют дополнительные возможности для взаимодействий с энантиомерами органических соединений за счет заместителей в боковой цепи. Основными типами взаимодействий являются водородные связи и диполь-дипольные взаимодействия, поэтому на таких хиральных фазах удобно разделять небольшие молекулы с несколькими полярными группами.

Механизм распознавания и разделения энантиомеров на хиральных фазах амидного и мочевиного типов основан на образовании многочисленных водородных связей. Разделение оптических изомеров осуществляется через образование поверхностного диастереомерного комплекса селектор — сорбат с образованием как минимум двух водородных связей. Наиболее популярными хиральными селекторами данного типа являются производные винной кислоты.

Наиболее сложный механизм разделения энантиомеров наблюдается при использовании полимерных хиральных неподвижных фаз, таких как полисахариды и белки. Если для хиральных фаз с привитыми селекторами, представляющими отдельные молекулы, возможна априорная оценка разделения, то для полимерных

хиральных фаз она чрезвычайно затруднена, поскольку для них характерен широкий спектр взаимодействий и поэтому сложно говорить об однозначности тех или иных взаимодействий. Большое значение в этом случае имеет трехмерная структура полимера.

В заключение следует отметить, что не существует универсальных хиральных неподвижных фаз для разделения различных по строению органических соединений на оптические изомеры. Этим объясняется огромное количество и большое разнообразие новых подходов к созданию таких сорбентов. Большинство подходов основывается на химическом модифицировании минеральных носителей и в первую очередь кремнеземов.

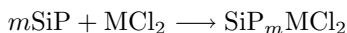
7.5. Сорбция ионов из неводных растворов

Особое значение изучение сорбции ионов переходных металлов и образования поверхностных комплексов из неводных растворов приобретает при получении гетерогенных металлокомплексных катализаторов (ГМК) [36] и для очистки этанола, достаточно широко используемого в ряде стран в качестве компонента моторного топлива [37]. В последнем случае наличие ионов металлов вызывает интенсивную коррозию рабочих объемов двигателя.

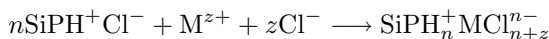
Количество публикаций в области разработки ГМК очень велико, однако в большинстве работ основное внимание уделяется тестированию каталитической активности полученных ГМК. Данные по составу образующихся на поверхности комплексов зачастую противоречивы; устойчивость комплексов практически не определялась, поэтому изучение закономерностей и количественных характеристик комплексообразования на поверхности ХМК в неводных средах представляет собой важную задачу.

Закономерности комплексообразования в фазе сорбента в неводных и водных средах во многом аналогичны. Основное различие в сорбционном связывании ионов металлов заключается в разнице в значениях диэлектрической проницаемости для воды (78,3) и органических растворителей, таких как метанол (32,6), этанол (24,6), диметилсульфоксид (46,5), диметилформамид (37,8), а также связано с отсутствием конкурирующих реакций с ионами H_3O^+ и OH^- . Это приводит к снижению взаимного влияния соседних привитых полярных групп, уменьшению влияния полярной матрицы, отсутствию эффектов доннановской эксклюзии, что существенно упрощает изучение и описание сорбции ионов из неводных сред, особенно из апротонных органических растворителей. Понятно, что изучение сорбции ионов металлов имеет смысл только для полярных растворителей, в которых растворимость неорганических солей находится на уровне определяемых величин.

В органических растворителях прочность образующихся поверхностных соединений заметно выше. Авторы работы [38] полагают, что сорбция хлоридов металлов из водно-этанольных растворов на силикагеле с привитым пиперазином (Р) зависит от протонирования и протекает либо согласно уравнению



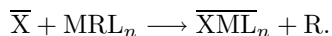
для нейтрального лиганда, либо



с образованием анионных комплексов для протонированного лиганда. Аналогично протекает сорбция металлов из водно-этанольных растворов на силикагеле с привитым N-пропилпиридилом [39]. Добавление LiCl в водно-этанольный раствор снижает коэффициенты распределения ионов металла в изученной системе вследствие образования ионных пар $\text{Li}_m\text{MCl}_n^{z-n+m}$ [37] (рис. 7.10).

В неводных средах взаимодействие полярных групп с полярной поверхностью силикагеля или другого минерального оксида выражено слабее, что облегчает конформационную подвижность привитых лигандов, поэтому при сорбции металлов из неводных сред происходит ступенчатое образование поверхностных комплексов M:L со стехиометрией вплоть до 1:4. Так, путем сопоставления спектральных характеристик комплексов меди (II) и палладия (II) на поверхности аминопропилаэросила с характеристиками аналогичных комплексов в растворе показано, что среднее число привитых аминопропильных групп в координационной сфере привитого комплекса изменяется от двух до четырех в зависимости от концентрации металла на поверхности [40]. При сорбции хлоридов кобальта (II) и меди (II) из диметилсульфоксида, диметилформамида и воды на кремнеземах, содержащих привитые аминохинолины, в широком интервале концентраций металла образуются комплексы состава $\text{M:L} = 1:2$ [41].

Более высокая устойчивость комплексов в неводных средах используется для получения ГМК. Поскольку состав активного комплекса в составе катализатора достаточно сложен, то ГМК обычно получают реакцией обмена лигандов. В этом случае исходное комплексное соединение MRL_n (где M — металл; R — вытесняемый лиганд, слабоудерживаемый в координационной сфере металла; L_n — целевые лиганды) синтезируется в гомогенных условиях. В простейшем случае при обработке этим комплексом минерального носителя с привитым лигандом X протекает следующая реакция:



В идеале константа устойчивости образующегося поверхностного комплекса $\overline{\text{XML}}_n$ должна быть выше, чем соответствующая константа комплекса MRL_n в растворе; при этом достигается полное или близкое к нему заполнение поверхности ГМК активными центрами. В случае однотипных лигандов X и R , например при реакции фосфинового комплекса металла с фосфинсодержащим ХМК для достижения достаточно количественной сорбции металлокомплексов необходимо использовать большие избытки MRL_n . Получение ГМК заметно усложняется, если активный центр представляет собой смешанно-лигандный комплекс.

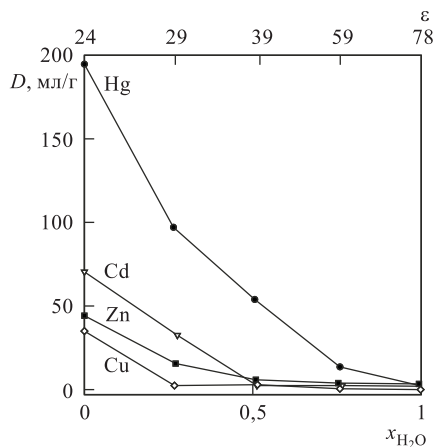


Рис. 7.10. Зависимость коэффициента распределения D хлоридов металлов от мольной доли воды $x_{\text{H}_2\text{O}}$ в системе силикагель с привитым N-пропилпиридильным остатком — бинарная смесь $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ при различных значениях диэлектрической проницаемости раствора ϵ [39]

7.6. Адсорбция из газовой фазы на химически модифицированных поверхностях

Адсорбционные исследования привитых слоев были начаты практически одновременно с первыми сообщениями о химическом модифицировании поверхности кремнезема. В пионерских работах А.В. Киселева с сотр. [42–45] было показано, что адсорбционные свойства кремнезема можно регулировать в широких пределах при замещении поверхностных ОН-групп. Несмотря на значительную историю адсорбционных исследований модифицированных поверхностей, систематических работ, направленных на выявление фундаментальных закономерностей между строением привитого слоя и его адсорбционными свойствами, выполнено крайне мало. «Классическими» методами исследования адсорбционных свойств химически модифицированных поверхностей являются метод статической адсорбции паров и метод адсорбционной калориметрии. В последние годы интенсивное развитие получили газохроматографические методы исследования адсорбции — метод «инверсионной» газовой хроматографии. В данном разделе будут рассмотрены основные результаты, накопленные в литературе, по количественному описанию термодинамических равновесий при адсорбции из газовой фазы на химически модифицированных поверхностях.

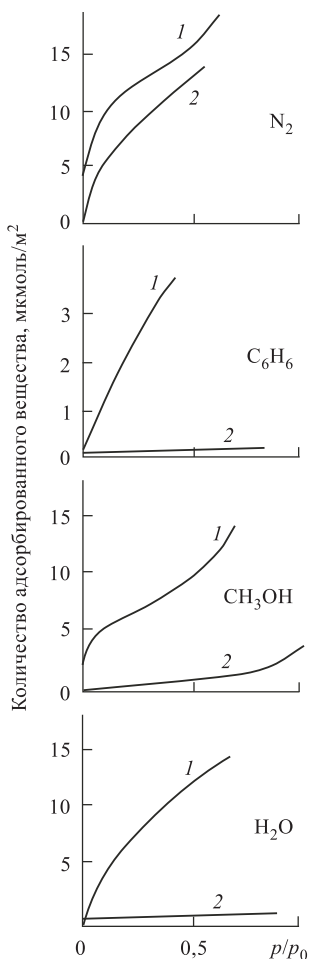


Рис. 7.11. Изотермы адсорбции на гидроксированном кремнеземе (1) и кремнеземе, обработанном триметилхлорсиланом (2) [43, 45]

На рис. 7.11 приведены типичные изотермы адсорбции веществ различной природы на гидроксированном кремнеземе и кремнеземе, обработанном триметилхлорсиланом [43, 45]. Как видно, для всех адсорбатов происходит существенное уменьшение адсорбции при замещении ОН-групп на гидрофобные Si(CH₃)₃. В случае воды, метанола и бензола уменьшение особенно сильное, поскольку адсорбция данных соединений на кремнеземе происходит за счет образования водородных связей или π -связей с силанольными группами поверхности. Влияние природы привитой группы на адсорбцию паров бензола, гексана и воды было исследовано в работах [19, 46]. Изучены алкилкремнеземы с различной длиной привитой алкильной цепи (C₁, C₄, C₈, C₁₆), а также кремнеземы, содержащие сложноэфирные, нитрильные, спиртовые, карбоксильные и аминокислотные группы, отделенные от поверхности полиметиленовой ножкой в 10–11 атомов углерода. Согласно [19, 46], можно выделить два типа взаимодействия адсорбатов с привитым слоем — специфическое взаимодействие с остаточными силанольными группами поверхности и неспецифическое взаимодействие с углеводородной частью привитых молекул. О вкладе того или иного взаимодействия можно судить по отношению адсорбции

бензола и гексана (табл. 7.5). Гексан способен только к неспецифическим ван-дер-ваальсовым взаимодействиям с поверхностью, тогда как бензол способен также и к специфическим взаимодействиям (π -связь) с силанольными группами. Как было показано [19, 46], с ростом длины привитой алкильной цепи наблюдается увеличение адсорбции для всех адсорбатов. При этом в случае гексана адсорбция для образца, модифицированного октильными группами, приближается, а для образца, модифицированного гексадецильными группами, превышает адсорбцию на исходном кремнеземе. Как видно из табл. 7.5, для всех исследованных привитых слоев наблюдается сближение адсорбции бензола и гексана, что свидетельствует об уменьшении специфичности поверхности по сравнению с исходным кремнеземом. Дополнительная силанизация поверхности триметилхлорсиланом приводит к снижению адсорбции и уменьшению специфичности поверхности.

Таблица 7.5

Отношения величин адсорбции паров бензола и гексана на различных поверхностях [19, 46]

Поверхность	Плотность прививки, групп/нм ²	$a(\text{бензол})/a(\text{гексан})$, (ммоль/г) при $p/p_0 = 0,1$
SiO ₂	–	3,36
SiO ₂ –SiC ₈ H ₁₇	2,2	1,21
SiO ₂ –SiC ₈ H ₁₇ + ClSi(CH ₃) ₃	–	1,15
SiO ₂ –SiC ₁₆ H ₃₃	2,0	1,40
SiO ₂ –SiC ₁₆ H ₃₃ + ClSi(CH ₃) ₃		1,01
SiO ₂ –Si(CH ₂) ₁₀ COOCH ₃	2,0	1,11
SiO ₂ –Si(CH ₂) ₁₀ COOCH ₃ + ClSi(CH ₃) ₃	–	0,59
SiO ₂ –Si(CH ₂) ₁₀ CN	2,1	1,00
SiO ₂ –Si(CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₂	1,1	1,43
SiO ₂ –Si(CH ₂) ₁₁ COOH	2,0	1,44
SiO ₂ –Si(CH ₂) ₁₁ OH	1,6	1,59

Вклад концевых функциональных групп в адсорбцию проявляется преимущественно во влиянии на структуру привитых слоев. Например, адсорбенты с карбоксильными и, в особенности, спиртовыми группами проявляли аномально низкую адсорбцию по отношению ко всем адсорбатам. Согласно [19, 46], уменьшение адсорбции объясняется образованием «арочных структур» при взаимодействии концевых функциональных привитых молекул с силанольными группами поверхности. Подобное взаимодействие уменьшает число полярных центров на поверхности и приводит к неполярным поверхностям со свойствами, близкими к алкилкремнеземам с длиной алкила в 5–6 атомов углерода.

Количественную оценку энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью можно провести при помощи константы C уравнения БЭТ:

$$\frac{p/p_0}{n(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \frac{p}{p_0},$$

где n — величина адсорбции при относительном давлении p/p_0 , n_m — емкость монослоя.

Константа C связана с теплотой адсорбции следующим образом [48]:

$$\ln C \cong \frac{q_1 - q_L}{RT}, \quad (7.26)$$

где q_1 — теплота образования первого адсорбционного слоя, q_L — теплота конденсации адсорбата.

Отметим, что уравнение (7.26) выполняется лишь приближенно. Условием строгого равенства является равенство энтропии адсорбции и энтропии конденсации адсорбата [49], что необходимо иметь в виду при интерпретации теплот адсорбции, рассчитанных по уравнению (7.26). Вместе с тем, представляется, что в случае адсорбции азота значение константы C достаточно точно характеризует степень модифицирования поверхности и природу закрепленных групп [50–53]. В табл. 7.6 приведены константы C уравнения БЭТ для адсорбции азота на

Таблица 7.6

Значения константы C уравнения БЭТ для адсорбции азота на различных поверхностях

Поверхность	Плотность прививки, групп/нм ²	Константа C	Литература
SiO ₂	–	100–150	[44,50,54]
TiO ₂	–	70–120	[55,63]
ZrO ₂	–	70	[55,63]
SiO ₂ —[Si(CH ₃) ₂ O] _n	11,3	12	[50]
SiO ₂ —OSi(CH ₃) ₃	2,8	11–12	[47,54]
MO ₂ —SiC ₁₈ H ₃₇ M=Ti, Zr	4,2–4,8	12–13	[55]
MO ₂ —Si(CH ₂) ₂ C ₆ F ₁₃ M=Ti, Zr	3,6–3,8	14–15	[55]
MO ₂ —Si(CH ₂) ₆ —CH = CH ₂ M=Ti, Zr	3,4–3,9	19–20	[55]
SiO ₂ —Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ —трет-С ₄ H ₉	2,85	16	[54]
SiO ₂ —Si(CH ₃) ₂ C _n H _{2n+1} n = 8–18	1,8–2,5	19–24	[47,55,64,65]
SiO ₂ /—OC ₄ H ₉	–	–	[51,52]
SiO ₂ /—Si—Фенил	3,01	30	[54]
Тефлон/—[CF ₂] _n	–	20	[53]
Полипропилен/—[CH(CH ₃)CH ₂] _n	–	25	[53]
Полиэтилен/—[CH ₂] _n	–	40	[53]

различных поверхностях. Как видно из табл. 7.6, для полярных, высокоэнергетических поверхностей оксидов наблюдаемые значения C находятся в пределах 50–150 в зависимости от степени гидроксирования. При адсорбции на низкоэнергетических, лиофобных поверхностях значения константы C обычно меньше 20. Для модифицированных поверхностей наименьшие значения константы C ($\sim 11 \div 12$), соответствующие минимальному взаимодействию с поверхностью, наблюдаются для привитых слоев триметилсилана [47, 54] и олигодиметилсилоксана [50]. Данное значение соответствует взаимодействию азота со слоем метильных групп. Близкие значения константы C ($\sim 12 \div 13$) наблюдаются также для плотноупакованных высокоупорядоченных монослоев трифункциональных алкилсиланов [55]. Для менее упорядоченных ковалентно-привитых слоев длинноцепочечных алкилдиметилсиланов значения C несколько выше ($\sim 20 \div 25$), что, вероятно, указывает на взаимодействие азота с метиленовыми группами. Уменьшение плотности прививки гидрофобных групп приводит к увеличению энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью исходного кремнезема и росту константы C , как это показано на рис. 7.12. Для привитых слоев, содержащих полярные группы (амин, спирт, карбоксил), константа C находится в пределах 30–50.

Метод газовой хроматографии (ГХ) достаточно прост с точки зрения аппаратуры и вместе с тем позволяет исследовать термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) для широкого круга соединений при различных температурах [56–61]. Для расчета ТХА по данным газовой хроматографии предполагается, что удерживаемый объем V_A (мл/м²) при предельно малом (нулевом) заполнении поверхности равен константе Генри адсорбционного равновесия:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln V_A.$$

Начальные дифференциальные теплоты адсорбции q и стандартные энтропии адсорбции ΔS^0 определяют из температурных зависимостей объемов удерживания V_A в приближении, что q и ΔS^0 не зависят от температуры:

$$\ln V_A = \frac{q}{RT} + \frac{\Delta S^0 + R}{R}.$$

В серии работ [58–62] методами статической адсорбции паров и газовой хроматографии (ГХ) были систематически исследованы адсорбционные свойства большого набора кремнезёмов, модифицированных фенильными, алкильными, перфторалкильными и олигодиметилсилоксановыми группами. На рис. 7.13 приведена зависимость начальных дифференциальных теплот адсорбции от содержания привитого углерода для различных гидрофобизованных кремнезёмов. Как видно из рис. 7.13, решающее влияние на теплоту адсорбции оказывает природа привитых групп и организация привитого слоя, а не содержание углерода в образце. Для

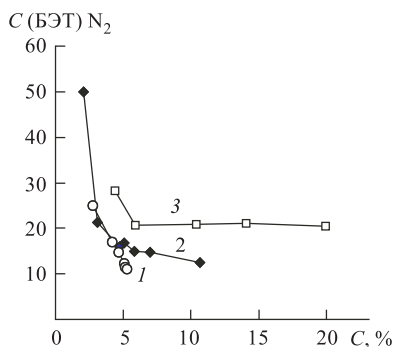


Рис. 7.12. Константы C уравнения БЭТ для адсорбции азота для привитых слоев, содержащих: (1) триметилсилильные группы; (2) олиго(диметилсилоксан); (3) октадецилдиметилсилильные группы в зависимости от содержания привитого углерода [47]

ковалентно-привитых монослоев, содержащих алкильные (C_8 , C_{16}) и фторалкильные (C_3F_7 , C_6F_{13}) группы, теплоты адсорбции ниже теплот адсорбции на исходном кремнеземе и в пределах ошибки эксперимента совпадают с теплотой конденсации адсорбата (бензол). Для привитых слоев, содержащих олигофенилсилоксановые и олигодиметилсилоксановые группы, теплоты адсорбции на ~ 10 кДж/моль выше

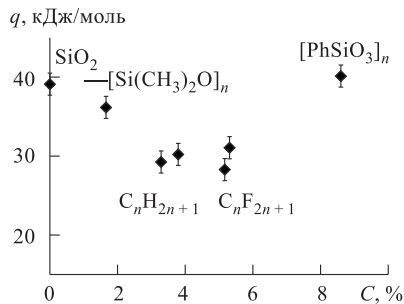


Рис. 7.13. Теплоты адсорбции (по данным ГХ) паров бензола на различных лиофобных привитых слоях, закрепленных на кремнеземе [58, 61, 62]. Горизонтальная линия проведена на уровне теплоты конденсации бензола

и близки к теплотам адсорбции на кремнеземе. Наличие сравнительно сильных дисперсионных взаимодействий адсорбата с олигомерными привитыми слоями подтверждается и при исследовании статической адсорбции. В частности, было показано, что изотерма адсорбции гексана на олигофенилсилоксановой поверхности в области малых относительных давлений расположена выше, чем для исходного кремнезема. Исследование статической адсорбции воды подтверждает высокую гидрофобность исследованных поверхностей и практически полную недоступность остаточных силанольных групп. Для всех исследованных адсорбентов изотерма адсорбции воды проходит существенно ниже, чем для исходного кремнезема. Для фторалкильных привитых слоев в области давлений до $p/p_s \sim 0,7$ адсорбция воды не наблюдалась, что говорит о практически полном отсутствии полярных адсорбционных центров (остаточных силанольных групп) на данных поверхностях. Длительное выдерживание фторалкилкремнезёмов в парах воды привело к небольшому увеличению адсорбции, однако и при $p/p_s = 1$ формальная степень заполнения поверхности водой оставалась меньше емкости монослоя, что относится к редким свойствам низкоэнергетических поверхностей.

Значительную информацию о механизме адсорбции на привитых слоях дает исследование энтропии адсорбции. Как было отмечено в [58, 61, 62], не теплота, а именно энтропия является определяющей характеристикой адсорбции на модифицированных поверхностях. Соотношение между абсолютными величинами энергии Гиббса и теплоты и энтропии адсорбции для алкил- и фторалкилкремнезёмов приведено на рис. 7.14. Как видно из рис. 7.14, энтропийный член $T\Delta S^0$ заметно снижается при уменьшении длины привитой цепи и в еще большей степени — при введении фтора в состав привитого слоя, тогда как теплоты адсорбции на данных поверхностях практически одинаковы. Как было показано [58], теплоты адсорбции насыщенных углеводородов на олигофенилсилоксановых привитых слоях близки к соответствующим величинам на графитированной термической саже

и близки к теплотам адсорбции на кремнеземе. Наличие сравнительно сильных дисперсионных взаимодействий адсорбата с олигомерными привитыми слоями подтверждается и при исследовании статической адсорбции. В частности, было показано, что изотерма адсорбции гексана на олигофенилсилоксановой поверхности в области малых относительных давлений расположена выше, чем для исходного кремнезема. Исследование статической адсорбции воды подтверждает высокую гидрофобность исследованных поверхностей и практически полную недоступность остаточных силанольных групп. Для всех исследованных адсорбентов изотерма адсорбции воды проходит существенно ниже, чем для исходного кремнезема. Для фторалкильных привитых слоев в области давлений до $p/p_s \sim 0,7$ адсорбция воды не наблюдалась, что говорит о практически полном отсутствии полярных адсорбционных центров (остаточных силанольных групп) на данных поверхностях. Длительное выдерживание фторалкилкремнезёмов в парах воды привело к небольшому увеличению адсорбции, однако и при $p/p_s = 1$ формальная степень заполнения поверхности водой оставалась меньше емкости монослоя, что относится к редким свойствам низкоэнергетических поверхностей.

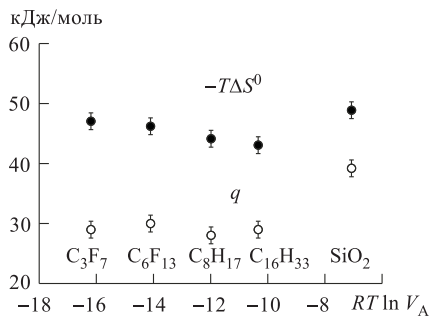
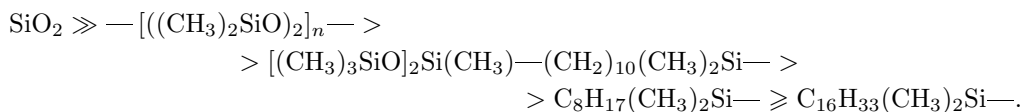


Рис. 7.14. Зависимость $-T\Delta S^0$ и q от $RT \ln V_A$ при 403 К для бензола на кремнеземе и кремнеземе, модифицированном алкильными и фторалкильными группами

(ГТС), которая является одним из наиболее низкоэнергетических материалов. В то же время энтропии адсорбции на олигомерных привитых слоях много ниже, чем на немодифицированном кремнеземе, а также на кремнеземе, модифицированном монослоями, и тем более ниже, чем на ГТС. Все это позволяет сделать предположение о проникновении адсорбата в олигомерные привитые слои, однако для более определенных выводов относительно механизма адсорбции, вероятно, потребуются дополнительные исследования.

При сопоставлении ΔG^0 и q для пар соединений бензол — гексан, пентан — диэтиловый эфир можно оценить вклад специфических взаимодействий при адсорбции полярных соединений на модифицированных поверхностях. На основании данных исследований был установлен следующий ряд полярности привитых слоев [61]:



В целом, модифицирование поверхности кремнезема алкилсиланами сопровождается резким уменьшением V_A (в 10–50 раз) и q (\sim на 10 кДж/моль) для полярных адсорбатов. Переход от алкилкремнезема к фторалкилкремнеземам сопровождался дальнейшим падением V_A спиртов и простых эфиров, в то время как удерживание молекул с большим дипольным моментом, например, кетонов, ацетонитрила, нитрометана, изменялось незначительно.

Список литературы

1. *Moses P. R., Wier L. W., Lennox J. C., et al.* // *Anal. Chem.* 1978. V. 50. P. 576.
2. *Albert K., Brindle R., Schmid J., et al.* // *Chromatographia.* 1994. V. 38. P. 283.
3. *Sindorf D. W., Maciel G. E.* // *JACS.* 1983. V. 105. P. 1848.
4. *Caravajal G. S., Leyden D. E., Quinting G. R., Maciel G. E.* // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 1776–1786.
5. *Okabayashi H., Shimizu I., Nishio E., O'Connor C. J.* // *Coll. Polym. Sci.* 1997. V. 275. P. 744.
6. *Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* // *ЖФХ.* 1981. Т. 55. № 5. С. 1352–1354.
7. *Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* // *Адсорбция и адсорбенты.* Вып. 12. — Киев: Наукова думка, 1984. С. 33.
8. *Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В., Иванов В. М.* // *ЖВХО.* 1981. Т. 26. № 3. С. 345.
9. *Юферова И. Б., Фадеева В. И., Тихомирова Т. И., Кудрявцев Г. В.* // *Ж. неорг. хим.* 1989. Т. 34. № 2. С. 361.
10. *Холин Ю. В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. — Харьков: Фолио, 2000. 286 с.
11. *Холин Ю. В.* // *Ж. неорг. хим.* 1996. Т. 41. № 3. С. 459.
12. *Химически модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии.* / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Химия, 1986. 248 с.
13. *Холин Ю. В., Христенко И. В., Шабаева Ю. В., Сумская Н. Р.* // *Ж. неорг. хим.* 1998. Т. 43. № 1. С. 82.
14. *Холин Ю. В., Христенко И. В., Коняев Д. С.* // *ЖФХ.* 1997. Т. 71. № 3. С. 517–520.
15. *IUPAC. Stability constant database. Version 2.62. Academic software / Royal Society of Chemistry. IUPAC.* 1994.
16. *Мильченко Д. В., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* // *ЖФХ.* 1986. Т. 60. № 9. С. 2361.
17. *Мильченко Д. В., Кудрявцев Г. В., Пономарев Д. В., Лисичкин Г. В.* // *ЖФХ.* 1987. Т. 61. № 10. С. 2823.
18. *Мильченко Д. В., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* // *Теор. и эксп. хим.* 1986. Т. 22. № 2. С. 243.
19. *Шония Н. К., Староверов С. М., Никитин Ю. С., Лисичкин Г. В.* // *ЖФХ.* 1984. Т. 58. С. 702.
20. *Kiseleva M. G., Kebets P. A., Nesterenko P. N.* // *Analyst.* 2001. V. 126. № 12. P. 2119.
21. *Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В., Иванов В. М.* // *Ж. аналит. хим.* 1983. Т. 32. № 1. С. 22.
22. *Зайцева Г. Н., Рябушко О. П.* // *Укр. хим. ж.* 1992. Т. 58. № 11. С. 965.
23. *Nesterenko P. N.* // *J. Chromatogr.* 1992. V. 605. P. 199.
24. *Nesterenko P. N., Elefterov A. I., Tarasenko D. A., Shpigun O. A.* // *Ibid.* 1995. V. 706. P. 59.
25. *Nesterenko P. N.* // *J. High. Res. Chrom.* 1991. V. 14. № 11. P. 767.
26. *Нестеренко П. Н., Шпигун О. А., Золотов Ю. А.* // *ДАН.* 1992. Т. 324. № 1. С. 107.
27. *Филиппов А. П.* // *Теор. и эксп. хим.* 1983. Т. 19. № 4. С. 463.
28. *Мильченко Д. В., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* // *ЖФХ.* 1987. Т. 61. № 2. С. 496.
29. *Кудрявцев Г. В.* // *ЖФХ.* 1982. Т. 56. № 8. С. 1996. *Кудрявцев Г. В.* // Там же. 1983. Т. 57. № 2. С. 503.

30. Kudryavtsev G. V., Milchenko D. V., Yagov V. V., Lopatkin A. A. // J. Coll. Int. Sci. 1990. V. 140. № 1. P. 114.
31. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. — М.: Химия, 1979. 288 с.
32. Dalglish C. E. // J. Chem. Soc. 1952. P. 3940.
33. Даванков В. А., Навратил Дж. У., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. — М.: Мир, 1989. 294 с.
34. Pirkle W. H., House D. W., Finn. J. M. // J. Chromatogr. 1980. V. 192. P. 143.
35. Sousa L. R., Sogah G. D. Y., Hoffman D. H., Cram D. J. // JACS. 1978. V. 100. P. 4569.
36. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. — М.: Химия, 1981. 160 с.
37. Imamoto M. S., Gushikem Y. // J. Coll. Int. Sci. 1989. V. 129. № 1. P. 162.
38. Andreotti E. I. S., Gushikem Y. // J. Coll. Int. Sci. 1991. V. 142. № 1. P. 97.
39. Imamoto M. S., Gushikem Y. // Analyst. 1989. V. 114. № 8. P. 983.
40. Филиппов А. П., Зятковский В. М., Карпенко Г. А. Теор. и эксп. хим. 1981. Т. 17. № 3. С. 363.
41. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Зайцев В. Н. Ж. неорг. хим. 1982. Т. 27. № 7. С. 2579.
42. Бабкин И. Ю., Киселев А. В. // ДАН СССР, 1959. Т. 129. С. 357.
43. Kiselev A. V. Adsorption. — М.: USSR Academy of Sciences, 1959.
44. Киселев А. В., Королев А. Я., Петрова Р. С., Щербакова К. Д. // Колл. ж. 1960. Т. 22. С. 669.
45. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции. — М.: Высш. шк, 1986.
46. Киселев А. В., Лисичкин Г. В., Никитин Ю. С. и др. // ЖФХ. 1983. Т. 57. С. 1829.
47. Fadeev A. Y., Kazakevich Y. V. // unpublished data.
48. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1984.
49. Gobet J., sz. Kovats E. // Ads. Sci. Technol. 1984. V. 1. P. 285.
50. Kazakevich Y. V., Fadeev A. Y. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3117.
51. Щербакова К. Д., Словецкая К. И. // ДАН СССР, 1956. Т. 111. С. 855.
52. Lowen W. K., Broge E. C. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 16.
53. Буянова Н. Е., Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Шепелина А. С. // К и К. 1983. Т. 24. С. 1011.
54. Jelinek L, sz. Kovats E. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 4225.
55. Helmy R., Fadeev A. Y. // Ibid. 2002. V. 18(23). P. 8924.
56. Papirer E., Balard H., Vergelati C. // Adsorption on Silica Surface. Surfactant Science Series. V. 90. P. 205.
57. Voelkel A. // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. Studies in Surface Science and Catalysis. / Ed. by A. Dabrowsky, V. A. Tertykh. 1996. V. 99. P. 465.
58. Сердан А. А., Никитин Ю. С., Староверов С. М., Лисичкин Г. В. // ЖФХ. 1986. Т. 60. С. 147.
59. Roshchina T. M., Gurevich K. B., Fadeev A. Y. // Ads. Sci. Technol. 1998. V. 16. P. 319.
60. Рощина Т. М., Шония Н. К., Гуревич К. Б. и др. // ЖФХ. 2000. Т. 74. С. 2221.
61. Рощина Т. М., Давыдов В. Я., Тимошик М. С. и др. // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1998. Т. 39. С. 236.
62. Roshchina T. M., Gurevich K. B., Fadeev A. Y. et al. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 844. P. 225.
63. Amati D., sz. Kovats E. // Langmuir. 1987. V. 3. P. 687.
64. Kruk M., Antochshuk V., Jaroniec M., Sayari A. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 10670.
65. Гуревич К. Б., Рощина Т. М. ЖФХ. 2002.

Вопросы и задания к главе 7

1. В каком случае и почему стехиометрия образующихся на поверхности комплексов $M:L$ будет выше: для 3-аминопропилкремнезема или для 4-аминобутилкремнезема, если геометрические параметры исходного макропористого силикагеля, плотность и распределение привитых групп одинаковы?

2. Будет ли наблюдаться количественная сорбция меди из 10^{-4} М раствора малоновой кислоты на силикагеле с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$ с привитым монослоем органических молекул, содержащих функциональные группы малоновой кислоты?

3. Можно ли получить: (а) карбоксильный катионообменник с монослоем привитых функциональных групп на основе диоксида циркония; (б) сорбент с привитыми к оксиду алюминия группами иминодиуксусной кислоты?

4. Если в наличии имеются два сорбента на основе силикагеля с привитыми группами 8-оксихинолина и иминодиуксусной кислоты, то какой из них предпочтительнее использовать для концентрирования микроколичеств переходных металлов из морской воды и почему?

5. Почему микросферические сорбенты с комплексообразующими функциональными группами, полученные по методу золь-гель технологии из реакционной смеси, содержащей соответствующий силан, не применяются в качестве неподвижной фазы в высокоэффективной жидкостной хроматографии?

6. При сорбции некоторых переходных металлов на комплексообразующих сорбентах возможно изменение селективности при переходе от водных к неводным средам. Почему?

7. Две порции одной и той же партии силикагеля обработали соответственно 3-аминопропилтриэтоксисиланом и 4-триэтоксисилилэтилпиридином. Для какого из перечисленных привитых лигандов будет наблюдаться наибольшее отличие в кислотно-основных свойствах по сравнению с гомогенным аналогом?

8. Согласно основополагающему принципу Далглиша для хроматографического разделения энантиомеров необходимо трехточечное взаимодействие сорбат — сорбент. Какие три взаимодействия реализуются при разделении энантиомеров органических соединений на сорбентах с привитым β -циклодекстрином?

9. На каких сорбентах можно осуществить разделение ионов натрия и калия с использованием деионизованной воды в качестве элюента?

10. Даны два сорбента на основе силикагеля с одинаковыми геометрическими характеристиками и одной и той же концентрацией привитых групп. На каком из сорбентов различие в удерживании бензола и нафталина будет больше, если в первом случае силикагель обработали бензилэтилметилхлорсиланом, а во втором — гексилдиметилхлорсиланом?

Глава 8

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

8.1. Применение в сорбции

Широкое применение химически модифицированных минеральных пористых носителей, в первую очередь кремнеземов, в качестве сорбентов обусловлено, с одной стороны, их развитой поверхностью, с другой — широким разнообразием свойств привитых групп. Пористые неорганические оксидные носители могут быть модифицированы мономолекулярным слоем органических, неорганических или элементоорганических соединений; более или менее толстым слоем полимера, который может быть ковалентно связан с поверхностью или образовывать оболочку вокруг частицы носителя за счет сшивки макромолекул между собой, а также путем объемного модифицирования за счет гидролитической поликонденсации элементоорганических мономеров. Варьируя природу модифицирующего слоя, можно изменять характер взаимодействия сорбент — сорбат от полностью несpezifического для алкильных привитых групп до сильного электростатического для ионов [1].

Задача извлечения органических соединений из различных матриц (биологические жидкости и ткани, фармацевтические смеси, реакционные смеси при производстве различных веществ и сверхчистых материалов, природные и сточные воды, воздух на производстве, в окружающей среде и т. д.) имеет два аспекта: 1) адсорбционная очистка матрицы от промышленных органических загрязнений; 2) концентрирование микропримесей органических веществ с целью последующего анализа загрязнений, содержащихся в матрице. Предварительная очистка анализируемого образца от мешающих компонентов значительно улучшает качество анализа, так как исключает ошибки, вызванные маскирующими примесями, и увеличивает срок работы аналитического прибора (при удалении значительных количеств накапливающихся в приборе примесей). Концентрирование следовых количеств определяемых компонентов необходимо, когда содержание высокотоксичных примесей лежит ниже предела чувствительности применяемых аналитических приборов [2].

Для решения этих задач с успехом применяется метод так называемой твердофазной экстракции (ТФЭ), по сути являющийся вариантом колоночной хроматографии на коротких колонках и основанный на удерживании определенных компонентов за счет их взаимодействия с сорбентами, упакованными в короткие колонки или патроны (картриджи), сделанные из стекла, полиэтилена, полипропилена или фторопласта. Различие между хроматографией и ТФЭ состоит в конечных целях процесса. Если в хроматографии нужно разделить смесь компонентов на отдельные зоны, то в ТФЭ нужно сконцентрировать отдельные вещества или группы сходных по свойствам веществ либо в соответствии с их растворимостью, либо по определенным функциональным группам, либо по ионообменным или комплексообразующим свойствам и т. д. Для концентрирования могут быть применены различные

механизмы удерживания, но целевая группа компонентов или отдельный компонент должны иметь (в отличие от хроматографических требований) наибольший фактор удерживания, чтобы все остальные компоненты элюировались раньше или наоборот [3]. В зависимости от свойств матрицы и определяемых соединений, а также от концентрации этих соединений в матрице могут быть выбраны патроны с разными сорбентами и разной емкости или патроны могут быть последовательно соединены друг с другом. Финишный анализ сконцентрированных соединений может быть проведен после их элюирования или термодесорбции из концентрирующего патрона методами газовой, тонкослойной, высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, спектроскопии в УФ и видимой области, ЯМР и другими методами, лишь бы они обладали достаточной чувствительностью к определяемым веществам.

8.1.1. Сорбция из воздуха. Сорбционное извлечение загрязнителей из воздуха в настоящее время является главным и широко применяемым способом пробоотбора и за рубежом, и в России, но в России пока отдается предпочтение абсорбции в слое органического растворителя, т. е. жидкостной экстракции [4, 5].

При пробоотборе для решения аналитической задачи с помощью адсорбции на ХМК используют самодельные или фирменные специальные концентрирующие патроны (картриджи для ТФЭ). Эти патроны представляют собой короткие хроматографические колонки, заполненные разнообразными сорбентами. Их используют практически как бы во фронтальном варианте хроматографии, когда в колонку непрерывно подается анализируемая смесь. Время отбора пробы либо задается заранее объемом пропускаемого через патрон воздуха (при относительно высокой концентрации анализируемых соединений в пробе и достаточной чувствительности метода регистрации сконцентрированных соединений), либо определяется временем проскока определяемого соединения через патрон (при очень малой концентрации этого соединения, когда максимально используется емкость содержащегося в патроне сорбента). Обычно объем пробы воздуха составляет примерно 10 л, но при определении очень низких концентраций загрязнителей воздуха нужно пропустить гораздо больший объем. Пробоотбор в картриджах с ХМК позволяет получить представительные пробы и очень высокую степень извлечения примесей, но иногда связан с трудностями десорбции (при термодесорбции возможны артефакты).

Наиболее широко для ТФЭ применяются алкилкремнеземы. Модифицирование кремнезема алкилсиланами приводит к резкому уменьшению специфических взаимодействий сорбат — сорбент, так как привитые алкильные группы экранируют силанольные группы поверхности кремнезема. Вклад дисперсионных взаимодействий, обуславливающий неспецифическую сорбцию, возрастает с ростом длины цепи привитого модификатора. Отметим, однако, что для короткоцепочечных модификаторов дисперсионные взаимодействия ниже, чем для исходного кремнезема. Это связано с тем, что взаимодействие коротких углеводородных цепей с сорбентом не компенсирует отсутствие контактов между сорбентом и скелетом кремнезема (см. разд. 4.3). Чтобы приготовить эффективный сорбент, действие которого основано только на неспецифических взаимодействиях с сорбентом, необходимо применять модификаторы с длиной метиленовой цепи не менее 8–10 звеньев.

Применение кремнезема, модифицированного октадецилсилильными группами, для концентрирования органических соединений из воздуха известно довольно давно [6]. Сорбированные соединения рекстрагируют малым количеством растворителя, экстракт дополнительно концентрируют и анализируют различными

аналитическими методами, в основном газовой хроматографией [7]. Для концентрирования легких углеводородов C_2-C_5 из воздуха применяли также ХМК с октильными группами [8], но в этом случае сорбционная емкость ХМК, определяемая количеством привитого углерода, еще меньше, чем на ХМК- C_{18} . Иногда сорбцию летучих углеводородов проводят при температуре жидкого азота, что сделать довольно сложно из-за конденсации паров воды в сорбционном патроне. Анализ адсорбционных свойств кремнезёмов, модифицированных неполярными группами [9], показывает, что адсорбция воды на них ниже, чем на немодифицированном кремнезёме и происходит за счет остаточных силанольных групп поверхности носителя. Понятно, что после небольшой предварительной осушки это обстоятельство не может заметно влиять на взаимодействие с алкильными цепями, которые и определяют сорбционные свойства ХМК по отношению к органическим веществам.

ХМК удобны для сорбции из воздуха не только летучих органических соединений, но также пестицидов, гербицидов, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и других высококипящих органических соединений [10]. Для этой цели пригодны ХМК с привитым полиэтиленгликолем (например, Карбовакс 400), оксидипропионитрилом, *n*-октильными, фенилизоцианатными и некоторыми другими группами [11, 12].

Низкая сорбционная емкость ХМК с углеводородными привитыми группами к парам растворителей и воды в ряде случаев оказывается важным преимуществом этих сорбентов перед другими. Так, при анализе пестицидов пары растворителей, легко проходя через слой ХМК, не изменяют емкость сорбента по концентрируемым соединениям. Пары растворителей можно поглотить в трубке с углем, последовательно присоединенной к патрону с ХМК [12, с. 46].

Важным достоинством ХМК является возможность количественного элюирования сконцентрированных соединений небольшим объемом растворителя. Особенно часто подобная процедура применяется при анализе некоторых типов пестицидов. Например, хлор-, фосфор- или серосодержащие высокотоксичные пестициды улавливали из воздуха в патронах с Дурапаком GC (Порасил С, модифицированный *n*-октанолом, фракция 0,12–0,15 мм) или Дурапаком F (Порасил С, модифицированный фенилизоцианатом). Степень извлечения примесей из воздуха при этом составляла даже в коротких трубках (3 мм × 6 см) 88–96 %. Такие патроны пригодны для непрерывного восьмичасового пробоотбора пестицидов с извлечением 95 % [13]. Отметим, что концентрирующие патроны с активным углем, чистым силикагелем и оксидом алюминия в таких анализах применяются гораздо реже из-за худших характеристик по сравнению с ХМК.

Применение ХМК, например выпускаемых за рубежом Дурапаков, содержащих гидролитически непрочные связи $Si-O-C$ (при модифицировании спиртами или фенилизоцианатом) во влажной атмосфере, в частности, в морских исследованиях, проблематично, так как разрушается привитый слой. Для повышения стабильности свойств сорбентов, особенно при концентрировании примесей из влажного воздуха, целесообразно использовать ХМК, в которых модифицирующие группы связаны с поверхностью кремнезёма связями $Si-O-Si$ или $Si-C$, обеспечивающими высокую гидролитическую стабильность привитого слоя.

В заключение этого раздела отметим, что для поглощения из воздуха органических соединений применяют разнообразные сорбенты и прежде всего активные угли, отличающиеся высокой сорбционной способностью, относительной дешевизной и универсальностью действия. По этим характеристикам ХМК уступают активным углям, однако обладают исключительно важным свойством — адсорбированные

соединения могут быть количественно элюированы без изменений их структуры, и это достоинство ХМК зачастую является решающим. Расширение сферы применения ХМК связано с использованием кремнезёмов, содержащих привитые функциональные группы, способные к специфическому взаимодействию с веществами, загрязняющими воздух [14, 15]. Многие такие сорбенты уже разработаны и выпускаются промышленно в готовых картриджах для твердофазной экстракции (ТФЭ) несколькими зарубежными фирмами (Sep-Pak фирмы «Waters»; Bakerbond SPE фирмы «J. T. Baker»; Bond Elute, Chem Elute, Tox Elute фирмы «Analytchem Intern»; Supelclean фирмы «Supelco» и ряд других), а в России — фирмой «Био-ХимМак СТ», в ассортимент которой входят концентрирующие патроны Диапак с высококачественными полимерными сорбентами, а также сорбентами (Диасорбы, Диасферы) на основе оксида алюминия, активированного угля, а также силикагеля, химически модифицированного алкильными (C_1 , C_8 , C_{16}), фенильными, аминными, четвертичными аммониевыми, диольными, нитрильными, ДЕАЕ-, карбокси-, сульфогруппами и привитой иминодиуксусной кислотой [16, 17].

8.1.2. Сорбция из воды. Наибольшее применение при сорбции органических соединений из воды нашли кремнезёмы, модифицированные алкильными группами. Однако в отличие от ХМК, предназначенных для концентрирования загрязнений из воздуха, в данном случае алкильные группы должны быть обязательно связаны с поверхностью гидролитически прочной системой связей $Si-O-Si-C$ или $Si-C$.

При достаточно плотном поверхностном покрытии алкильными группами вода не способна смачивать ХМК и проникать внутрь пор. Вследствие этого гидрофобизированные кремнезёмы обладают плавучестью, несмотря на то, что их истинная плотность значительно превосходит плотность воды. ХМК имеют ряд преимуществ в концентрировании примесей из воды перед другими сорбентами и экстракцией органическими растворителями. Этими преимуществами определяется применение таких сорбентов для дифференцированного отбора проб из поверхностной пленки водоемов. Укажем и на другие свойства ХМК, обуславливающие ряд преимуществ при их применении для сорбции загрязнений из воды: высокая скорость установления сорбционного равновесия, которая объясняется жесткостью каркаса и малой толщиной привитого слоя; механическая прочность и ненабухаемость частиц, что позволяет значительно уменьшить время отбора пробы; легкость и полнота десорбции многих классов органических соединений небольшими объемами растворителей. Главное преимущество — высокая скорость концентрирования и подготовки пробы для анализа. Кроме того, применение патронов с ХМК для ТФЭ (емкостью 1–20 мл) позволяет уменьшить расход растворителей и реагентов, материальные и временные затраты, а также увеличить степень извлечения по сравнению с другими методами концентрирования. Метод твердофазной экстракции, альтернативный методу жидкость — жидкостной экстракции (ЖЖЭ), — простой и эффективный метод пробоподготовки, не требующий применения больших объемов хлорированных и нехлорированных растворителей. Процесс пробоподготовки может заключаться в поглощении на сорбенте целевых компонентов при свободном прохождении через патрон мешающих сопутствующих примесей или в очистке этих компонентов от примесей, удерживаемых сорбентом в патроне.

При использовании в качестве сорбента углей во многих случаях наблюдается необратимая сорбция соединений. Полимерные сорбенты, обладая значительно

большой по сравнению с ХМК емкостью, имеют худшие кинетические характеристики. Экстракционное концентрирование в органических растворителях трудоемко и требует большого количества особо чистых растворителей.

Исследования физико-химических свойств ХМК показывают (см. разд. 4. 1), что во многих случаях изотермы сорбции органических соединений имеют линейный характер в широком интервале концентраций, и константы распределения при увеличении длины цепи привитого соединения до 16 атомов углерода близки к соответствующим константам для систем жидкий углеводород — вода [18]. Для ХМК, модифицированных гексадецильными группами, рассчитаны коэффициенты распределения бензола между привитым органическим слоем и водой. Для ХМК- C_{16} и ХМК- C_{16}/C_1 (дополнительно силанизированный триметилхлорсиланом) эти коэффициенты равны 650 и 430 соответственно [1]. Для модификаторов с более короткой углеводородной цепью коэффициент меньше и для ХМК- C_8/C_1 он равен 316.

Знание коэффициентов распределения необходимо лишь в случае веществ, достаточно хорошо растворимых в воде, поскольку малорастворимые гидрофобные соединения практически не элюируются с сорбента водой.

Из полной изотермы сорбции бензола на ХМК- C_{16}/C_1 определена максимальная емкость сорбента, составляющая 1,06 мл бензола на 1 г сорбента, что соответствует удельному объему пор исходного Силохрома С-80. Это, по-видимому, означает, что после сорбционного заполнения привитого органического слоя начинается заполнение объема пор сорбента сорбируемыми органическими соединениями.

На основании изложенного можно сделать вывод, что для концентрирования органических соединений из воды следует применять кремнеземы, химически модифицированные алкилсиланами с возможно большей длиной углеводородной цепи, но без дополнительной силанизации. Необратимой сорбции в этом случае не происходит из-за того, что наиболее активные центры носителя взаимодействуют в процессе модифицирования с прививаемыми молекулами, а остающиеся силанольные группы не обладают достаточной энергией для необратимого связывания сорбируемых молекул [19].

Плавающее кремнеземов, модифицированных алкильными радикалами, позволяет производить дифференцированный отбор проб с поверхности воды: высокодисперсные частицы не погружаются в воду, поэтому результаты анализа не искажаются сорбцией примесей из подповерхностных слоев. Использование этого свойства ХМК- C_{16} или другого сорбента с гидрофобной поверхностью позволило применить специальный пробоотборник [20] для отбора пленки нефтепродуктов с поверхности 100 см² за время, не превышающее двух минут. Отбор проб нефтепродуктов проводили сразу после образования пленки дизельного топлива на поверхности воды и после 3,5 ч пребывания этой пленки на воде. Исследование показало, что сначала углеводородный состав нефтяной пленки идентичен составу исходного нефтепродукта, но по мере пребывания пленки на поверхности соотношения некоторых компонентов в ней изменились [21].

Методология отбора проб для определения следов органических веществ в воде прогрессирует медленно, поэтому такие проблемы, как пробоотбор, представительность, транспортировка и хранение проб остаются во многом актуальными. В этом отношении весьма удобны концентрирующие патроны или колонки с сорбентами. Патроны, заполненные частицами ХМК (30–60 мкм) или пористых полимерных сорбентов, выпускают многие фирмы. Количество сорбента в них может составлять от 35 мг до нескольких граммов [22].

Если интересующее вещество необходимо сконцентрировать избирательно (мешающие вещества должны пройти через патрон), то сорбент нужно кондиционировать (активировать) растворителем. Для алкильных ХМК удобен метанол. Эта операция обязательна, иначе свойства сорбента могут оказаться невоспроизводимыми. Затем через патрон пропускают чистую воду, а потом пробу, сохраняя скорость потока постоянной. Скорость пропускания определяется кинетическими характеристиками сорбентов [23]. При использовании ХМК объемные скорости могут достигать 100–200 мл/(мин·см²). Вследствие несмачиваемости водой кремнеземов с привитыми алкильными группами, для достижения высоких скоростей потока полезно использовать принудительное прокачивание. В дальнейшем желательно, а иногда обязательно промыть сорбент растворителем, хорошо растворяющим и элюирующим мешающие вещества, но плохо растворяющим анализируемые. Окончательно определяемые соединения количественно элюируют сильным растворителем в минимальном объеме, растворитель отгоняют или используют для анализа сам элюат. Сорбционная емкость стандартного патрона по большинству органических и неорганических веществ составляет величину примерно 5–20 мг на 1 см³ сорбента. Этого обычно вполне достаточно для определения микропримесей.

Вопрос выбора сорбентов весьма важен с точки зрения отбора представительной пробы [24–26]. Уже в 1972 г. В. Ауэ и др. [27] использовали кремнезем с привитыми октадецильными группами для количественного определения хлорорганических соединений (содержание 10^{–10} %) в водных средах. Сорбированные соединения экстрагировали малым количеством пентана, а экстракт анализировали газохроматографически с применением детектора с электронным захватом.

Для определения следовых количеств пептидов и алкалоидов в водных растворах использовали концентрирование с помощью ХМК, содержащих октильные и октадецильные группы, с последующим определением методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Погрешность определения при этом была менее 4 % [28]. Сорбент с привитыми гексадецильными группами использован для определения фоновых концентраций углеводов в морской воде [29]. Концентрирование в этом случае осуществляли с помощью установки, включающей погружной насос, соединенный с патроном, заполненным сорбентом. Применение такого прибора обеспечивало постоянную скорость прокачки, не зависящую от глубины погружения, причем концентрирование происходило в месте отбора пробы, т.е. необходимость подъема воды на борт судна отпадала. Дополнительное концентрирование проводили путем упаривания экстракта (экстрагентами служили малые количества гексана или пентана). Сорбированные углеводороды анализировали газохроматографически с помощью пламенно-ионизационного детектора. Обнаружено, что фоновые суммарные концентрации углеводов в северной части Тихого океана в местах, удаленных от морских путей, составляют 10 мкг/л (10^{–6} %); при этом удается идентифицировать многие индивидуальные соединения, среди которых присутствуют характерные пары пристан — гептадекан и фитан — октадекан. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других методов анализа [30].

Процесс концентрирования и определения примесей органических соединений в воде может быть осуществлен в одной и той же хроматографической колонке для ВЭЖХ [31]. Так, для определения инсектицида «Абат» использована колонка, содержащая сорбент с привитыми к поверхности кремнезема дифенилсилильными группами (бондапак-фенил/корасил). Через колонку размером 122×2 мм пропускали пробу воды. При этом концентрирование происходило в верхней части колонки. Сконцентрированный инсектицид десорбировали с помощью линейного градиента

от 100 % воды до 100 % ацетонитрила со скоростью 2 мл/мин. Наблюдалась линейность сигнала в пределах 1–150 нг (детектор УФ-254 нм). Концентрации от 5 до 150 мкг/л могут быть определены при использовании 1 мл водного раствора. Предел обнаружения составлял 1 мкг/л.

Все увеличивающееся применение детергентов вызывает необходимость создания экспрессных и чувствительных методов их определения в природных водах. Актуальность этой задачи связана также и с тем, что многие из применяемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) не подвергаются биологическому разложению и накапливаются в водоемах. Для эффективности аналитической методики обнаружения обычно необходимо предварительное концентрирование.

Наличие в составе ПАВ гидрофобных углеводородных радикалов позволяет сорбировать ПАВ на ХМК с привитыми алкильными группами. Возможность применения ХМК для концентрирования ПАВ показана на примере цетилпиридинийбромида. В качестве сорбента использовали ХМК с привитыми группами общей формулы $-(\text{CH}_2)_{10}\Phi$, где $\Phi = \text{CN}, \text{OH}, \text{COOH}$ и COOCH_3 . Изотермы сорбции для всех ХМК имеют линейный характер с коэффициентом распределения между водой и сорбентом около 10^3 мл/г (содержание привитого органического вещества 6–10 %). Установлено, что сорбция цетилпиридинийбромида пропорциональна содержанию углерода в сорбентах и не зависит от типа функциональной группы. Это указывает на то, что адсорбция определяется неспецифическими взаимодействиями сорбент — сорбат.

Адсорбированное ПАВ легко элюируется с ХМК небольшими количествами гексана. Полученный раствор при необходимости можно дополнительно сконцентрировать путем упаривания. Удалось уверенно определить 10^{-9} моль/л цетилпиридинийбромида в воде при чувствительности аналитического прибора $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Как и в других описанных выше примерах, установление адсорбционно-десорбционного равновесия происходит за несколько секунд. Таким образом, ХМК являются эффективными сорбентами для концентрирования поверхностно-активных веществ из воды.

В рассмотренном случае наличие функциональных групп в составе ХМК не влияло на эффективность сорбции. Однако понятно, что иногда именно функциональные группы могут оказать решающее влияние на процесс сорбции. Например, анилин практически не адсорбируется на кремнеземах с привитыми алкильными группами различной длины. Применение ХМК с привитыми группами бензолсульфофокислоты оказывается в этом случае достаточно эффективным. Коэффициенты распределения между сорбентом и водой достигают 1000.

Обстоятельное изучение адсорбционных свойств функционализированных ХМК позволило создать сорбенты, селективные к определенным классам соединений. Так, например, гидрофобные сорбенты с привитыми фенильными и алкильными группами, обеспечивающими увеличение гидрофобности, применяются в патронах Диапак в основном для обращенно-фазового (сорбент менее полярен, чем раствор матрицы) концентрирования, сорбент с привитыми нитрильными группами — для обращенно- и нормально-фазового (сорбент более полярен, чем раствор, в котором находится целевой компонент) концентрирования органических соединений [32]. Для подготовки и концентрирования проб с веществами ионной природы применяются патроны Диапак-ДЕАЕ, -Амин, -ТА, -Карбокси, -Сульфо.

В 1982 г. Европейское сообщество (ЕС) приняло Список приоритетных загрязнителей, по количеству веществ совпадающий со списком Агентства по охране

окружающей среды США (129 веществ), но позднее дополненный еще тремя веществами. Определение содержания этих веществ в воде обязательно, а соблюдение установленных норм должно выполняться всеми водопользователями. В России такого общеобязательного списка нет, но различные министерства и ведомства выпускают свои нормативные документы, в которых содержатся тысячи вредных веществ, подавляющее большинство которых никогда не попадет в окружающую среду, а минимально допустимые концентрации вредных веществ в водах различного назначения значительно ниже пределов, установленных в США и ЕС. Для определения веществ, содержание которых нормировано списком ЕС, пробоподготовка воды, занимающая более 60 % суммарного времени определения и вносящая до 50 % погрешности, происходит с использованием ТФЭ примерно в половине случаев из 132. Другая половина приходится на ЖЖЭ, газовую экстракцию, твердофазную микроэкстракцию (экстракция происходит на пленке полидиметилсилоксана, полиакрилата и др., нанесенной на стержни из плавленого кварца, перемещающиеся внутри иглы шприца), прямой ввод образцов воды в аналитический прибор, продувку с последующим улавливанием, паровфазный анализ, десорбцию через замкнутую петлю и дериватизацию. Видно, что ТФЭ широко применяется в мире при анализе вод, а сорбентами в патронах для ТФЭ очень часто являются либо сами ХМК, либо комбинации патронов с ХМК и патронов с другими сорбентами (активированный уголь, пористые полимеры и т. д.). Заметим, что в отечественных методиках пробоподготовки при определении загрязнителей воды метод ТФЭ, за редкими исключениями, не используется. Вместо него используются ЖЖЭ, газовая экстракция и анализ равновесной паровой фазы [33, 34].

При концентрировании соединений, способных к ионизации, следует иметь в виду, что сорбция может зависеть от ионной силы и кислотности раствора. Так, известно, что фенол практически не адсорбируется на гидрофобных ХМК из нейтральных водных растворов. Снижение pH и увеличение ионной силы приводит к увеличению его сорбции [35]. Предварительное концентрирование на ХМК с неполярными привитыми группами (октадецил- и фенилсилильными) позволило обнаружить соответственно 6,3 и 10,3 % фенола в пробе, содержащей 100 мкг фенола в 100 мл воды (pH = 2; 30 г NaCl на 100 мл воды). В этих условиях замещенные фенолы — *m*-крезол, *n*-хлорфенол, ксиленолы — определяются количественно.

Предпочтительным способом определения фенолов в воде является извлечение этих загрязнителей из воды с помощью картриджей для ТФЭ, содержащих 1 г ХМК-С₁₈. Фенольные соединения в пробах воды в виде ацетатов (этилфенолы, диметилфенолы, хлорфенолы, ди- и трихлорфенолы, 4-хлор-2-метилфенол и 4,6-дихлоррезорцин с пределом обнаружения 1–10 нг/л) определены методом капиллярной газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. Идентификация фенолов в пробах воды производится по временам удерживания и масс-спектрам стандартных растворов, содержащих до $5 \cdot 10^{-9}$ % отдельных фенолов. Картриджи с ХМК-С₁₈ используются также для определения в воде по сходным методикам хлор-, азот-, фосфорорганических пестицидов, полихлорированных и полибромированных бифенилов, полиадерных ароматических углеводородов, а при использовании концентрирования на патронах с ХМК-С₁₈ и патронах с силикагелем и/или флоризилом — для определения гербицидов на основе феноксиуксусных кислот или фенилмочевины и пиразона, триазиновых гербицидов. Подробные методики приведены в работе [26]. В России для определения 10 приоритетных фенолов в природных водах разработана методика ТФЭ с применением концентрирующих патронов Диапак С16 [16].

Аппаратура, используемая для сорбционного концентрирования органических соединений из вод, весьма проста [22]. Основным устройством является вакуумный коллектор, имеющий крышку с гнездами (до 96) для патронов с сорбентами. Внутри вакуумного коллектора находятся сменные приемники, используемые для сбора жидкостей, прошедших через патроны. Такую систему используют в тех случаях, когда отобранную пробу доставляют в аналитическую лабораторию. Но есть и другая возможность — производить концентрирование определяемых веществ непосредственно в объеме воды [36, 37]. В этом случае не требуется отбирать большие объемы воды, транспортировать их куда-либо, что особенно важно в полевых условиях. Концентрирование следов органических соединений можно производить на различных глубинах, подключив к патрону насос, погружаемый в воду. При этом обеспечивается постоянная скорость прокачки воды через сорбент на разных глубинах, чего не удастся достигнуть присоединением патрона к вакуумированной емкости определенного объема. Можно использовать не готовые патроны с сорбентом, а засыпать подготовленный сорбент, подбираемый в зависимости от поставленной задачи, непосредственно в специальный патрон, укрепленный на погружном насосе.

Важным обстоятельством является то, что углеводороды, сконцентрированные подобным образом на ХМК, не изменяют своего состава при длительном хранении как в полевых, так и в лабораторных условиях (не менее двух и трех месяцев соответственно). В эквивалентных пробах без предварительного концентрирования полная деградация первоначально содержащихся углеводородов наблюдалась через 10–15 дней хранения вследствие деятельности микроорганизмов. На сорбентах деградации проб не происходит из-за того, что размер пор сорбента (около 10 нм) почти на порядок меньше, чем размер микроорганизмов [37].

8.1.3. Сорбция из других сред. Кремнеземы, модифицированные различными привитыми группами, используют не только для концентрирования органических соединений из морской и пресной воды и из почв. Такие кремнеземы оказались весьма эффективными и для извлечения разнообразных классов биологически активных веществ из сыворотки и плазмы крови, мочи, желчи и экстрактов различных органов, подготовки проб продовольственного сырья, пищевых продуктов и кормов. Показана эффективность таких сорбентов для концентрирования, очистки и количественного определения стероидов, пептидов, некоторых витаминов, нуклеотидов, простагландинов, сахаров, ряда лекарственных препаратов и метаболитов [38] в медицинских и фармацевтических исследованиях, для определения нормируемых токсикантов (например, микотоксинов) в пищевой промышленности. Уже в 1993 г. было известно более 400 методик подготовки проб с помощью ТФЭ [39], а в настоящее время их уже несколько тысяч.

Главным преимуществом ХМК является возможность десорбции биологически активных веществ и токсинов с сорбента для дальнейшего анализа. Другие типы адсорбентов, особенно активированный уголь, также способны адсорбировать большое число природных соединений, однако их десорбция в большинстве случаев невозможна. Эта область применения ХМК представляется особенно интересной и перспективной. Использование модифицированных кремнеземов позволяет в значительной мере повысить чувствительность определения метаболитов, а иногда и исключить маскирующее влияние биологических соединений в результате извлечения их из анализируемого раствора с помощью ХМК.

Широкие возможности изменения природы привитого слоя ХМК создали базу для создания эффективных сорбентов, специфически связывающих и удаляющих отдельные компоненты из плазмы крови и других биологических жидкостей. В настоящее время для удаления токсичных веществ из плазмы крови (гемосорбция) используют главным образом углеродные сорбенты, поглощающие одновременно довольно много веществ. Это приводит к удалению как вредных, так и необходимых организму соединений. Поэтому весьма важно повысить селективность сорбентов для гемо- и энтеросорбции. Работы по использованию ХМК для этих целей проводятся в России с начала 80-х гг. [40, с. 251].

Перспективные исследования осуществляются по созданию гемо- и энтеросорбентов путем низкотемпературной полимеризации тетрафторэтилена на неорганических носителях [41–51]. М. Муйдиновым и сотр. разработан метод синтеза нового поколения фторполимерсодержащих био- и гемосовместимых сорбентов медицинского назначения, обладающих уникальным комплексом ценных свойств. Последующее модифицирование этих сорбентов позволяет синтезировать высоко-селективные сорбционные материалы с заданными свойствами. Проблема селективности решается путем химической прививки альбумина, иммуноглобулинов и других белков к поверхности фторполимерсодержащих сорбентов, избирательно удаляющих токсичные соединения из крови. В настоящее время в лабораторных условиях синтезированы некоторые образцы таких селективных гемосорбентов. Изготовленные сорбенты одновременно биосовместимы и селективны, не дают запяления и не разрушают клетки крови. Фторполимерное покрытие является также хорошей основой для закрепления белковых структур с целью создания селективного иммуносорбента. Кроме того, созданы методики получения укрупненных партий таких сорбентов и изготовлено соответствующее технологическое оборудование.

На протяжении ряда лет разрабатываются также фторполимерные биосовместимые и селективные сорбенты на основе минеральных носителей и активированного угля. Получаемые перфторполимерсодержащие композиционные сорбенты не имеют аналогов в мире. Существенными преимуществами фторполимерсодержащих сорбентов (по сравнению с известными на сегодняшний день коммерческими сорбентами) являются:

- практически полная десорбция биологически активных веществ с сорбента для дальнейшего анализа и/или энзимодиагностики;
- быстрота и чистота выделяемых объектов;
- высокая емкость;
- легкость регенерации;
- возможность многократного использования сорбента без потери его исходных свойств.

Поверхность носителя синтезированных сорбентов становится олеофобно-гидрофобной, т.е. плохо смачивается как полярными, так и неполярными жидкостями. Поэтому при хроматографическом разделении в колонке с модифицированным сорбентом на его поверхности слабо адсорбируются как гидрофильные, так и гидрофобные молекулы, что особенно важно при разделении макромолекул биологически активных веществ. Создание на поверхности неорганической основы сплошного фторполимерного покрытия дает возможность объединить в одном композиционном материале жесткость, механическую прочность и контролируемую

пористость твердой неорганической основы с хемостойкостью, биосовместимостью и специфическими адсорбционными свойствами фторполимеров.

Модифицированные фторполимерами сорбенты оказались весьма эффективными и для извлечения разнообразных классов биологически активных веществ из сыворотки и плазмы крови, мочи, желчи и экстрактов различных органов и из различных промышленных стоков. Подобные биологически активные вещества оказывают мощное фармакологическое действие на многие физиологические функции организма. Основным преимуществом фторполимерсодержащих сорбентов является практически полная десорбция биологически активных веществ с поверхности сорбента без изменения их природных (нативных) свойств, что весьма важно для фармакокинетики лекарственных препаратов, медицинской диагностики, так как именно при сохранении структуры и свойств биомолекул без изменения можно получить наиболее полную информацию о состоянии живого организма. Например, исследуя выделенные из организма нуклеазы, можно диагностировать ряд заболеваний.

Разработанные методы позволяют целенаправленно управлять процессами полимеризации фтормономеров на поверхности пористых высокодисперсных матриц для придания им заданных свойств. Технологическим преимуществом разработанных методов является их экологическая чистота, так как в производственных условиях не требуются органические растворители, технологическая вода, практически исключаются газовые выбросы.

Областями практического применения полученных материалов являются: сорбция из газовой и жидкой фазы, гетерогенный катализ, различные виды хроматографии, концентрирование и анализ органических и неорганических соединений; медицина и медицинская промышленность, экология и биотехнология.

Диапазон возможных применений таких материалов может быть расширен последующим направленным модифицированием привитого полимера. С помощью синтезированных сорбентов проведено: эффективное выделение различных нуклеиновых кислот (*m*РНК, ДНК, плазмиды, векторы); обессоливание нуклеиновых кислот, их концентрирование и депротеинизация; выделение радиоактивно-меченных нуклеиновых кислот; разделение тритилированных и детритилированных олигонуклеотидов; разделение жирорастворимых витаминов А, Е, К; очистка интерферона от нуклеиновых кислот; разделение бромцианового гидролизата бактериородопсина; разделение на компоненты пчелиного и змеиного ядов; разделение производных лизина; выделение и очистка антибиотиков, препаративное выделение продуктов жизнедеятельности клеток костного мозга свиньи и их разделение.

Интерес к применению ХМК в качестве сорбентов для концентрирования органических и природных соединений привел к тому, что уже давно начато промышленное производство ХМК. В конце 70-х годов фирма «Waters» приступила к выпуску патронов, содержащих кремнеземе с привитыми октадецильными группами, под фирменным названием «Sep-Pak». Анализ литературы показывает, что число работ по применению промышленных патронов для концентрирования неуклонно растет. Если в 1978 г. опубликовано лишь 2 работы, в 1979 г. — 13, в 1981 г. — 55, то к 2002 году таких статей вышло более 4000.

Вообще количество публикаций по определению лекарственных препаратов и их метаболитов в биосредах растет с каждым годом [52]. При таких определениях к основным способам пробоподготовки относится твердофазная экстракция, для которой синтезировано много новых сорбентов (см., напр., [53–55]). Для той же цели фирма «Varian» (США) выпускает картриджи для ТФЭ Bond Elut Certify

и Bond Elut Certify II, которые способны воспроизводимо и с высокой степенью извлечения (90–100 %) экстрагировать все основные наркотические вещества и их метаболиты из пробы мочи объемом до 10 мл. Специально разработанный той же фирмой полимерный сферический сорбент Absolut™ Nexus позволяет за одну аналитическую стадию экстрагировать более 20 лекарственных и наркотических препаратов и их метаболитов из биологических жидкостей [56]. Картриджи с сорбентами для ТФЭ могут исключить большинство примесей во вводимой в аналитический прибор пробе при кондиционировании сорбента в патроне, его промывке и элюировании целевых компонентов, а не примесей. Поэтому метод ТФЭ гораздо лучше подходит для устранения мешающих анализу примесей, чем другие методы экстракционного извлечения целевых компонентов из биосред. При таком способе пробоподготовки в моче определены опиаты (кодеин и морфин) и каннабиноиды, наркотические препараты (амфетамин, метамфетамин, меперидин, фенциклидин, метадон, пропозифен, амитриптилин, кокаин, имипрамин, цигептамид, кодеин, ди-азепам, флуразепам), катоприл (препарат для понижения артериального давления), барбитураты (барбитал, бутетал, амобарбитал, фенobarбитал, секобарбитал), анестезирующие препараты (промедол, норпромедол, кетамин, норкетамин, трама-дол, тиопентал, диазепам, фентанил) и их метаболиты, анальгетик ибупрофен и несколько его токсичных метаболитов и т.д. С помощью ТФЭ многие лекарства и их метаболиты извлекаются также из крови, например, ингибиторы протеазы (потенциальный противоопухолевый препарат), трициклические антидепрессанты (тримипрамин, доксепин, амитриптилин, имипрамин, дезметилдоксепин, нортрип-тилин, дезипрамин), морфин и его метаболиты, фенатин, кокаин, кодеин, героин и многие другие препараты [5]. При определении качества пищевых продуктов и наличия в них токсикантов метод ТФЭ используется довольно широко, но в России лишь в 1999 г. появилась первая официальная методика определения микотоксинов, утвержденная Минздравом России, которая основана на комбинации методов ТФЭ и ВЭЖХ [57].

8.2. Применение поверхностно-модифицированных материалов в хроматографии

8.2.1. Газовая хроматография. Сорбенты с привитыми фазами применяют в газовой хроматографии (ГХ) уже с 1960 г. [58], но после 1968 г. количество работ в этом направлении резко увеличилось, что объясняется преимуществами привитых фаз перед неподвижными жидкими фазами (НЖФ), нанесенными на частицы носителя обычными методами. В число преимуществ входят:

1. стабильность хроматографических свойств при повышенной температуре, связанная с тем, что давление паров привитой фазы отсутствует до начала ее разложения, тогда как НЖФ, нанесенные обычными методами, хотя и обладают высокой термической стабильностью, но имеют определенное давление паров, увеличивающееся при повышении температуры, в результате чего появляется дрейф нулевой линии;
2. малое сопротивление массопередаче (для привитых фаз монослойного типа), способствующее повышению эффективности разделения и ускорению анализа;

3. возможность работать при высоких скоростях газа-носителя, так как для ХМК высота, эквивалентная теоретической тарелке, незначительно изменяется в довольно широких пределах и примерно постоянна в интервале скоростей 2–10 м/с, следовательно, минимум на кривой Ван-Деемтера растянут.

При сравнении ХМК с алкильными группами и обычного сорбента (15 % эластомера Е-301 на цеолите 545) для разделения насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов, алкилсиланов, фторидов и хлоридов фосфонитрильной кислоты, кислород-, азот- и серусодержащих соединений выяснено, что во всех случаях разделение на ХМК лучше: пики более симметричные, эффективность колонки выше [59]. ХМК перспективны для разделения трудноразделяемых смесей (спиртов, кислот, аминов и т. п.) при программировании температуры. Четные алканы C_6 – C_{14} разделены за 8 мин, N-трифторацетил-*n*-бутиловые эфиры 19 аминокислот — за 25 мин. Достигнуто хорошее разделение триазинов, пестицидов и триметилсилильных эфиров нуклеиновых оснований [60]. Десять эфиров кислот C_1 – C_5 разделены за 6 мин [61]. Приведены примеры разделений на ХМК с алкильными группами тиофосфатных инсектицидов, ряда важных в биологии оксикислот (начиная с лимонной), дизельного топлива, бутиловых эфиров производных нитрилтриуксусной кислоты [62], холестерина и β -систостирола, полициклических ароматических соединений (от нафталина до коронена) [63]. Отмечено, что для сорбентов с привитыми фазами температуры удерживания (при программировании температуры) примерно на 30 °С ниже для спиртов и на 10 °С — для углеводородов [62, 63]. Пики фенолов и аминов получались симметричными при изменении объема пробы в 20 раз.

Сорбенты для ГХ иногда готовят модифицированием кремнезема спиртами. Для получения сорбентов различной полярности используют спирты: $H(CH_2CH_2O)_nOH$; $NCCH_2CH_2OH$; $CH_3(CH_2)_7OH$ и фенилизоцианат. Синтезированные таким образом сорбенты названы Дурапаками: карбовакс 400, оксипропионитрил- и *n*-октан-порасил С. Сорбент, модифицированный фенилизоцианатными группами, пригоден для разделения углеводородов C_1 – C_3 . Время анализа 2,5 мин при комнатной температуре.

Для выяснения влияния длины привитых групп на хроматографические свойства полученных сорбентов на поверхность кремнезема были привиты полиэтиленгликоли различной молекулярной массы. Ацетон, бензол и пропилацетат слабее удерживаются на низкомолекулярных полиэтиленгликолях (200, 400 и 1000), чем на более высокомолекулярных (4000, 20000). Таким образом, чем меньше молекулярная масса привитого полиэтиленгликоля, тем менее полярнен полученный ХМК в сравнении с ХМК, модифицированным более высокомолекулярными полиэтиленгликолями. Если же наносить полиэтиленгликоли обычным методом из раствора, то наблюдается противоположный эффект [64].

В Дурапаках, за исключением фенилизоцианатных ХМК, связь привитых групп с поверхностью кремнезема осуществляется через систему атомов «кремний—кислород—углерод». Эта связь гидролитически нестойка, поэтому в газе-носителе содержание воды должно быть менее $5 \cdot 10^{-4}$ %. Гораздо перспективней применение сорбента ХМК– $(CH_2)_{11}OH$, сочетающего высокую гидролитическую стабильность (за счет прививки через систему связей «кремний—кислород—кремний—углерод») с низкой специфичностью поверхности (за счет дополнительного связывания терминальных спиртовых групп модификатора с остаточными силанольными группами кремнезема). По сравнению с

сорбентами типа Дурапак ХМК– $(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ обладает большей селективностью, что позволяет проводить анализ легких углеводов ($\text{C}_1\text{--C}_6$) за 6 мин на колонке длиной 80 см.

Перечень наиболее употребляемых ХМК, промышленно выпускаемых за рубежом, приведен в [65]. В нашей стране разработан сорбент с привитыми алкильными группами ХМК- C_{16} , не уступающий по хроматографическим характеристикам зарубежным аналогам [66].

В работе [67] обобщены литературные данные о применении ХМК в газовой хроматографии и установлено, что однородные образцы ХМК по хроматографическим характеристикам не уступают или превосходят самые распространенные неподвижные жидкие фазы для газовой хроматографии и могут быть успешно использованы в аналитической практике [68].

В [67] исследованы химия поверхности, адсорбционные и газохроматографические свойства полифторалкилкремнезёмов с плотнейшим монослоем (близким к теоретически возможному), сформированным с помощью новых модификаторов — монофункциональных производных морфолина, синтез которых разработан А. Ю. Фадеевым и П. Г. Мингалевым [69].

Методом газовой хроматографии исследованы химические свойства поверхности и закономерности сорбции многих органических соединений и воды на кремнезёмах с привитыми полифторалкильными группами линейного и разветвленного строения, а также изучено влияние длины цепи и структуры привитого слоя на сорбционные свойства бромпропил-, аминопропил- и алкилкремнезёмов, кремнезёмов с фенильным покрытием полимерного типа, N-, S-содержащих кремнезёмов с привитыми производными гуанидиноалкантиолов. Особенно тщательно исследованы свойства кремнезёмов с привитыми полифторалкильными группами [70–78], так как для решения многих актуальных задач современной науки, техники и технологии необходимы поверхности, обладающие гидрофобными и олеофобными свойствами. Так, адсорбенты с высоко гидрофобной поверхностью используются в сорбции и хроматографии белков; максимально лиофобные материалы чрезвычайно перспективны для создания ангиопротезов, демпфирующих и энергосберегающих устройств, покрытий с бактериостатическими, антиадгезионными и маслостойкими свойствами [79–82]. Известно, что наибольшей лиофобностью обладают поверхности, построенные из перфторированных или полифторированных углеводородных матриц [82–86]. Весьма перспективны в этом отношении кремнезёмы с химически привитыми полифторалкильными группами [87, 88].

В табл. 8.1 представлены обозначения и некоторые характеристики исходного носителя SiO_2 и полифторалкилкремнезёмов, а также ряда сорбентов, которые были привлечены для сравнения.

Уже в первых работах 80-х гг. [89–92], посвященных применению сорбентов с фторорганическим покрытием в газовой и жидкостной хроматографии, обнаружены высокая селективность к фторсодержащим соединениям и одновременно низкий адсорбционный потенциал таких материалов. Однако высокая стоимость кремнезёмов с привитыми полифторалкильными группами и небольшая плотность прививки модификатора сдерживали применение подобных адсорбентов для решения аналитических задач [93].

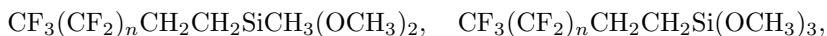
После продолжительного перерыва новый подъем интереса к синтезу и изучению полифторалкилкремнезёмов произошел в начале 90-х гг. Н. Йошино с сотр. [94, 95] опубликовали результаты исследований по методам модифицирования кремнезема полифторалкилсиланами. Эти работы были инициированы поиском защитных

Таблица 8.1

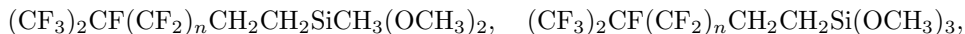
Обозначения и характеристики образцов (содержание углерода в образце P_C , концентрация привитых групп c , величины удельной поверхности $S_{уд}$)

Образец	Привитая группа	P_C , %	c , групп/нм ²	$S_{уд}$, м ² /г	S^* , м ² /г
SiO ₂	Силохром С-120			93	
C ₃ F ₇	$n-C_3F_7(CH_2)_3(CH_3)_2Si-$	3,3	2,4	84	78
C ₆ F ₁₃	$n-C_6F_{13}(CH_2)_3(CH_3)_2Si-$	3,83	2,1	83	77
<i>трет</i> -C ₆ F ₁₃	<i>трет</i> -C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₃ (CH ₃) ₂ Si—	3,50	1,9	87	
C ₈ (I)	$n-C_8H_{17}(CH_3)_2Si-$	5,18	3,0	87	84
C ₁₆ (II)	$n-C_{16}H_{33}(CH_3)_2Si-$	8,46	2,8	83	80

покрытий для зубной эмали и материалов, используемых в стоматологии и зубопротезировании. Были синтезированы полифторалкилметоксисиланы следующего состава:



где $n = 3, 5, 7, 9$;



где $n = 4, 6, 8$.

Эти полифторалкилметоксисиланы были использованы в качестве модификаторов различных веществ, в том числе ряда металлов и их сплавов, а также кремнезема. По мнению авторов, наиболее адекватной моделью зубной эмали является кремнезем. Свойства поверхности были оценены по данным измерения краевого угла смачивания водой и масляной кислотой. Самая высокая гидрофобность и олеофобность характерна для кремнезема, химически модифицированного с помощью $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ [95]. Удалось сократить продолжительность процесса модифицирования (в 6 раз), концентрацию реагентов (в 10 раз) и понизить температуру реакции до комнатной при переходе к силанизирующим агентам, в состав которых входят изоцианатные группы $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(NCO)_3$, где $n = 3, 5, 7, 9$ [96]. Для нанесения на кремнезем и эмаль бычьих зубов (состав эмали бычьих зубов близок к составу человеческой эмали) был использован модификатор с самой длинной фторалкильной группой, наиболее лиофобный [97]. Методами атомно-силовой микроскопии и электронной спектроскопии для химического анализа не было обнаружено нарушение покрытия или образование на нем какого-либо органического налета после пятидневного пребывания покрытия в среде человеческой ротовой полости (бактерии, пища, слюна).

В настоящее время ситуация изменилась и в хроматографии [98, 99], причем не только в газовой. Так, колонки для высокоэффективной жидкостной хроматографии, заполненные полифторалкилкремнеземами, с 2001 г. стали коммерчески доступны и выпускаются фирмой «Текстроника» (Москва).

В работе [100] методом газовой хроматографии, наряду с другими полимерными сорбентами, изучены свойства Тефлосорба — сополимера тетрафторэтилена с этиленом (1:1). Удерживание на этом сорбенте увеличивалось с возрастанием

числа полярных кислородсодержащих групп в молекуле сорбата или количества ненасыщенных связей и уменьшалось по мере разветвления углеродного скелета. Несмотря на хорошую корреляцию между относительным удерживанием изомерных соединений и их температурами кипения, авторы считают, что механизм сорбции обусловлен только адсорбцией, и молекулы сорбата не проникают в объем, то есть растворения не происходит. Оказалось, что по селективности Тefлосорб близок к Порапакам N и T, наиболее полярным из сорбентов группы Порапаков, хотя наилучшая селективность на Тefлосорбе была достигнута при гораздо более низкой температуре. Анализ литературных данных указывает на то, что Тefлосорб значительно более полярный материал, чем политетрафторэтилен [101].

Обобщение литературных данных показывает, что в химии привитых фторорганических поверхностных соединений сложилась определенная диспропорция между довольно хорошо экспериментально изученными методами синтеза таких соединений и весьма скудной информацией об их свойствах. В то же время систематическое исследование адсорбционных свойств полифторалкилкремнезёмов позволяет моделировать внешние воздействия и изучать свойства фторсодержащих материалов широкого назначения в условиях их потенциального применения.

ХМК можно условно разделить на два класса, один из которых — кремнезёмы, содержащие в привитом слое функциональные группы (амино-, бромпропильные, цианатные и т. д.), а другой — гидрофобизованные кремнезёмы с привитыми алкильными, фенильными и полифторалкильными группами и полиметилсилоксановыми слоями.

Довольно хорошо исследованы кремнезёмы с привитыми аминопропильными группами, так как они широко применяются в качестве активных наполнителей полимеров в сорбции и хроматографии, а также как удобные полупродукты для дальнейшего модифицирования. В работе [67] показано, что модифицирование γ -аминопропилтриэтоксисилоном сопровождается некоторым снижением (обычно в пределах 20 %) величин удельной поверхности образцов в сравнении с исходными носителями, судя по изотермам адсорбции азота при -196°C . Метод ртутной порометрии вообще дает практически одинаковые результаты по общему объему пор и распределению пор по размерам для широкопористого исходного и аминированного кремнезёмов. При сопоставлении относительного удерживания ненасыщенных и ароматических углеводородов оказалось, что оно мало зависит от свойств исходного носителя и количества привитых аминопропильных групп, но если молекулы сорбата способны к достаточно сильным специфическим взаимодействиям, то относительное удерживание значительно снижается с ростом концентрации привитых групп. Так, удерживание пиридина на образце с полимерным привитым слоем, содержащим более 4 привитых групп/нм², снижалось примерно в 80 раз, а простых эфиров — более, чем в 50 раз по сравнению с исходным кремнезёмом, так как энергия водородной связи этих соединений с аминогруппами слабее, чем с силанольными. Кроме этого, некоторое влияние оказывают «арочные» структуры привитого слоя, образующиеся за счет возникновения водородных связей между аминогруппами и силанолами поверхности, что снижает вероятность их взаимодействия с молекулами сорбатов [102]. На ИК-спектрах образцов с полимерным привитым слоем аминогрупп присутствие силанольных групп едва заметно (плечо при 3750 см⁻¹). Эти же закономерности подтверждены при сопоставлении I , ΔG^{sp} , $\ln V_{ai}$ (I — индекс удерживания, ΔG^{sp} — вклад специфического взаимодействия в стандартную энергию Гиббса, $\ln V_{ai}$ — вклад группы i в удерживание). Однако при покрытии, близком к монослойному, свободные силанольные группы активно

участвуют в адсорбционном процессе, так как они присутствуют на поверхности аминокремнеземов в заметном количестве. Их участие проявляется в высоких значениях относительного удерживания и теплоты сорбции кислород- и азотсодержащих содинений, что согласуется с ИК-спектроскопическими исследованиями аминокремнезема [103].

Симметричность хроматографических пиков на однородных кремнеземах с полимерным покрытием аминокруппами дает возможность применять эти сорбенты для исследования термодинамических характеристик сорбции и закономерностей удерживания ряда полярных соединений (простых и сложных эфиров, производных бензола, хлор-, серу- и азотсодержащих соединений) [104]. При исследовании сорбционного поведения пиридина и изомерных диметилпиридинов на аминокремнеземе, содержащем 5,3 NH_2 -групп/нм² видно, что введение метильных групп в молекулу пиридина сопровождается повышением величин объемов удерживания и теплот сорбции. Это согласуется с ростом дипольного момента молекул, а не с основностью этих соединений. Снижение величин адсорбции 2,6-диметилпиридина по сравнению с 3,5-изомером, несмотря на близость дипольных моментов, объясняется экранированием гетероатома α -метильными группами. Зависимости абсолютных величин энергии Гиббса от теплоты или энергии сорбции напоминают «компенсационный» («изокинетический») эффект, когда зависимость теплоты сорбции q от энтропии сорбции, $T\Delta S^0$, близка к линейной (и энергии Гиббса от q или $-T\Delta S^0$) [105]. Очевидно, на аминокремнеземе определяющее влияние на величины V_a оказывает энтропийный фактор: $q < |T\Delta S^0|$. Теплоты и энтропии сорбции этих соединений на аминокремнеземе, содержащем 7,3 аминокрупп/нм², отличаются от наблюдаемых на образце с 5,4 аминокруппами/нм² менее, чем на 10 %. Для аминокремантанов различия в удерживании определяются только энтропийным фактором, так как теплоты практически одинаковы.

Низкий адсорбционный потенциал аминокремнеземов по сравнению с Хромосорбом 103 дает возможность проводить разделения не только алифатических аминов, но и высококипящих соединений, например, лекарственных препаратов адамантанового ряда — 1-аминоадамантана и 1-амино(1-адамантил)этана.

Аминокремнезем использован как предшественник для получения сорбентов с привитыми производными N-2(3)-гуанидиноалкантиолов (ГЭТ-кремнеземы) [106], используемых как комплексообразователи, радиозащитные препараты (из-за их высокой биологической активности) и ингибиторы синтеза оксида азота (II), а также для иммобилизации ферментов [67] и как основа для приготовления металлокомплексных и биокатализаторов. ГЭТ-группы способствуют значительному увеличению и энергии дисперсионных сил, и специфичности модифицированной поверхности, а наличие кислой тиольной группы приводит к росту селективности в отношении органических оснований [107]. Например, селективность к изомерам 3,5- и 2,6-диметилпиридина повышается в 1,5 раза, а теплота сорбции пиридина увеличивается на 25 кДж/моль при переходе от аминокремнезема к ГЭТ-кремнезему.

При исследовании кремнеземов с привитыми бромпропильными группами обнаружено [108], что и модифицирование поверхности, и увеличение количества привитых групп (от 2,0 до 4,5 Br-групп/нм²) и дополнительная силианизация — все процессы приводят к снижению роли специфических взаимодействий в сорбции. Как и в случае аминокремнеземов, создание полимерного бромпропильного покрытия при модифицировании γ -бромпропилтрихлорсиланом позволяет получить сорбенты с однородной поверхностью. Но в отличие от аминокремнеземов с полимерным покрытием, на бромкремнеземах образование полимерного слоя

проявляется в заметном повышении объемов удерживания V_a и q n -алканов, а также в уменьшении энтропии сорбции. Различие в энергии дисперсионных взаимодействий связано, вероятно, с тем, что при близких размерах поляризуемость атома брома почти в два раза выше, чем аминогруппы ($3,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,8 \cdot 10^{-3}$ нм³ соответственно). Увеличение полярности поверхности при переходе от аминокремнеземов к бромкремнеземам согласуется с ростом дипольных моментов привитых соединений — $\mu(1\text{-аминопропана}) = 1,3$ Д, а $\mu(1\text{-бромпропана}) = 1,9$ Д. Кроме того, бромпропильные группы обладают достаточно сильными электрофильными свойствами, а аминогруппы — нуклеофильными, что сказывается на величинах сорбции молекул, обладающих донорной способностью (например, простые и сложные эфиры). Другие методы оценки полярности модифицированных сорбентов с помощью сравнения относительного удерживания или индексов Ковача приводят к аналогичным выводам.

Общими чертами [67] в сорбционных свойствах функционализированных кремнеземов является то, что при образовании полимерного покрытия, эквивалентного 3–5-ти мономерным слоям, энтропийный фактор оказывает существенное, а иногда и основное влияние на закономерности удерживания анализируемых соединений. Кроме того, величины V_a и q n -алканов для функционализированных кремнеземов обычно выше, чем для исходного носителя с монослойным покрытием, что говорит о проникновении молекул сорбата в модифицирующий слой привитых соединений, а не только об адсорбции на его внешней поверхности.

Другой класс ХМК — гидрофобизованные кремнеземы, содержащие привитые алкильные, фенильные и полифторалкильные группы и полиметилсилоксановые слои. Газохроматографические и адсорбционные измерения для n -алканов и ароматических углеводородов дают согласующиеся результаты при измерении теплот сорбции на кремнеземах с привитыми фенильными группами. Таким образом показано, что газовая хроматография не только применима для измерения термодинамических величин на ХМК, но и является более чувствительным методом измерения остаточной неоднородности поверхности ХМК, чем методы ИКС или адсорбции в статических условиях. Предложенный и примененный в работе [67] метод определения индексов удерживания по скорректированным вкладам позволяет проводить более точное сравнение неподвижных фаз в газовой хроматографии и избежать выбора стандартного состояния, что сказывается на численных значениях объема удерживания. Метод расчета вкладов отдельных групп и фрагментов молекул в теплоты сорбции и энергии Гиббса — простой и удобный подход к количественной оценке традиционных и новых материалов и сравнения между собой различных неподвижных фаз.

Установлено, что применение производных морфолина для получения алкилкремнеземов позволяет создать более плотные, однородные и неполярные модифицирующие слои, чем с применением хлорсиланов, наиболее широко используемых для модифицирования кремнеземов. Для оценки остаточной неоднородности поверхности ХМК целесообразно использовать кислородсодержащие соединения, например, диэтиловый эфир, а не бензол.

Исследование связи термодинамических характеристик сорбции методом газовой хроматографии при квази-бесконечном разбавлении (желательно в сочетании с другими физико-химическими методами, со структурой сорбируемых молекул и химической природой поверхности) необходимо для установления механизма сорбции и для решения практических задач, то есть для получения сорбентов с заданными адсорбционными, лиофобными и адгезионными свойствами.

На примере кремнезёмов с фторалкильным модифицирующим покрытием показано, что методы расчета $\ln V_{ai}$ и ΔG^{sp} не являются взаимозаменяемыми, хотя и дают согласующиеся оценки свойств ХМК. По $\ln V_{ai}$ нельзя разделить вклады специфических и неспецифических взаимодействий в удерживание, а по вкладам специфических взаимодействий в ΔG^{sp} — обычно можно. В то же время величины индексов удерживания не всегда позволяют сделать правильные выводы о роли специфических взаимодействий, поскольку на полифторалкилкремнеземе вклады CH_2 -групп в сорбцию (по сравнению с мономерным модифицирующим слоем) падают наиболее сильно, а специфические взаимодействия могут и возрастать.

Таким образом, не только изменение химической природы привитого слоя, но и его структуры позволяет в широких пределах варьировать селективность сорбентов с привитыми на их поверхность органическими соединениями и расширить область применения сорбентов для решения практических задач. По хроматографическим свойствам содержащие 3–5 привитых слоев алкильные, фенильные, бромпропильные и полифторалкилкремнезёмы ближе к неподвижным жидким фазам, чем к плоским поверхностям (Карбопаку или графитированной термической саже).

8.2.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Достигнутые в последнее тридцатилетие выдающиеся успехи жидкостной хроматографии обусловлены, с одной стороны, усовершенствованием аппаратуры, с другой — применением специальных сорбентов. Современная высокоэффективная жидкостная хроматография выдвигает следующие требования к сорбентам:

1. прочность частиц — устойчивость к высоким давлениям, поскольку заполнение колонок сорбентом осуществляется при давлениях до 60–80 МПа;
2. ненабухаемость в различных растворителях (в качестве элюентов в ВЭЖХ используют разнообразные органические растворители и их смеси);
3. стабильность свойств сорбентов — несмываемость стационарной фазы при использовании различных элюентов в широком интервале pH;
4. малое сопротивление массообмену, так как только в этом случае может быть достигнута высокая эффективность колонки;
5. разнообразие свойств поверхности при ее высокой однородности;
6. малый размер частиц (2–20 мкм) с узким распределением ($\pm 20\%$);
7. наличие оптимальной для каждой конкретной задачи геометрической структуры сорбента (радиус и объем пор, удельная поверхность).

Почти всем перечисленным выше достаточно жестким требованиям (за исключением стабильности в щелочной области) в наибольшей степени отвечают кремнезёмы, химически модифицированные органическими соединениями. Действительно, как показано в предыдущих главах, кремнезёмные носители обладают необходимой прочностью; их структуру можно менять в широких пределах; получение узких фракций кремнезёмов не является сложной задачей. В то же время существуют разнообразные методы химического модифицирования их поверхности, позволяющие вводить в состав поверхностного слоя практически любые классы химических веществ.

Кремнезёмные сорбенты с привитыми алкильными группами. Ведущее место среди сорбентов для ВЭЖХ занимают кремнезёмы с привитыми к их поверхности

алкильными группами, содержащими 1–22 метиленовых звена в углеводородной цепи. Более половины выпускаемых за рубежом сорбентов — кремнеземы, модифицированные октадецильными группами (так называемые ODS-сорбенты). Применяют также сорбенты, модифицированные фенилсиланами.

Изменяя длину метиленовой цепи привитого углеводорода, можно оптимизировать разделение различных классов отличающихся по полярности органических и природных соединений. В ~ 65 % разработанных в ВЭЖХ методах используются именно такие сорбенты [109]. Это связано не столько с набором сорбентов, отличающихся длиной привитой алкильной цепи, сколько с возможностями управления селективностью разделения путем изменения состава подвижной фазы. Последнее обстоятельство определяет относительно небольшой набор сорбентов с привитыми фазами для ВЭЖХ по сравнению с газовой хроматографией, для которой выпускаются сотни неподвижных жидких фаз.

Основным хроматографическим методом, в котором используют кремнеземы с привитыми углеводородными группами, является метод так называемой обращенно-фазовой хроматографии, когда в качестве элюента применяют полярный растворитель — чаще всего водно-спиртовые смеси. Удерживание в этом случае определяется преимущественно неспецифическим взаимодействием «вещество — адсорбент» и специфическим взаимодействием «вещество — элюент». Казалось бы, при одинаковом составе подвижной фазы закономерности удерживания различных веществ будут зависеть только от длины привитой алкильной цепи. Однако на практике даже при одинаковых количествах привитого органического вещества различия в свойствах, например ODS-сорбентов, весьма значительны. Поэтому неудивительно, что кремнеземы с привитыми октадецильными группами выпускаются целым рядом зарубежных фирм, а их ассортимент достигает нескольких десятков. Чем же отличаются эти сорбенты? От чего могут зависеть хроматографические свойства ODS-сорбентов и в первую очередь селективность разделения на них?

Рассмотрим прежде всего такие макроскопические характеристики сорбентов, как размер и форма частиц. Форма частиц может быть сферической (торговые названия Ультрасфер, Ультрапак, Нуклеосил, Сферисорб, Зорбакс и др.) и нерегулярной (Ультрасил, Микросорб, Полигосил, Партисил и др.). Однако форма частиц определяет проницаемость колонок (давление на входе в колонки, содержащие сферические частицы, при прочих равных условиях значительно ниже). По эффективности колонки с сорбентом нерегулярной формы практически не уступают колонкам со сферическими сорбентами. Размер частиц также не должен влиять на селективность разделения близких по размеру молекул. С уменьшением размера частиц уменьшается лишь путь диффузии молекул пробы внутри частицы, что приводит к повышению эффективности разделения, увеличивается сопротивление колонки и сильно расширяется область оптимальных скоростей подвижной фазы.

Таким образом, основное свойство сорбента — селективность разделения — может зависеть лишь от состояния привитого слоя и структуры носителя.

ODS-Сорбенты получают модифицированием кремнезёмов моно-, ди- или трифункциональными октадецилсиланами или монофункциональными октадецилдиметилморфолин- или октадецилдиметиламинсиланами. Иногда в качестве модификаторов используют алкоксисиланы, которые, независимо от функциональности, не обеспечивают плотнейшее покрытие поверхности кремнезема и, следовательно, адсорбционные характеристики таких сорбентов заведомо

будут отличаться от кремнезёмов, модифицированных октадецилхлорсиланами, обеспечивающими более высокие поверхностные концентрации привитых групп.

Отличия в характеристиках ODS-сорбентов вызваны также тем, что в ряде случаев для изменения полярности фазы модифицирование поверхности проводят неполностью — иногда фирмы специально указывают, что покрытие составляет 50, 70 или 100 %. Здесь следует иметь в виду, что сорбенты с неполным покрытием воспроизводимо получить нельзя, а понятие 100 % покрытия лишено физического смысла, поскольку даже в случае плотнейшего расположения триметилсилильных групп получается покрытие 70 % исходной поверхности [110], что, впрочем, позволяет экранировать всю поверхность носителя.

ODS-Сорбенты с плотнейшим покрытием алкильными группами могут отличаться количеством якорных групп в примененных модификаторах и наличием дополнительного силанизирования. Следует подчеркнуть, что правильное проведение модифицирования с модификатором любой функциональности приводит к мономерному покрытию. Однако лишь в случае диметилалкилхлорсилана может быть в одну стадию достигнуто эффективное экранирование оставшихся непрореагировавшими силанольных групп. При использовании ди- и трихлоралкилсиланов дополнительное силанизирование триметилхлорсиланом или гексаметилдисилазаном обязательно.

В работе [111] описаны способы, при помощи которых кремнезёмные сорбенты могут быть стабилизированы для рутинного использования при высоких pH ($\text{pH} = 9 \div 11$). Превосходная стабильность колонок при высоких pH получена путем использования плотно привитых длинных алкильных цепей, дополнительно силанизированных (эндкепированных) и заполненных из определенных органических буферных растворов. Время жизни колонок может быть значительно увеличено при использовании форколонки с необработанным кремнезёмом, когда подвижная фаза, поступающая в колонку, частично насыщается. Наивысшая стабильность получена на новой плотно привитой, дважды эндкепированной, бидентатной- C_{18} силановой стационарной фазе. Насадки колонок из таких сорбентов стабильны при $\text{pH} = 11$, а высокая эффективность колонок и превосходная форма пиков характерны для них так же, как для колонок с привитыми моnofункциональными силанами на основе кремнезёма.

Немного отступив от мономерного покрытия, скажем, что сравнительно недавно разработана методика прививки горизонтально заподимеризованных слоев смешанных модификаторов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ [112] на поверхность частиц силикагеля с диаметром пор 40 и 50 нм, что позволило скомбинировать хорошую гидролитическую стабильность самособирающихся монослоев с селективностью и воспроизводимостью мономерных стационарных фаз. ЯМР- ^{13}C и микроанализ были использованы для подтверждения того, что получается покрытие, заподимеризованное горизонтально. Как показано по величинам хроматографического удерживания, поведение ряда тест-соединений очень сходно с их поведением на обычных мономерных C_{18} -фазах, а повторный синтез новой фазы дает воспроизводимые времена удерживания для бенз(а)пирена и анилина. Гидролитическая стабильность сильно увеличивается по сравнению с мономерной C_{18} -фазой: горизонтально заподимеризованная фаза стабильна в растворе с $\text{pH} = 1,8$ по меньшей мере при пропускании объема раствора до 2400 объемов колонки, а при $\text{pH} = 10,0$ — стабильна по крайней мере до 900 объемов колонки. Как показано в работе [113], горизонтально заподимеризованная смешанная трихлорпропил-трихлороктадецилсилильная привитая фаза действительно может

быть приготовлена воспроизводимо и обладает очень высокой плотностью прививки ($> 7,5$ мкмоль/м², т. е. $> 4,5$ групп/нм²). Она проявляет значительно более высокую устойчивость не только к кислотам, но и к щелочам и хроматографически селективна по отношению к полициклическим ароматическим углеводородам. Исследование удерживания в рамках приближения линейности энергии растворения, а также величины, полученные при измерении мертвого объема и удерживания метанола показывают, что на горизонтально заполимеризованной фазе сорбируется меньше подвижной фазы, чем на обычных фазах. Силанофильные взаимодействия аминов на кремнеземе с горизонтально заполимеризованной фазой несомненно слабее по сравнению с обычным монослойным покрытием. Кроме того, в работе подтверждается «распределительный механизм» удерживания на привитых фазах в ОФЖХ.

В обращенно-фазовой хроматографии на удерживание ионизируемых анализируемых соединений влияют также ионные свойства сорбентов, обусловленные силанольными группами. В работе [114] измерены ионообменные свойства как привитых обращенных фаз, так и находящегося под ними кремнезема. Тест-веществом в этой части являлся тозилат бретилия (*n*-толуолсульфонат *o*-бромбензил-*N*-этилдиметиламмония). Полученные сведения использованы затем для полного и количественного описания удерживания ионизируемых соединений как функции величины рН и состава подвижной фазы. Определено удерживание широкого набора кислот, оснований и полифункциональных анализируемых соединений в водных элюентах с содержанием ацетонитрила до 80 % и в диапазоне рН от 2 до 11.

Вернемся, однако, к рассмотрению сорбентов, содержащих мономерный привитый слой алкилсиланов. Эффективно проведенная дополнительная силанизация после модифицирования дихлор- или трихлоралкилсиланами приводит к получению сорбентов с практически неспецифической поверхностью, аналогичной поверхности графитированной термической сажи [115].

Сопоставление свойств сорбентов, полученных обработкой одной партии достаточно широкопористого кремнезема диметилдоктадецилхлорсиланом, а также ди- и трихлоралкилсиланами с дополнительной силанизацией гексаметилдисилазаном, показывает, что их хроматографические характеристики в обращенно-фазовой хроматографии очень близки [116], в то время как отсутствие дополнительной обработки в случае трихлоралкилсилана приводит к резкому изменению селективности. Так, селективность к паре анилин — бензол при использовании в качестве элюента смеси вода — метанол (9:1) на монофункциональном и дополнительно силанизированном сорбентах составляет 0,4–0,5, тогда как на несиланизированном достигает 3,3 [116]. Это указывает на решающий вклад в удерживание взаимодействий молекул пробы с неэкранированными силанольными группами носителя. Особенно заметен этот вклад для полярных веществ пробы при содержании воды в элюенте 10–50 %. При содержании воды более 50 % взаимодействие между привитыми алкильными группами сильнее, чем с подвижной фазой, и привитый слой практически не смачивается. Это приводит к лучшему экранированию силанольных групп. При содержании воды менее 10 % силанольные группы не диссоциируют, что также уменьшает их вклад в удерживание [116].

Неполярные вещества менее чувствительны к наличию доступных силанольных групп. Так, селективность к паре толуол — бензол сохраняется практически постоянной на всех перечисленных выше сорбентах, включая несиланизированный образец.

В работе [110] установлено, что дополнительная силанизация после модифицирования монохлорсиланами не изменяет содержания углерода в сорбентах и не влияет на их хроматографические свойства. Следует, однако, отметить, что автор использовал кремнезем со средним диаметром пор 16 нм, что обеспечивает покрытия, близкие к теоретически возможным. В случае же обычно применяемых носителей со средним диаметром пор 10 нм значительная часть поверхности, сосредоточенная в порах, меньших среднего значения, покрыта недостаточно плотным слоем для проникновения малых силанизирующих молекул и некоторых веществ пробы к поверхности кремнеземной подложки. Отсюда ясно, что диметилотдадецилсилильное покрытие не всегда обеспечивает экранирование силанольных групп носителя. Возможно, именно этим объясняется необходимость дополнительной силанизации некоторых сорбентов после обработки $C_{18}H_{37}SiMe_2Cl$. Такая обработка практически не изменяет содержание углерода, но влияет на хроматографические свойства [116, 117]. Особенно заметным это становится при анализе характеристик промышленных образцов обращенно-фазовых сорбентов. В табл. 8.2 представлены данные хроматографических испытаний нескольких промышленных сорбентов с указанием содержания углерода [118].

Таблица 8.2

Характеристики промышленных ODS-сорбентов [118]

Сорбент	%C	Бензол (1) — Толуол (2)*			Кофеин (3) — Теофиллин (4)**		
		k_1	k_2	$\alpha_{2/1}$	k_3	k_4	$\alpha_{3/4}$
Сферисорб	7	1,2	2,0	1,67	2,71	2,10	1,29
Гиперсил	9	1,3	2,3	1,77	0,68	0,45	1,51
Полигосил	11	1,0	1,7	1,7	1,36	0,30	4,53
Ультрасфер	12	1,5	2,7	1,8	0,87	0,53	1,64
Нуклеосил	15	2,7	4,8	1,78	1,62	1,00	1,62
Зорбакс	15	2,8	4,9	1,75	8,38	2,19	3,82
Росил	18	2,8	5,2	1,86	1,39	0,83	1,67
Лихросорб	22	2,0	3,6	1,8	1,14	0,59	1,93

* Элюент: метанол — вода (70:30); k — фактор удерживания; α — относительное удерживание.

** Элюент: метанол — вода (40:60).

Из табл. 8.2 видно, что относительное удерживание на сорбентах, содержащих от 7 до 22 % углерода к паре бензол — толуол, практически одинаково, в то время как разделение таких полярных веществ, как кофеин и теофиллин, существенно зависит от типа сорбента. Наличие в составе алкалоидов основных атомов азота определяет их чувствительность к поверхностным силанольным группам, увеличивая удерживание. Наибольшее удерживание наблюдается на Зорбаксе, который получен модифицированием диметилотдадецилмонохлорсиланом. Причем это не может быть объяснено высоким содержанием привитого органического вещества на единицу объема колонки, а указывает на значительное количество доступных силанольных групп. И, по-видимому, это связано не столько с геометрическими характеристиками носителя, сколько с неполным модифицированием поверхности.

Пористая структура сорбента и полимерный характер привитого слоя сказываются на характеристиках Лихросорба, содержащего наибольшее количество органического вещества. Факторы удерживания бензола и толуола указывают, что не весь привитый слой участвует в процессе разделения.

Вопросу о геометрии ХМК посвящена работа [119], где исследовано влияние длины алкильной цепи на объем пор сорбента и свободный объем ВЭЖХ-колонок. По мнению авторов, алкильные цепи, привитые к поверхности кремнезема, плотно упакованы. Уменьшение объема пор коррелирует с увеличением длины цепи алкильного модификатора. Эффективный молярный объем привитых цепей, как было найдено, близок к молярному объему соответствующих жидких алканов. Авторами не обнаружено заметного проникновения молекул ацетонитрила, метанола или тетрагидрофурана между привитыми цепями при любом составе водно-органического элюента.

Выяснению вопроса о том, по какому механизму происходит удерживание в обращенно-фазовой хроматографии — по механизму распределения или адсорбции, посвящена работа [120]. Объединенная модель в рамках сольвофобной теории использована для трактовки экспериментальных данных с неполярными и слабополярными веществами в обращенно-фазовой хроматографии (ОФХ). Этот подход проливает свет на энергетическое подобие между процессами, зависящими от эффекта гидрофобности. Среди нескольких моделей стационарных фаз, предложенных в литературе для физического представления алкильных фаз, привитых на кремнезем, приемлемой является модель изолированных сольватированных углеводородных цепей для удерживания в ОФЖХ, так как она наиболее близко отражает конфигурацию стационарной фазы и априорно не базируется на механизме распределения или адсорбции, как некоторые другие модели удерживания в ОФЖХ. Используя фундаментальные рамки сольвофобной теории, авторы оценили изменение свободной энергии на единицу площади неполярной поверхности для распределения между слоями октанол — вода и гексадекан — вода, удерживание в ОФЖХ, а также адсорбцию на активированном угле из разбавленного водного раствора при 25 °С, и данные оценки хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными. Из полученных результатов следует, что эти на первый взгляд несопоставимые процессы подчиняются одному и тому же физико-химическому принципу. Данная работа показывает, что сольвофобная теория описывает энергетику процессов, включающих гидрофобные взаимодействия, и подчеркивает трудности в выявлении отличий между механизмами распределения. Из этой работы следует, что адсорбция неполярных соединений в ОФЖХ не очевидна из термодинамического анализа.

В настоящее время все больше исследователей сходятся на том, что в ОФЖХ на сорбентах с алкильными лигандами имеет место не чисто адсорбционный, а распределительный механизм удерживания. Некоторые работы Г. Гиошона и сотр. [121, 122] посвящены рассмотрению параметров, характеризующих механизмы удерживания и массопереноса в ОФЖХ для ряда соединений на силикагеле, модифицированном алкильными лигандами различной длины и плотности прививки. Константа адсорбционного равновесия, абсолютное значение теплоты адсорбции и энергия активации диффузии по поверхности увеличиваются, тогда как коэффициент диффузии по поверхности уменьшается с увеличением длины алкильной цепи и плотности прививки C₁₈-лиганда. Одновременно усиливаются ограничения в подвижности для следующих адсорбирующихся молекул. Существует критический уровень содержания углерода, выше которого эти перечисленные параметры далее

не изменяются при увеличении плотности прививки алкильных лигандов. Вероятно, этот уровень зависит от размера алкильных лигандов и формы молекулы. Даже при высокой плотности C_{18} -лигандов есть ограничения в площади контакта молекулы пробы и алкильного лиганда. Удерживание на исследованных стационарных фазах объясняется тем, что молекулы пробы проникают в слой алкильных лигандов, то есть происходит распределение между подвижной и неподвижной фазами. Для диффузии по поверхности, как и в случае газовой подвижной фазы, наблюдается энтальпийно-энтропийная компенсация, механизмом которой, вероятно, одинаков для изученных в этой работе стационарных фаз, независимо от длины и плотности прививки лигандов.

Воспроизводимости свойств промышленных сорбентов уделяется достаточно большое внимание. Например, в работах [123–125] исследована точность хроматографических данных и определены те свойства хроматографической колонки, которые влияют на эту точность. Хроматографические данные были получены в пяти наборах экспериментальных условий для 30 нейтральных, кислых и основных тестовых соединений на колонках, заполненных Kromasil C_{18} (сорбент на основе кремнезема с привитой мономерной обращенной фазой), Luna C_{18} (2) и Vydac 218TP C_{18} (широкопористым кремнеземным сорбентом с привитой полимерной стационарной фазой). По пять колонок, заполненных образцами из одной партии сорбентов, были использованы для измерения воспроизводимости от колонки к колонке, а по шесть колонок, заполненных сорбентами из шести разных партий, — для измерения воспроизводимости от партии к партии. Эти данные были получены для пяти разных наборов хроматографических условий, для группы из 30 нейтральных, кислых и основных соединений.

Как видно, для выяснения воспроизводимости проводится достаточно кропотливое определение данных, характеризующих время удерживания, фактор удерживания, фактор разделения, эффективность колонки и асимметрию пиков для различных соединений пробы. Необходимо также учитывать факторы, описывающие взаимодействия поверхности ХМК с отдельными соединениями пробы, такие как селективность гидрофобных взаимодействий, стерическая селективность и факторы разделения основных соединений при различных значениях pH. Изучаемыми параметрами обычно являются время удерживания, факторы удерживания и разделения, гидрофобность и стерическая селективность, эффективность колонки и фактор асимметричности.

Таким образом, приведенный выше краткий анализ характеристик ODS-сорбентов показывает, что их свойства могут зависеть от большого числа различных параметров и способа приготовления. Лишь при наличии достаточно полной информации о приготовлении того или иного сорбента можно попытаться предсказать его свойства.

Эта информация должна включать следующие характеристики: 1) форму и средний размер частиц с указанием распределения частиц по размерам; 2) удельную поверхность, средний объем пор и распределение пор по размерам для исходного носителя, форму пор; 3) природу модификатора с указанием процента привитого углерода до и после проведения дополнительной силанизации и поверхностной концентрации привитых групп. Однако перечисленные характеристики все же в большинстве случаев не дадут информации о доступности поверхностных силанольных групп. Недостаточным является и широко применяемый тест с метиловым красным. Гораздо более реальные результаты получены при измерении адсорбции из водных растворов красителей родамина С и 6Ж, но на аминопилкремнеземе

эти красители не адсорбируются из-за электростатического отталкивания [126]. Однако из-за гидрофобности пирогенного кремнезема (аэросила и полученных из него силихромов) не удастся правильно определить его удельную поверхность (адсорбция красителя родамин С на 1 м^2 аэросила и силихромов больше, чем на силикагелях, и увеличивается с уменьшением диаметра пор), тогда как результаты для силикагелей согласуются с результатами, полученными при титровании гидроксидом натрия. Во многих случаях адсорбция красителей позволяет делать качественные и количественные оценки полноты химического модифицирования поверхности кремнезема и алюмосиликатов и стабильности модифицирующего покрытия. Вероятно, получение информации о доступности силанольных групп на поверхности может быть осуществлено хроматографическим анализом тестовой смеси соединений, содержащей специально подобранные вещества, различные по полярности и кислотно-основным свойствам. В работе [127] предложено использовать макромолекулярные пробы для оценки удерживания на ВЭЖХ-колонках. Этот метод опробован на ряде различных торговых кремнеземных C_{18} -сорбентов, на C_{18} -пористом стекле и полистирол/дивинилбензольном сорбенте. Основное внимание уделено оценке полярных, в основном силанфильных взаимодействий. Сравниваются объемы удерживания ряда полистиролов (ПС) и полиметилметакрилатов (ПММА) с узким молекулярно-массовым распределением в элюенте толуоле. Толуол выбран потому, что он слабо взаимодействует с поверхностью кремнезема и усиливает адсорбцию ПММА на силанолах, а ПС из толуола не адсорбируются. Одновременно с этим толуол является термодинамически хорошим растворителем для обоих полимеров, так что избыточное распределение в пользу стационарной фазы маловероятно. Отличия в удерживании ПС и ПММА указывают на наличие большого количества свободных силанольных групп на поверхности некоторых обращенных фаз. Эти силанолы доступны даже для больших молекул ПММА. Диаметры пор и объем пор сорбентов можно полуколичественно оценить из данных по элюированию ПС в толуоле в ходе исследований по тестам на удерживание.

Обычно производители сорбентов указывают лишь форму, размер частиц и содержание углерода, что не совсем корректно отражает свойства сорбента. Характеристики пористой структуры приводятся редко и лишь для марки кремнезема, а не для конкретной партии. В то же время разброс величин, характеризующих пористую структуру, в отдельных партиях может достигать 60 % [110].

В связи с изложенным возникает вопрос, могут ли быть получены одинаковые или близкие по хроматографическим характеристикам обращенно-фазовые сорбенты на различных марках кремнезема. Представляется, что при монослойном покрытии поверхности близкими характеристиками могут обладать только сорбенты с одинаковой концентрацией алкильных групп на единицу поверхности. Это может быть достигнуто лишь при применении достаточно широкопористых кремнезема с минимальным диаметром пор 11 нм [128]. В настоящее время такие носители применяют в синтезе сорбентов, предназначенных для разделения белков и других крупных молекул. Наличие в кремнеземе более мелких пор неизбежно должно привести к некоторому снижению поверхностного покрытия, а, значит, и к изменению сорбционных характеристик сорбентов. Кроме того, модифицирование октадецилсиланами заметно снижает диаметры пор (для поры диаметром 8 нм — примерно в два раза). Для относительно крупных молекул взаимодействие в таких порах может заметно отличаться от взаимодействий на поверхности, близкой к плоской.

Понятно, что различные марки кремнезёмов и даже разные партии одной марки будут отличаться по удельной поверхности, а, значит, и по содержанию углерода. Однако при достаточно широких порах это не должно влиять на селективность разделения, а коэффициенты извлечения должны быть пропорциональны содержанию углерода. Необходимым условием является также возможно более полное экранирование силанольных групп, которое может быть достигнуто модифицированием как монохлорсиланами, так и трихлорсиланами с последующей эффективной дополнительной силанизацией. Причем в этом случае для многих классов соединений длина привитой цепи (более 14 атомов углерода) не должна существенно менять характеристики разделения.

Остается открытым вопрос — для всех ли классов соединений плотнейшее покрытие силанами обеспечивает полное экранирование силанольных групп? Это прежде всего относится к соединениям, имеющим основные или кислотные группы малых размеров.

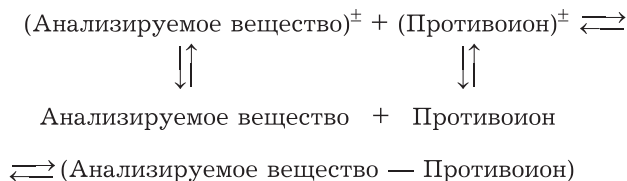
Иные пути создания обращенно-фазовых сорбентов, близких к «идеальному» на основе кремнезёмов, пока недостаточно разработаны. Получение обращенно-фазовых сорбентов, исходя из литий- или магнийорганических соединений, осложняется тем, что сорбенты необходимо отмывать от малорастворимых неорганических соединений, и применение этих модификаторов требует гораздо больших предосторожностей при работе. (Следует отметить, что существуют и другие пути получения обращенно-фазовых сорбентов, не связанные с химическим модифицированием поверхности неорганических материалов — оксидов кремния, циркония и алюминия — например, синтез частиц определенного размера, заранее содержащих заданное количество очень мелких частиц неорганического материала и органических компонентов, молекулярный импринтинг и другие, которые в данном разделе рассматриваться не будут. О новых путях синтеза см. работу [129]).

Понятно, что для крупных молекул гидрофобных веществ обсужденные выше ODS-сорбенты во многих случаях непригодны, что объясняется значительной величиной дисперсионных взаимодействий этих молекул с длинноцепочечными привитыми радикалами. В таких случаях задача решается снижением поверхностного покрытия длинноцепочечными алкильными радикалами с последующим полным экранированием силанольных групп силанизирующими агентами (на таком принципе основано получение сорбента Новапак C₁₈ (фирма «Waters») или уменьшением длины привитой алкильной цепи [130]. Последний подход представляется более перспективным (с точки зрения воспроизводимости). К пористой структуре сорбентов, предназначенных для разделения полимеров, предъявляются иные требования.

Возможности изменения состава подвижной фазы позволяют не только подавить нежелательные эффекты, обусловленные несовершенством обращенно-фазовых сорбентов, но и широко варьировать селективность хроматографического разделения.

Одним из наиболее распространенных методов, в котором в качестве сорбентов применяют кремнезёмы с привитыми алкильными группами, является метод ион-парной хроматографии [131]. Он основан на разделении при помощи специальных добавок диссоциирующих в элюенте веществ, которые не удается разделить в других вариантах жидкостной хроматографии. Чаще всего в качестве элюента используют водно-спиртовые смеси, куда для повышения селективности разделения добавляют диссоциирующие соединения (соли тетрабутиламмония, алкилсульфокислоты, некоторые сульфонаты и т. д.), способствующие образованию ионных пар «растворенное вещество — противоион». Механизм разделения еще не вполне ясен,

но наиболее часто при объяснении удерживания в этом варианте жидкостной хроматографии используют теорию обмена. Принимается, что имеет место равновесие:



Добавленное вещество диссоциирует полностью; необходимый для разделения противоион адсорбируется на привитых группах ХМК, создавая адсорбированный монослой, причем заряженная часть адсорбированных молекул находится на поверхности, обращенной в сторону подвижной фазы. Диссоциированные молекулы анализируемого вещества вступают во взаимодействие с заряженной поверхностью сорбента, образуя ионные пары. Вещества, неспособные к диссоциации, удерживаются в колонке слабее, чем диссоциирующие соединения, образующие ионные пары. Этот метод широко используется в хроматографическом анализе органических кислот и оснований, так как в обычном обращенно-фазовом варианте такие соединения часто невозможно разделить.

Прием варьирования состава элюента используется и при разделении оптических изомеров (хиральный элюент) [132], однако он не находит широкого распространения из-за высокой стоимости хиральных добавок, которые расходуются в заметных количествах.

Другой подход к разделению оптических изомеров на обращенно-фазовых сорбентах состоит в модифицировании самого сорбента. Этот подход основан на практически необратимой сорбции длинноцепочечных алкильных производных хиральных соединений. В этом случае можно успешно разделять рацематы методом лигандообменной хроматографии [133, 134].

Применение в качестве элюентов мицеллярных растворов [135] позволяет еще более расширить круг соединений, способных к разделению в полярных элюентах за счет солюбилизации в мицеллах.

На кремнеземах, модифицированных углеводородами, удается разделять катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также некоторые анионы [136] (подробнее см. разд. 7.2.3).

Отечественным аналогом ODS-сорбентов является сорбент ХМК-16, представляющий собой кремнезем с привитыми гексадецильными группами и дополнительно силанизированный [137, 138]. По хроматографическим характеристикам ХМК-16 не уступает лучшим зарубежным аналогам. Различие в длине цепи в этом случае практически не влияет на селективность разделения. В качестве кремнеземной основы используются промышленные отечественные силикагели КСК-2, КСК-1, КСК-Г, а также ультрачистый сферический силикагель с диаметром пор 11 нм и размером частиц 5–7 мкм, $S_{уд} = 300\text{--}330 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_p = 0,9 \text{ мл/г}$. Разработаны методики синтеза кремнеземов с привитыми метильными, бутильными, октильными, гекса- и октадецильными, фенильными и другими группами [139–141]; все они выпускаются фирмой «БиоХимМак СТ» под названиями Диасорб-130 ($-C_1$, $-C_4T$, $-C_8T$, $-C_{16}T$, $-ФенилT$, $-Амин$, $-ДЕАЕ$, $-ТА$, $-Карбокси$, $-Сульфо$, $-Диол$, $-Нитрил$, $-C_{10}CN$, $-ИДК$) и Диасфер-110 ($-C_4$, $-C_8$, $-C_{16}$, $-C_{18}$, $-Фенил$, $-Нитрил$, $-C_{10}CN$, $-Диол$) [138].

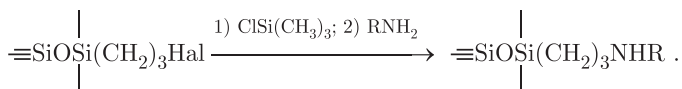
Сорбенты с привитыми функциональными группами. Среди сорбентов с привитыми функциональными органическими соединениями наибольшее распространение получили кремнеземы с привитыми нитрильными, аминными и гликолевыми группами. Выпускаются также сорбенты с нитро-, третичными амино-, спиртовыми, этилендиаминовыми и некоторыми другими, более сложными функциональными группами. Широкое использование перечисленного набора функциональных групп обусловлено, во-первых, стремлением получить поверхность необходимой полярности, способную изменить поверхность немодифицированного кремнезема, во-вторых, доступностью соответствующих кремнийорганических модификаторов, в-третьих, относительно невысокой химической активностью получаемых сорбентов, что существенно при разделении реакционноспособных веществ.

По полярности сорбенты подразделяют [109] на слабополярные [$-\text{NO}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$], среднеполярные ($-\text{CN}$) и сильнополярные [$-\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$]. Следует иметь в виду, что полярность сорбентов в общем не коррелирует с полярностью соответствующих органических соединений. Такое несоответствие объясняется взаимным влиянием привитых групп друг на друга, взаимодействием их с поверхностью и сольватацией поверхности элюентом (см. гл. 6).

Важным требованием к функциональным сорбентам является однородность адсорбционных центров и эффективное экранирование остаточных силанольных групп. Последнее обстоятельство еще более существенно, чем в случае обращенно-фазовых сорбентов, поскольку при использовании неполярных элюентов значительное влияние на удерживание оказывают силанольные группы, способные к сильным взаимодействиям со многими классами разделяемых соединений.

Для достижения высокой однородности адсорбционных центров при синтезе сорбентов целесообразно использовать метод иммобилизации. Перечисленные выше функциональные сорбенты в основном получают именно методом иммобилизации, однако, в отличие от прививки алкильных групп, в большинстве случаев используются трифункциональные алкоксисиланы. Несовместимость хлорсилильных групп с амино- и эпоксигруппами препятствует также проведению дополнительной силанизации. Все это приводит к значительной остаточной поверхностной концентрации доступных силанольных групп. Лишь нитрильные сорбенты синтезируют по схеме получения обращенно-фазовых.

Более эффективного экранирования поверхности исходного носителя можно добиться, синтезируя сорбенты методом поверхностной сборки с проведением на промежуточной стадии дополнительной силанизации:



Но в этом случае сорбент также неоднороден (реакция замещения происходит неполностью) и обычно имеет более низкое содержание целевых функциональных групп. В полярных сорбентах, производящихся за рубежом, связь функциональной группы с поверхностью носителя наиболее часто осуществляется через короткую (2–4 звена) метиленовую цепочку. Около половины наименований — сорбенты с нитрильными группами.

В нашей стране разработан метод получения кремнезёмов, модифицированных цианэтильными группами (ЛИСТ-22). Разработаны также отечественные сорбенты для ВЭЖХ с привитыми группами: $-(\text{CH}_2)_{10}\text{CN}$ [142], $-(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ [143, 144], $-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe}$ [145]. Их общей особенностью является наличие длинной углеводородной ножки, которая обеспечивает более высокую однородность поверхности за счет эффективного экранирования силанольных групп [146, 147]. Это приводит к меньшему влиянию дополнительной силанизации на свойства сорбентов по сравнению с зарубежными аналогами. Колонки для ВЭЖХ, заполненные этими и другими оригинальными сорбентами, а также сорбентами, аналогичными выпускающимся за рубежом, коммерчески доступны в

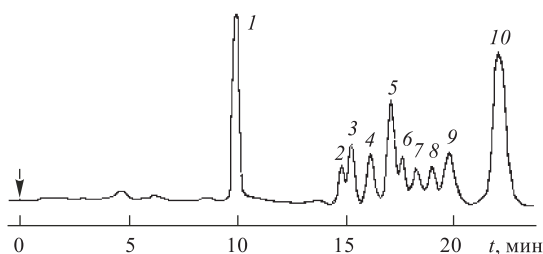


Рис. 8.1. Хроматограмма смеси метилзамещенных фенолов (сорбент силасорб с привитыми группами $-(\text{CH}_2)_{10}\text{CN}$, дополнительно силанизированный триметилхлорсиланом; частицы 7,5 мкм; колонка 25·0,46 см; элюент—гексан: изопропанол 100:1; объемная скорость 1 мл/мин; температура комнатная). 1 — 2,6-ксиленол; 2 — 2,5-ксиленол; 3 — 2,3-ксиленол; 5 — *o*-крезол; 6 — 3,5-ксиленол; 7 — 3,4-ксиленол; 8 — *m*-крезол; 9 — *n*-крезол; 10 — фенол

фирмах «БиоХимМак», «Элсико», «Текстроника» (Москва). На рис. 8.1 представлена хроматограмма смеси изомерных крезолов, ксиленолов и фенола на сорбенте с привитыми к кремнезему цианэтильными группами. Полного разделения этой смеси на сорбентах, где нитрильная группа связана с кремнеземом 2–3 метиленовыми звеньями, в том числе на сорбентах Зорбакс-CN и Сферисорб-CN, достичь не удается. Приведенные результаты указывают на перспективность применения функциональных сорбентов с длинноцепочечной ножкой в ВЭЖХ с неполярными элюентами [148, с. 112].

Функционализированные кремнезёмные сорбенты находят применение и в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ. Однако показано, что неоднократная замена неполярного элюента водным отрицательно сказывается на свойствах сорбентов с короткими спейсерами [149]. Понятно, что применение сорбентов с длинноцепочечными ножками в хроматографии с полярными элюентами может оказаться исключительно продуктивным.

Это прежде всего относится к сорбентам, функциональные группы которых сохраняют свою активность при смене элюента. Так, сорбент с привитыми $-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ -группами эффективен не только в обращенно-фазовом и прямом вариантах хроматографии, но и как слабый катионообменник для разделения ионов металлов. В связи с этим представляет интерес его использование для разделения органических катионов, отличающихся одновременно зарядом и гидрофобностью. Изменяя вклад электростатических и гидрофобных взаимодействий, путем оптимизации состава элюента можно добиться необходимой селективности разделения.

Такой подход ранее успешно применялся при разделении олигонуклеотидов на кремнезёмных аммониевых анионитах с различными заместителями у атома азота (рис. 8.2) [148, с. 84–85].

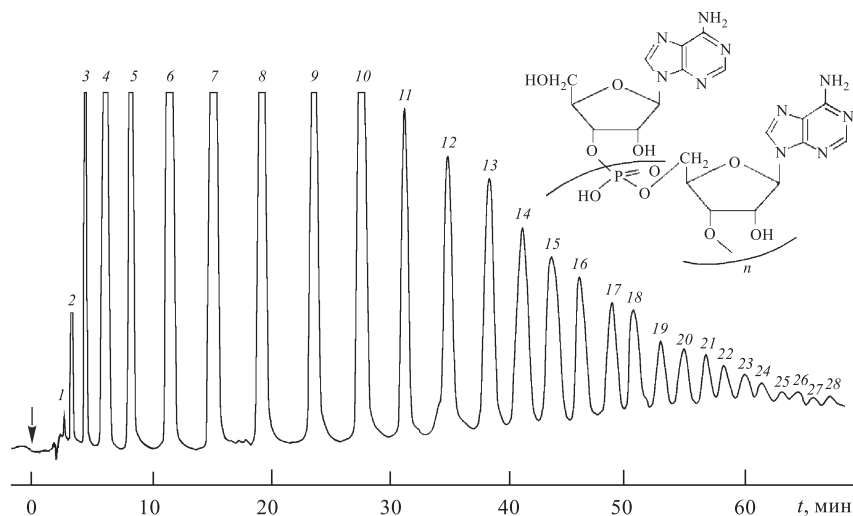


Рис. 8.2. Хроматограмма смеси олигонуклеотидов. Сорбент — КСК-2 с привитыми группами NR_4^+A^- ; частицы 5 мкм; колонка $15 \times 0,46$ см; элюент: а) 50 % MeOH , 0,2 М NH_4OAc ; б) 70 % MeOH , 1,5 М NH_4OAc ($\text{pH} = 7,2$); программа: 0,5 % б в мин; объемная скорость 50 мл/ч; температура 60 °C; давление 7,5 МПа. (Цифрами обозначено число n мононуклеотидных звеньев в олигомере)

Интересно, что не только способные к ионизации группы сохраняют активность в полярных элюентах. Так, последовательность элюирования гексаном с добавкой спирта полициклических ароматических соединений с сорбента с привитыми циан-децильными группами остается такой же, как и в чистом гексане (взаимодействия с нитрильной группой преобладают). В то же время на коммерческих нитрильных сорбентах с короткой алкильной ножкой в элюентах с добавками спирта преобладают гидрофобные взаимодействия веществ пробы с привитыми группами.

Несмотря на то, что кремнеземы с привитыми ионообменными группами могут применяться как в прямом, так и в обращенно-фазовом вариантах хроматографии (см. выше), основное их использование — разделение соединений, способных к ионизации в элюенте.

Промышленность выпускает несколько типов ионитов на минеральной основе. Наиболее важны из них сильнокислотные катиониты, слабокислотные карбоксильные катиониты и четвертичные аммониевые аниониты. Следует учитывать, что кремнеземные ионообменники обладают меньшей емкостью по сравнению с емкостью органополимерных аналогов [109] (0,3–1 и 3–10 ммоль/г соответственно), а также менее устойчивы в щелочной среде.

Более низкую емкость кремнеземных ионообменников нельзя отнести к их недостаткам, так как высокая емкость органополимерных ионитов обусловлена прежде всего их способностью набухать в растворе и относительно узкими порами. Понятно, что для органических молекул (особенно большого размера, например, полимерных) большинство ионообменных групп после набухания сорбента остаются недоступными. Устойчивость же в щелочных средах является важным преимуществом, особенно в случае анионитов, где многие разделения осуществляются

при $\text{pH} > 8-9$. Поэтому часто используются органополимерные иониты, хотя они подвержены набуханию и сжатию при высоких давлениях. В отличие от рассмотренных выше сорбентов, к ионообменникам не предъявляются особенно жесткие требования по однородности поверхности, так как электростатические взаимодействия значительно сильнее ван-дер-ваальсовых. Однако силанольные группы и здесь могут оказывать существенное влияние на характер удерживания, а в ряде случаев приводить и к значительным потерям анализируемых соединений из-за необратимой сорбции (биополимеры).

Эффективные для разделения биополимеров ионообменники могут быть получены путем модифицирования поверхности кремнезема тонким слоем полиэтилена или другими способами.

В нашей стране разработаны методики синтеза всех основных ионообменных сорбентов для ВЭЖХ на основе кремнезема [139, 150]. Как указывалось выше, некоторые из них позволяют варьировать вклад гидрофобных взаимодействий, что оказывается полезным для разделения сложных молекул, в особенности биологического происхождения [148, с. 84].

Предложен и несколько другой подход к синтезу ионообменных сорбентов с регулируемой гидрофобностью. Он заключается в прививке к кремнезему в разных соотношениях алкильных (C_8 или C_{18}) и ионообменных групп [151]. Такие сорбенты, названные «мультифазами», проявляют высокую селективность к разделению нуклеотидов, нуклеозидов и катехоламинов. Можно погрузить ионообменные группы в сам привитый радикал. В работе [152] при использовании величин удерживания, определенных для простых молекул пробы, таких как алкилбензолы и ароматические углеводороды, были оценены основные хроматографические свойства кремнеземных сорбентов с привитыми амидными фазами, содержащими незамещенные или замещенные ароматические кольца. В качестве сорбента сравнения в данной работе был использован октиламидный сорбент, свойства которого были ранее изучены. Также разработаны кремнеземные сорбенты, функционализированные мочевиной [153] путем одностадийного модифицирования поверхности Лихросорба Si100 (5 мкм) серией гомологов этокси-силанов, синтезированных в лаборатории авторов и имеющих общую формулу $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $n = 4, 6$ и 11 . Эти ХМК охарактеризованы элементарным анализом по азоту и углероду, твердотельным ЯМР- ^{29}Si и ^{13}C с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом и по изотермам адсорбции азота при -196°C . Хроматографическая оценка трех функционализированных мочевиной кремнезёмов в ВЭЖХ колонке $150 \times 3,9$ мм была выполнена путем разделения тестовой смеси, состоявшей из урацила, ацетофенона, бензола, толуола и нафталина, а в качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила и воды. Эти новые стационарные фазы с полярными мочевиными группами, погруженными в алкильные цепи, очень перспективны в сравнении с амидными фазами, приготовленными по обычному двухстадийному процессу модифицирования. Одностадийный процесс модифицирования кремнезема предпочтителен для получения хорошо охарактеризованной и гомогенной модифицированной поверхности.

Сам кремнезем также может быть использован как катионообменник. Так, исследовано разделение катионов щелочных металлов и аммония на колонках с различными немодифицированными силикагелями при элюировании 2 мМ азотной кислотой ($\text{pH} = 2,7$) [154, 155] и обнаружено, что колонка с силикагелем (Девелосил 30-5) работала как катионообменная при элюировании кислым элюентом, причем разделение этих катионов было очень хорошим. Поэтому для создания силикагеля,

который работает как катионообменник в ионной хроматографии в сильно кислой области, была исследована основная причина катионообменных характеристик силикагеля Девелосил 30-5. В результате было обнаружено, что основной причиной является присутствие незначительного количества алюминия в силикагеле. Авторы предположили, что модифицирование силикагеля алюминием является весьма полезным для производства катионообменников для ионной хроматографии на силикагелевой основе [156]. Однако разделение одно- и двухвалентных катионов (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+}) на колонке с кремнеземом, адсорбированным алюминием, было не особенно хорошим в условиях ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием и в сильно кислых элюентах. Потом в кислый элюент добавляли разные краун-эфиры (12-краун-4, 15-краун-5 и 15-краун-6) и обнаружили, что 15-краун-5 был наиболее эффективен для улучшения разрешения пиков. Превосходное разделение этих катионов было проведено за 20 мин при элюировании 2 мМ азотной кислотой-15-краун-5. Метод применен для определения основных катионов в природных водах.

В работе [157] предложена методика модифицирования поверхности кремнезема оксидом алюминия с использованием триэтоксисилиана. Методом ИК-спектроскопии показано, что модифицирование происходит только по поверхности кремнезема, а по адсорбции азота видно, что площадь поверхности сорбента уменьшается на 30 % в сравнении с исходным кремнеземом. Полученный сорбент использован для нормально-фазовой ВЭЖХ органических ароматических кислот. Кремнезем, модифицированный оксидом алюминия, удерживает ароматические кислоты слабее, чем кремнезем, что связано с изменением химических свойств сорбента и его удельной площади поверхности. Хорошее разделение и алифатических карбоксикислот, и бензолкарбоксикислот гидрофобной природы в условиях элюирования кислыми элюентами было достигнуто за 25 мин [158].

Вместо алюминия может быть использован цирконий [159], когда силикагель с адсорбированным цирконием применяется в качестве ионообменного сорбента для неорганических анионов и катионов. Цирконий закрепляли по реакции силанольных групп на поверхности силикагеля с бутаоксидом циркония $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ в этаноле (10 мг циркония на 1 г силикагеля). Разделение катионов на колонке $150 \times 4,6$ мм с этим сорбентом было достигнуто за 25 мин при использовании 10 мМ раствора винной кислоты в качестве элюента, но если использовать элюент, состоящий из 10 мМ раствора винной кислоты и 10 мМ 15-краун-5 (1, 4, 7, 10, 13-пентаоксациклопентадекан), то хорошее одновременное разделение и высокочувствительное определение для этих катионов достигается за 10 мин [160]. Предложенный метод ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием применен для определения катионов Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} в пробах природной воды, а для разделения моно-, ди-, три- и тетрабензолкарбоксикислот (пирромелитовой, тримеллитовой, гемимеллитовой, *o*-фталевой, салициловой и бензойной и фенола) — на колонке ($250 \times 4,6$ мм) с цирконированным кремнеземом с элюентом — винной кислотой и с УФ-фотометрическим детектированием (254 нм) [161, 162].

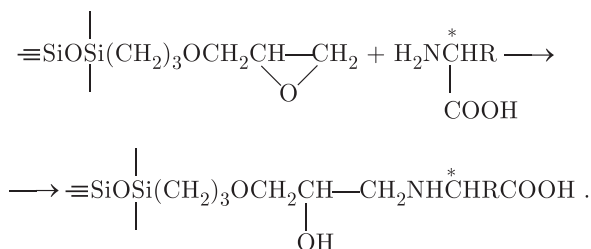
Появляются все новые методы получения ионообменников на основе кремнезёмов: с привитой 2,6-дихлорфеноксиуксусной кислотой [163], с привитыми низкоосновными (pK_a около 2,5) фениламинопропильными группами, что позволяет варьировать поверхностную плотность протонированных центров в диапазоне pH от 2 до 5 [164] — для разделения анионов, имеющих различное сродство к анионообменникам. В этой же работе обсуждается гипотеза о зависимости ионообменной

селективности от емкости колонки. П. Н. Нестеренко и сотр. [165] исследовали влияние температуры на удерживание катионов щелочных и щелочно-земельных металлов на трех различных карбоксикислотных катионообменниках с привитыми 2,6-диаминогексановой кислотой (лизин), 2-аминоглутаровой (глутаминовая кислота) и иминодиуксусной кислотой. Во всех экспериментах в качестве элюента была использована хлорная кислота. Зависимость удерживания $\lg k$ от обратной температуры $1/T$ была линейной для всех катионов в случае привитых на кремнеземе лизина и глутаминовой кислоты, но для кремнезема, модифицированного иминодиуксусной кислотой, эта зависимость имела необычный параболический вид. Это может быть объяснено возможной конкуренцией в комплексовании между функциональными группами катионообменников и удерживаемыми катионами и влиянием на удерживание двух карбоксильных групп в единичном центре ионного обмена. Рассчитанные значения теплот адсорбции находятся в интервале 4–9 кДж/моль.

Выше уже указывалось на возможность разделения ионов щелочных металлов и оптических изомеров на сорбентах с привитыми алкильными группами. Тем не менее ряд сложных задач разделения требует создания специальных сорбентов. Следует также учитывать, что для повышения селективности в элюент часто вводят дорогостоящие добавки, которые сложно регенерировать.

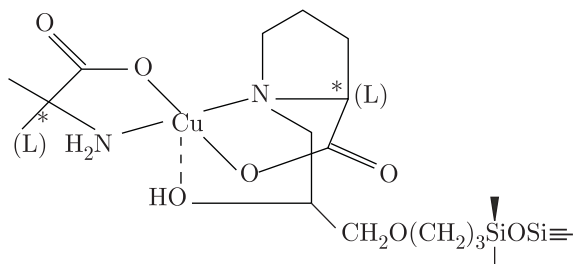
Последнее, в частности, относится к хиральным добавкам. Поэтому созданию селективных к энантиомерам сорбентов уделяется значительное внимание. Интенсивно развивается метод лигандообменной хроматографии оптических изомеров (Даванков и сотр.), в котором сорбент должен содержать хиральные лиганды (обычно аминокислоты или амины), способные к координации ионов переходных металлов. Издана специальная книга, посвященная исключительно лигандообменной хроматографии [134].

Наибольшей селективностью обладают сорбенты с циклическими хиральными лигандами (пролин, оксипролин, пипеколиновая и азетидинкарбоновая кислоты), заряженные ионами двухвалентной меди. Один из простейших способов получения таких сорбентов предложен в работе [166]:

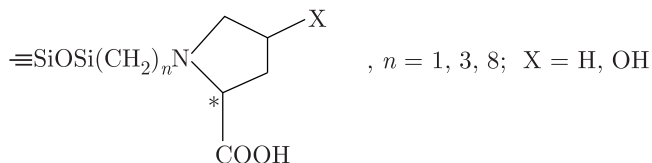


Сорбенты такого типа с привитым L-валином выпускает фирма «Серва».

Следует отметить, что в зависимости от строения спейсера (ножки, связывающей кремнезем с хиральным лигандом) селективность и даже порядок выхода энантиомеров могут изменяться. Так, в описанном выше типе сорбентов предполагается участие гидроксильной группы в координации иона меди по одной из аксиальных позиций, перпендикулярных плоскости хелатного цикла:



В то же время на сорбентах, где связь хирального центра с кремнеземом осуществляется достаточно длинной углеводородной цепочкой, значительное влияние на селективность оказывают гидрофобные взаимодействия с углеводородными радикалами разделяемых соединений. Такие сорбенты предложены В. Даванковым и Х. Унгером с сотр. [167]:



Как сообщают авторы, эти сорбенты получают прививкой соответствующих специально синтезированных триэтоксисиланов. Необходимо учитывать, что и доступные силанольные группы могут оказывать весьма существенное влияние как на селективность, так и на эффективность разделения хиральных соединений, в частности аминокислот, содержащих группы, способные к сильным взаимодействиям с поверхностью кремнезема.

Прививку аминокислот через углеводородные радикалы можно осуществить и методом поверхностной сборки, используя доступные модификаторы и незащищенные аминокислоты [168]. Причем на промежуточной стадии, используя силилирующие агенты, можно устранить активные силанольные группы.

В зависимости от поверхностного покрытия носителя комплексообразующими хиральными лигандами можно ожидать образования различных по составу комплексов с медью — $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 2$ при высокой и $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 1$ при низкой плотности прививки. Лишь при составе комплекса $1 : 1$ разделяемое соединение может эффективно участвовать в координации меди. Это обстоятельство оказывает иногда решающую роль на энантиоселективность разделения.

В табл. 8.3 приведены сравнительные характеристики сорбента с высокой концентрацией привитых групп $-(\text{CH}_2)_{10}\text{CONHCH}(\text{CHMe}_2)\text{COOH}$ (емкость по Cu^{2+} 140 мкмоль/г — I) и сорбента с емкостью по меди 3,6 мкмоль/г — II. Второй сорбент получен «разбавлением» комплексообразующих групп алкильными [169].

Из таблицы следует, что при снижении поверхностной концентрации комплексообразующих хиральных групп резко возрастает не только селективность, но и удерживание, что подтверждает представления об изменении состава поверхностных комплексов.

Таблица 8.3

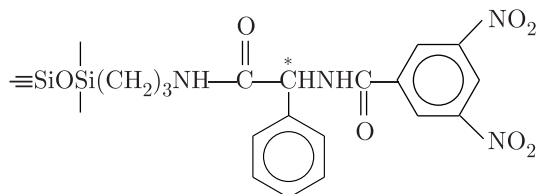
Характеристики сорбентов с высокой (I) и низкой (II) концентрацией привитых хиральных групп в разделении дансильных производных аминокислот (элюент: 10^{-4} Cu^{2+} , 30 % ацетонитрила в 0,035 М CH_3COOH , pH = 5,5; 55 °C)* [169]

Дансильные производные		I		II	
		k	α	k	α
Ala	<i>D</i>	1,57	1	4,90	2,34
	<i>L</i>			11,45	
Val	<i>D</i>	1,80	1	4,32	2,75
	<i>L</i>			11,88	
Val	<i>D</i>	3,31	1	7,25	3,44
	<i>L</i>			24,95	
Ser	<i>D</i>	1,46	1,15	3,69	2,17
	<i>L</i>	1,68		8,00	
Thr	<i>D</i>	1,29	1,16	3,01	3,38
	<i>L</i>	1,49		10,20	
Asn	<i>D</i>	1,30	1,44	4,69	3,33
	<i>L</i>	1,87		15,64	
Asp	<i>D</i>	1,61	1,60	1,65	2,70
	<i>L</i>	2,58		4,46	
Glu	<i>D</i>	0,79	1,19	1,05	1,47
	<i>L</i>	0,94		1,54	

* k — Фактор удерживания; α — относительное удерживание.

Если оптически активные соединения не способны к комплексообразованию, они могут быть разделены на энантиомеры с использованием сорбентов, предложенных в работе [170]. В этом случае для разделения энантиомеров необходимо их трехточечное взаимодействие с привитой хиральной группой.

Исходя из приведенных представлений, были синтезированы сорбенты, содержащие набор различных функциональных групп в каждой привитой молекуле:



Такие сорбенты особенно селективны в разделении оптических изомеров, имеющих в составе π -донорные группы (обычно ароматические), способные к образо-

ванию комплексов с переносом заряда при взаимодействии с динитрофенильными радикалами привитой фазы.

Дополнительные взаимодействия, обеспечивающие распознавание оптических изомеров, осуществляются за счет образования водородных связей с амидным протоном и карбонильными группами, а в некоторых случаях важную роль играют стерические препятствия, обусловленные фенильными радикалами привитой фазы. На таких сорбентах с использованием неполярных элюентов (гексан) с добавками до 20 % изопропилового спирта коэффициенты селективности составляют от 1,05–1,27 для производных бензилового спирта до 1,40–3,67 для замещенных ди- β -нафтолов [170].

Этот вид хроматографии характеризуется высокой эффективностью разделения и позволяет проводить препаративное разделение соединений (с α больше 1,4 на сорбентах с размерами частиц 40 мкм). Масса пробы достигает нескольких граммов. Сорбенты этого типа с начала восьмидесятых годов выпускает фирма «Бекер» (США).

Создание специальных сорбентов обусловлено не только задачей разделения энантиомеров. Так, для анализа высокоаннелированных полициклических ароматических соединений (ПАУ) синтезированы сорбенты с привитыми полинитрофлюоренонами [171], пикрилхлоридом [172], циклодекстранами [173]. Недавно предложен способ получения сорбентов с латерально закрепленными жидкокристаллическими полимерами как сорбентов для обращенно-фазовой жидкостной хроматографии [174]. Было приготовлено пятнадцать сорбентов на основе кремнезема при варьировании различных параметров, таких как длина спейсера, длина алифатической концевой части и доля мезогенных структурных единиц, латерально закрепленных по длине полимерной цепи. Результаты показывают, что комбинирование длинного спейсера и длинных терминальных цепей, создающее смектическую фазу в полимерном блоке, обуславливает наилучшие хроматографические характеристики в отношении распознавания формы и планарности ПАУ. Хроматографические характеристики зависят от типа анизотропного порядка, причем смектические латерально закрепленные жидкокристаллические полимеры обладают лучшими хроматографическими характеристиками, чем нематические, а уж тем более нежидкокристаллические [175]. Для анализа андрогенных стероидов применяют холестерилформиат, закрепленный на кремнеземе [176]. Соединения, имеющие π -донорные атомы и группы, можно селективно разделять на сорбентах с привитыми ртутьорганическими соединениями [177].

Конечно, невозможно в одном разделе даже кратко упомянуть все сорбенты, постоянно появляющиеся в лабораториях и внедряемые в производство. Новые синтетические пути для приготовления высокоэффективных сорбентов для жидкостной хроматографии рассмотрены в обзоре [129]. Обсуждаются последние разработки и, в особенности, важные синтетические аспекты для приготовления современных ВЭЖХ-сорбентов. В этом контексте затрагивается химия неорганических носителей — оксидов кремния, циркония и алюминия, а также органических носителей на основе полимеров стирола и дивинилбензола, акрилатов, метакрилатов и других более специализированных полимеров. Особое внимание уделено современным подходам, таким как золь-гель технология, молекулярный импринтинг, перфузионная хроматография, приготовление монолитных разделяющих колонок, а также органические ВЭЖХ-сорбенты, приготовленные по новым полимерным технологиям, как, например, метатезисная полимеризация с открытием цикла.

О коммерчески доступных сорбентах сообщается в справочниках, ежегодно выпускаемых крупнейшими хроматографическими фирмами, причем там же приводятся примеры разделения на них с соответствующими хроматографическими условиями. Мы остановились на рассмотрении лишь небольшого числа применяемых в настоящее время сорбентов. Более подробно с применением некоторых сорбентов можно познакомиться в данной книге в соответствующих разделах.

8.2.3. Ионная хроматография. В настоящее время под ионной хроматографией (ИХ) подразумевают высокоэффективную ионообменную жидкостную хроматографию, целью которой является количественное определение ионов. Необходимость количественного определения, прямо связанная с обеспечением высокой чувствительности кондуктометрического детектирования, накладывает определенные требования на условия разделения ионов. В первую очередь — это использование по возможности разбавленных элюентов, обеспечивающих низкий уровень электропроводности, на фоне которой происходит детектирование разделяемых ионов. Соответственно, применяемые в ИХ ионообменники должны иметь невысокую ионообменную емкость, обычно от 10 до 100 мкэкв/г. Среди других требований можно отметить необходимость высокой механической прочности и гидrolитической устойчивости, однородность распределения функциональных групп в зерне сорбента. Синтез таких ионообменников представляет непростую задачу, поэтому ассортимент выпускаемых сорбентов для ИХ весьма ограничен, стоимость их высока (цена готовой колонки примерно 600 долл. США). По этой причине компании, выпускающие сорбенты для ИХ, предоставляют весьма ограниченную информацию о структурных и других характеристиках ионообменников и для этого варианта хроматографии поставляют, как правило, только готовые колонки. В табл. 8.4 представлены характеристики сорбентов на основе силикагеля, используемых в ионной хроматографии.

Этим требованиям удовлетворяют различные сорбенты на основе кремнезема и некоторых других неорганических оксидов с привитыми заряженными органическими соединениями. Следует отметить, что использование в ионной хроматографии сорбентов на основе таких неорганических материалов, как оксид титана или циркония, обладающих более широким интервалом гидrolитической стабильности, ограничено из-за высокого сродства этих материалов к фосфатам и карбоксилсодержащим молекулам.

Можно выделить ионообменники на основе кремнезема с привитым полимерным слоем, например, полистиролом, полисилоксаном и др., который в свою очередь подвергнут химической обработке с целью введения заряженных функциональных групп. Вторая большая группа включает кремнеземы с химически привитым слоем функциональных органических соединений. По структуре частиц все ионообменники можно разделить на поверхностно-пористые (пелликулярные) ионообменники, состоящие из твердого инертного ядра, покрытого тонким слоем ионита, и пористые микрочастицы, химически модифицированные привитым монослоем заряженных молекул. На всех сорбентах быстро достигается ионообменное равновесие, поскольку диффузия в тонкий поверхностный слой занимает мало времени. В результате обеспечивается высокая скорость массобмена и эффективность хроматографического разделения.

Большинство разделений в ионной хроматографии проводят на сильноосновных анионообменниках с функциональными группами четвертичных аммониевых оснований или сильнокислотных сульфокатионообменниках (см. табл. 8.4).

Таблица 8.4

Промышленно выпускаемые сорбенты на основе силикагеля для ионной хроматографии [192, 194]

Ионообменник	Тип покрытия	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, нм	Ионообменная емкость, мкэкв/г
Анионообменники					
Vydac 302.IC	Монослой	10	90	30	100
- " -	Полимер	5	—	—	100
Wescan Anion/S	Монослой	10	—	30	250
TSKgel IC Anion SW	То же	5–8	180	14	400
Nucleosil SB	- " -	5,10	350	10	1000
Partisil 10SAX	- " -	10	400	8,5	500
Zorbax NH ₂	- " -	10	300	7	1150
Zipax SAX	Полилаурилметакрилат	25–37	—	—	12
Сульфокатионообменники					
Vydac 400.IC	Полимер	5	90	30	~ 500
Vydac SC	Монослой	30–44	—	—	100
Wescan Cation/S	Полимер	10	—	30	
TSK gel IC Cation SW	Монослой	5	—	25	300
Nucleosil 10 SA	То же	5,10	350	10	1000
Nucleosil 5 SA IC	- " -	5	—	—	~ 500
Zorbax SCX	Полимер	5	50	30	—
Zipax SCX	Фторполимер	25–37	—	—	5
Partisil SCX	Монослой	5,10	400	8,5	500
Карбоксильные катионообменники					
Shodex IC YF-421/YK-421		5	—	12,5/2	—
LiChrosil IC CA	ПБМК	5	—	—	—
Universal Cation	То же	7	—	—	—
IC Pak C M/D	- " -	5	—	—	60
Super Sep C 1-2	- " -	5	350	10	—
Metrosep Cation 1-2 IC	- " -	7	350	10	122**
Deltabond UCX	- " -	5	200	12	—
Nucleosil-5- 100-PBDMA*	- " -	5	350	10	—

* ПБМК = Поли(бутадиенmaleиновая кислота).

** В пересчете на колонку.

Значительно реже используются слабоосновные анионообменники с закрепленными первичными и вторичными аминогруппами, например аминопропильными и N-фениламинопропильными [164, 178, 191]. В то же время наметилась ярко выраженная тенденция более широкого использования слабокислотных карбоксильных

катионообменников [179, 180, 181]. В последнем случае это связано с уникальной селективностью карбоксильных катионообменников, позволяющей проводить одновременное разделение и определение разнозарядных катионов металлов в изократических условиях. Такое разделение находит широкое применение при анализе катионного состава питьевой воды, природных и промышленных вод. Имеются единичные работы по применению в ИХ кремнезема, химически модифицированного группами аминфосфоновой кислоты [245–247].

Гидрофобность ионообменников слабо влияет на селективность разделения неорганических ионов, являющихся основным объектом в ИХ, поэтому при создании новых сорбентов меньше внимания уделяют химической природе модификатора или полимера. Если в конце 80-х гг. в ИХ использовали обычные ионообменники на основе силикагеля с ионообменной емкостью до 1,0–1,15 мэкв/г, то сейчас главной целью является получение низкоемкостных ионообменников. С этой целью в качестве матрицы применяют макропористые силикагели с удельной поверхностью 50–90 м²/г или стараются закрепить на поверхности полимерный слой с невысокой плотностью ионогенных групп или использовать пелликулярные сорбенты. Данные приемы позволяют снизить ионообменную емкость сорбентов до 60–100 мкэкв/г. Справедливости ради следует отметить, что в последние годы появились принципиально новые системы химического или мембранного снижения или полного подавления фоновой электропроводности элюентов используемых для хроматографии ионов, что позволяет применять более концентрированные элюенты. Соответственно стало возможным несколько повысить верхнюю границу допустимой ионообменной емкости для сорбентов, используемых в ИХ.

Фактором, заметно ограничивающим использованием ионообменников на основе силикагеля, является их гидролитическая стабильность, что наиболее существенно для анионообменников. Для эффективного и селективного разделения анионов слабых кислот, например, таких как борат, карбонат и др., необходимо использовать элюенты с высоким значением $\text{pH} > 7 \div 8$, в которых растворимость силикагелевой матрицы заметно возрастает, особенно в присутствии привитых аминсоединений, катализирующих гидролиз привитого слоя. Наоборот, разделение катионов металлов стараются проводить с использованием кислых или слабокислых элюентов во избежание гидролиза и осаждения гидроксидов переходных металлов. Значение pH элюента $1 \div 3$ является оптимальным не только для разделения катионов металлов, но и полностью отвечает требованию гидролитической стабильности химически модифицированных кремнезёмов, поэтому катионообменники на основе кремнезёмов по-прежнему широко используются в ИХ, тогда как анионообменники с кремнезёмной основой практически полностью вытеснены органополимерными сорбентами.

Современное развитие ИХ характеризуется расширением круга анализируемых объектов и ассортимента разделяемых ионов, например органических кислот [183], углеводов [182], комплексов металлов [193] и др. Не последнее место в этом списке занимает задача одновременного разделения и определения противоположно заряженных ионов [184, 185]. Так, первичный контроль качества воды включает определение пяти катионов (натрий, аммоний, калий, магний и кальций) и шести анионов (фторид, хлорид, нитрит, нитрат, фосфат и сульфат). Для решения такой задачи обычно требуется два ионных хроматографа, оборудованных для раздельного определения анионов и катионов. Используя комбинацию катионообменных и анионообменных колонок, переключающих кранов или селективных детекторов

эту задачу можно решить с использованием одного ионного хроматографа. Простым решением могло бы быть использование одной хроматографической колонки, заполненной цвиттерионным сорбентом.

Более половины используемых в ИХ ионообменников можно в той или иной степени отнести к цвиттерионным. Классификация цвиттерионных сорбентов и их применение в жидкостной хроматографии подробно освещены в современном обзоре [186]. Простейшими цвиттерионными молекулами, которые удобно закреплять на поверхности кремнезема, являются аминокислоты. По структурным и кислотно-основным свойствам 20 аминокислот, входящих в состав белков, могут быть подразделены на пять групп:

- моноаминомонокарбоновые кислоты, содержащие одну основную аминогруппу и одну карбоксильную группу, например, валин (Val), тирозин (Tyr);
- полиаминомонокарбоновые кислоты, например, лизин (Lys), орнитин (Orn), аргинин (Arg);
- моноаминодикарбоновые кислоты с двумя карбоксильными группами, такие как аспарагиновая (Asp) и глутаминовая (Glu) кислоты;
- циклические аминокислоты или иминокислоты, содержащие вторичную α -аминогруппу и карбоксильную группу, такие как пролин (Pro) и оксипролин (Hpro);
- другие аминокислоты (гистидин (His), триптофан (Trp)).

Поскольку аминокислоты содержат и кислотные (карбоксильные), и основные (амино-) группы, то для них характерны амфолитные свойства. При низких значениях pH карбоксильная группа и аминогруппа запротонированы, и аминокислота существует в виде катиона, при низкой же кислотности среды — в виде аниона. При промежуточных значениях pH аминокислоты существуют в равновесии между внутренней солью или цвиттер-ионом. Область pH преимущественного существования одной или другой формы данной аминокислоты зависит от значений констант диссоциации аминокислот. В работах [187–190] изучены ионообменные свойства и селективность химически модифицированных кремнезёмов с ковалентно закрепленными аргинином (Arg-SiO₂), тирозином (Tyr-SiO₂), пролином (Pro-SiO₂), оксипролином (Hpro-SiO₂), аспарагиновой кислотой (Asp-SiO₂). Для сравнения были изучены свойства немодифицированного силикагеля и силикагеля с привитой аминофосфоновой кислотой. Было показано, что при закреплении на поверхности силикагеля аминокислот, имеющих первичную аминогруппу, сорбенты проявляют катионообменные свойства (рис. 8.3). Интересно, что сорбенты, полученные при закреплении даже самых основных аминокислот, таких как аргинин, лизин, орнитин с изоэлектрическими точками pI от 9,7 до 10,8, проявляют ярко выраженные катионообменные свойства (см. рис. 8.3) с высокой селективностью разделения в кислых элюентах. Вероятно, это связано с организацией заряженных слоев на поверхности силикагеля. Внутренний слой сформирован отрицательно заряженными остаточными силанольными группами, средний — положительно заряженными протонированными аминогруппами привитых аминокислот, координированными по силанольным группам, и последний — отрицательно заряженными карбоксильными группами. Локализация положительно заряженного слоя между двумя отрицательно заряженными слоями является причиной отталкивания протонов в карбоксильных функциональных группах привитых аминокислот и повышению их

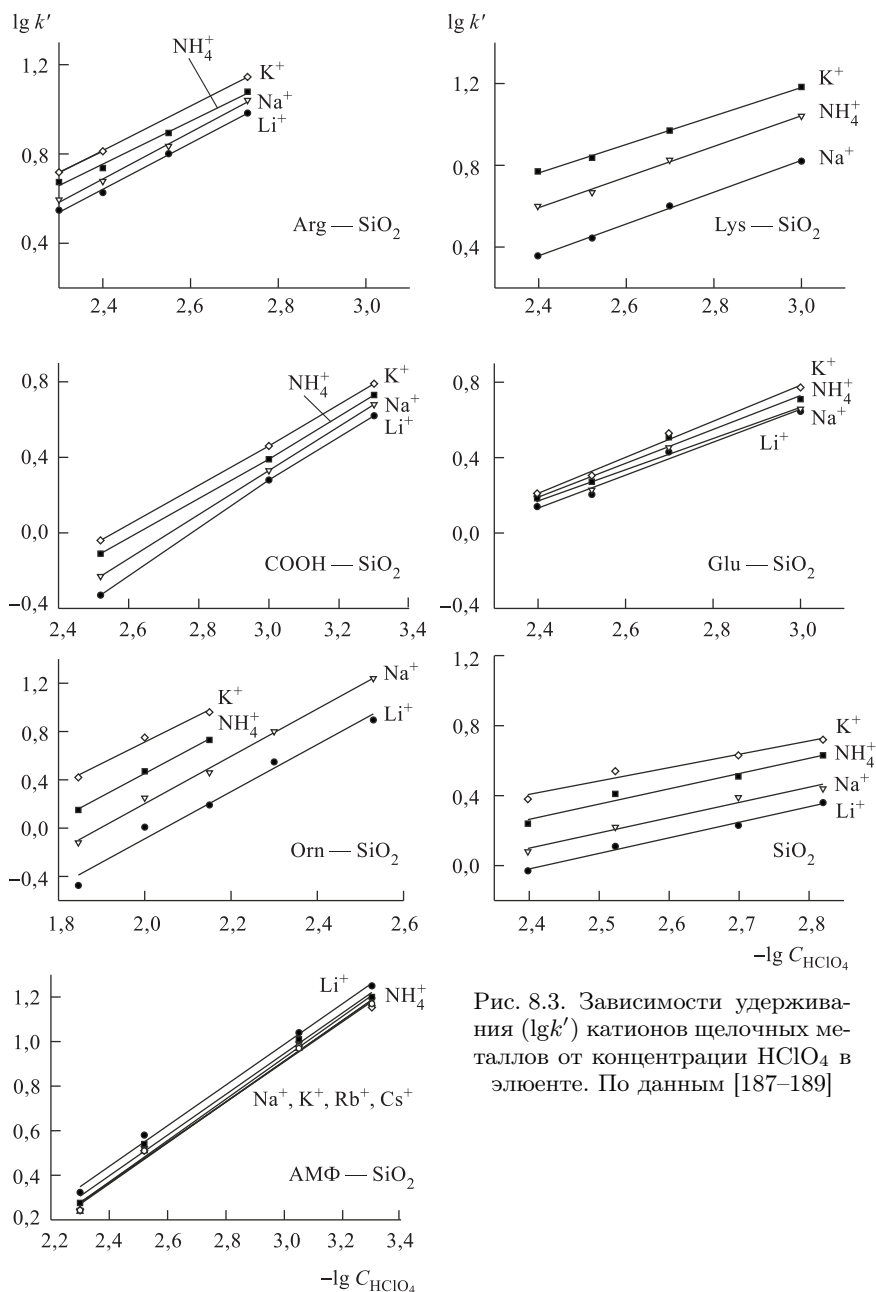


Рис. 8.3. Зависимости удерживания ($\lg k'$) катионов щелочных металлов от концентрации HClO_4 в элюенте. По данным [187–189]

кислотности. В результате сильные катионообменные свойства наблюдаются для аминокислотных ионообменников с несколькими функциональными аминогруппами, усиливающими кислотность карбоксильных групп.

Заметные анионообменные свойства проявляются у ХМК с закрепленными иминокислотами (Pro, Hupro), для которых координация аминогрупп по силанольным

группам затруднена из-за стерических препятствий со стороны пирролидинового кольца. Анионообменные свойства отчетливо проявляются при $\text{pH} < 4$, а при дальнейшем повышении pH элюента наблюдается проявление цвиттерионообменных свойств [196, 197]. Присутствие частично диссоциированной α -карбоксильной группы в непосредственной близости от протонированной аминогруппы снижает сродство данных ионообменников к объемным легкополяризуемым и поэтому сильноудерживаемым анионам, таким как иодид, перхлорат и роданид, а также к двухзарядному сульфату (рис. 8.4б). Это связано с частичным отталкиванием

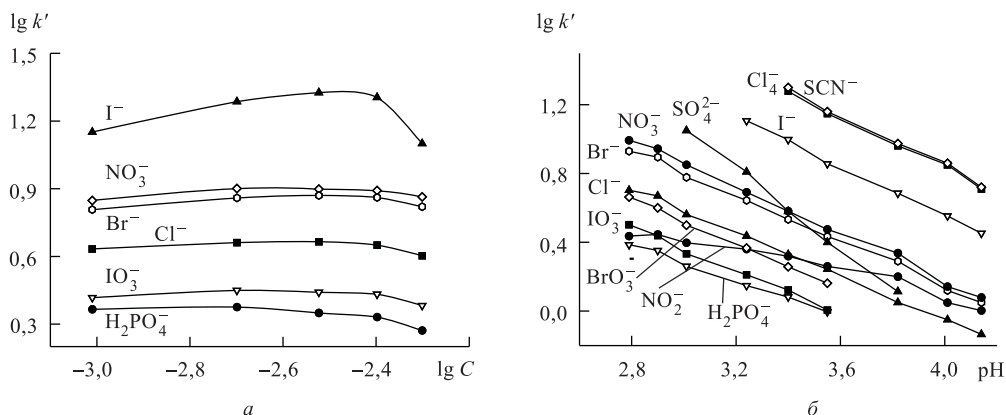


Рис. 8.4. Зависимость удерживания неорганических анионов на Pro-SiO₂ от pH и концентрации щавелевой кислоты, используемой в качестве элюента

объемных анионов от отрицательно заряженной карбоксильной группы в составе привитой аминокислоты. Таким образом, возможно разделение смеси 8–9 анионов, включая сильноудерживаемые, из одной пробы за 5–6 мин (рис. 8.5). Следует также отметить высокую эффективность хроматографического разделения. Рассчитанные по пику NO₃⁻ в элюенте на основе щавелевой кислоты значения эффективности составляют 28,5 тыс. теор. т./м для Pro-SiO₂ и 53 тыс. теор. т./м для Hypo-SiO₂ соответственно.

Другой интересный эффект состоит в снижении времени удерживания анионов при разбавлении элюента, что в принципе противоречит закономерностям ионного обмена (рис. 8.6). Вероятно, это происходит за счет образования структур типа внутренней соли на поверхности сорбента и приводит к снижению эффективной ионообменной емкости. Таким образом, появляется возможность использования очень разбавленных элюентов, что улучшает метрологические характеристики методик ИХ при использовании таких сорбентов. Наконец, увеличение pH элюента до 5 позволяет реализовать цвиттерионные свойства закрепленного на поверхности кремнезема пролина и получить одновременное разделение трех неорганических анионов и четырех катионов (см. рис. 8.6). Аналогичное разделение было получено для силикагеля с привитой полиаспарагиновой кислотой [198].

Еще одной интересной для ионной хроматографии группой соединений привитых к поверхности кремнезема являются краун-эфиры и макроциклы. Особенно-

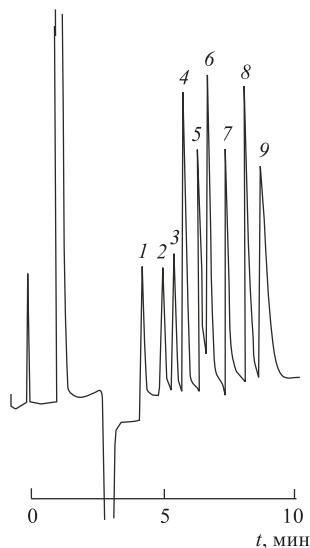


Рис. 8.5. Хроматограмма модельной смеси неорганических анионов. Колонка: Нурго-SiO₂, 250 × 4 мм, 5 мкм. Детектирование кондуктометрическое [195] Элюент: 5 мМ цитрат натрия, pH 3,13; 1,5 мл/мин. 1 — NO₂⁻, 2 — H₂PO₄⁻, 3 — IO₃⁻, 4 — Cl⁻, 5 — Br⁻, 6 — NO₃⁻, 7 — I⁻, 8 — ClO₄⁻, 9 — SCN⁻

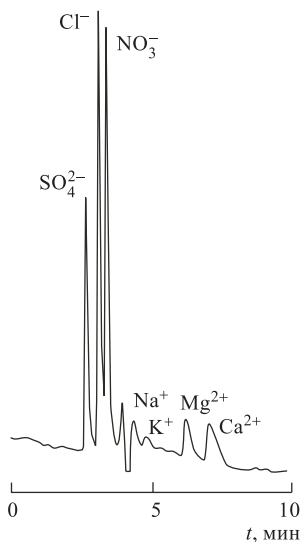


Рис. 8.6. Одновременное разделение смеси анионов и катионов. Колонка Pro-SiO₂ (250 × 4,6 мм). Элюент: 5 мМ раствор бензоата лития при pH 5,02; расход элюента — 1,0 мл/мин. Объем пробы 10 мкл. Детектирование кондуктометрическое [196]

стью краун-эфиров является способность селективно связывать ионы строго определенного размера. Так, 15-краун-5 предпочтительнее связывает Na⁺, а 18-краун-6 селективно связывает более объемный ион K⁺. Кроме того, молекула краун-эфира, содержащая во внутренней полости катион металла, способна взаимодействовать с анионами, при этом природа аниона уже сама оказывает влияние на прочность ассоциата. Все упомянутые взаимодействия могут протекать в воде, но более прочные комплексы и ассоциаты образуются в полярных органических растворителях, таких как метанол, ацетонитрил. Это означает возможность использования воды в качестве элюента и чувствительного кондуктометрического детектирования, что делает особенно привлекательным использование сорбентов с привитыми краун-эфирами. Из вышесказанного также вытекает возможность разделения либо катионов, либо анионов. Наиболее часто в ИХ используют силикагель с ковалентно закрепленным дибензо-18-краун-6 [199], бензо-18-краун-6 [200–203], полимерами, содержащими бензо-15-краун-5 [205, 206], 12-краун-4 [204].

В целом для сорбентов на основе силикагеля характерна более высокая эффективность разделения в ИХ, но их использование существенно ограничено интер-

валом гидролитической стабильности. При использовании этих сорбентов следует учитывать адсорбционные свойства силикагеля, особенно при разделении ионов переходных металлов.

8.2.4. Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов. Использование комплексообразующих сорбентов для разделения ионов металлов в динамических условиях давно привлекает внимание исследователей как возможная альтернатива ионной хроматографии (ИХ). Несомненное преимущество комплексообразующих сорбентов заключается в их способности проводить отделение s^{1-} , s^2 -ионов, и p -металлов от d - и f -металлов, для которых характерно донорно-акцепторное взаимодействие с функциональными группами сорбентов. Такая селективность позволяет существенно расширить области практического применения хроматографии при определении следовых количеств металлов в сложных по составу объектах анализа.

Хотя первое упоминание о высокоэффективной комплексообразовательной хроматографии ионов металлов (ВЭКХИ) относится к 1979 г. [207], основные принципы ВЭКХИ были сформулированы существенно позже в обзоре [208]. Важно отметить принципиальное различие между ВЭКХИ и катионной ИХ, которое заключается в природе взаимодействий, лежащих в основе разделения катионов металлов. Согласно принятой ИЮПАК терминологии под ионным обменом понимают «эквивалентный обмен двух и более ионных форм, расположенных в различных фазах, из которых по крайней мере одна является ионообменником, без образования новых типов химических связей». Поскольку комплексообразование подразумевает образование донорно-акцепторных связей, то ВЭКХИ должна рассматриваться как отдельный вариант жидкостной хроматографии с присущими только ей особенностями.

В общем случае удерживание ионов металлов на комплексообразующем сорбенте зависит не только от комплексообразования, но и от электростатических взаимодействий разделяемых катионов металлов с отрицательно заряженными группами ИДК. Для подавления электростатических взаимодействий в комплексообразовательной хроматографии используют добавки в элюент сильных электролитов (нитратов или перхлоратов щелочных металлов).

Эффект добавок сильного электролита, содержащего катион, не способный образовывать комплексов с ИДК, становится понятен из следующих рассуждений. Фактор удерживания k для катиона М, удерживаемого на сорбенте с иммобилизованной ИДК равен:

$$k = D_M \varphi, \quad (8.1)$$

где φ — фазовое соотношение, постоянное для данной хроматографической колонки; D_M — коэффициент распределения катиона М, который можно записать как

$$D_M = \frac{[M_R]^I + [M_R]^C}{[M_S]}, \quad (8.2)$$

где $[M_R]^I$ и $[M_R]^C$ — равновесные концентрации М в фазе сорбента вследствие связывания с группами ИДК по катионообменному и комплексообразовательному механизмам соответственно; $[M_S]$ — концентрация М в элюенте в зоне хроматографического пика.

Поскольку хроматографическое разделение катионов металлов проводится при значениях $k' < 10 \div 15$, то логично допустить, что комплексообразование в хроматографической колонке протекает только по первой ступени с образованием протонированных комплексов состава 1:1 на поверхности и величина $[M_R]^C$ может быть выражена как

$$[M_R]^C = K_I[M_S][L], \quad (8.3)$$

где $[L]$ — концентрация привитых групп ИДК, K_I — первая ступенчатая константа образования иминодиацетатного комплекса.

При постоянном рН элюента ионный обмен катиона щелочного металла В на катион М описывается равновесием

$$aB_S + bM_R = aB_R + bM_S, \quad (8.4)$$

с константой равновесия

$$K_M^B = \frac{[M]_R^I[B]_S}{[M]_S[B]_R}. \quad (8.5)$$

Отсюда вытекает, что фактор удерживания равен

$$k = \left(K_M^B \frac{[B]_R}{[B]_S} + K_I[L] \right) \varphi. \quad (8.6)$$

В уравнении (8.6) первое слагаемое суммы в скобках выражает вклад ионообменных взаимодействий в удерживание катиона М, а второе — комплексообразования. Из уравнения (8.6) можно сделать несколько выводов:

- вклад комплексообразования в удерживание не зависит от концентрации $[B]_S$ простого электролита в элюенте, а определяется емкостью сорбента и устойчивостью поверхностных комплексов;
- удерживание катиона М по ионообменному механизму снижается или полностью подавляется с увеличением $[B]_S$;
- в условиях доминирования комплексообразования на поверхности селективность разделения металлов определяется отношением соответствующих констант образования иминодиацетатных комплексов по первой ступени K_1/K_2 .

Можно выделить несколько критериев выбора комплексообразующих лигандов для их закрепления на поверхности кремнезема.

1. Однозначность ковалентного закрепления по активированной поверхности кремнезема с сохранением комплексообразующей способности. Обычно закрепление может быть осуществлено по amino-, галоидной, меркапто-, карбоксильной, гидроксильной функциональным группам в составе закрепляемой молекулы реагента и терминальной галоидной, эпокси-, amino-, меркапто-группам на активированной поверхности ХМК, но предпочтительно использовать первые две схемы, когда кроме целевых групп возможно присутствие нейтральных непрореагировавших гидроксильных или галоидных групп.
2. Высокая гидролитическая и окислительно-восстановительная устойчивость закрепляемых лигандов.

3. Комплексообразующая способность закрепляемого лиганда должна соответствовать гидролитической устойчивости матрицы. Так, закрепленный на поверхности силикагеля лиганд, должен образовывать поверхностные комплексы в нейтральной и кислой среде, а не в щелочной, где возможно растворение кремнеземной основы сорбента. Следует учитывать, что при закреплении на поверхности полярных носителей возможно изменение кислотно-основных и, следовательно, комплексообразующих свойств привитого лиганда в сравнении с его гомогенным аналогом.
4. Строение лиганда и его дентатность должны обеспечивать однозначность комплексообразования, т.е. возможность образования комплексов строго определенного состава. Неоднозначность комплексообразования на поверхности обычно приводит к уширению зон хроматографических пиков и существенно затрудняет интерпретацию полученных результатов.
5. Обратимость адсорбции.
6. Кинетическая лабильность комплексов.

Для разделения катионов металлов в ВЭХХИ использовано большое число кремнезёмов с различными закрепленными лигандами (табл. 8.6, с. 432), среди которых безусловно наибольшее распространение получили 8-оксихинолин, аминокислоты и иминодиуксусная кислота (ИДК).

Интересным и важным фактором, влияющим на сорбционную емкость и эффективность хроматографического разделения ионов металлов на комплексообразующих сорбентах, является пористая структура кремнезема, которая характеризуется средним диаметром d_p и объемом пор V_p , а также удельной поверхностью кремнезема $S_{уд}$, обратно пропорциональной d_p . На рис. 8.7 представлена зависимость концентрации привитых групп ИДК, закрепленных по реакции с эпокси-активированным силикагелем. Максимальная плотность прививки ИДК групп получена для силикагеля с d_p 30 нм, тогда как максимальная сорбционная емкость получена для силикагеля с d_p 5–10 нм, со значительно более высокой $S_{уд}$ до 350–450 м²/г (табл. 8.5). Интересно, что плотность прививки для силикагелей с d_p 15 и 30 нм практически одинакова, что свидетельствует о слабом влиянии стерических факторов, связанных с размером пор, на модифицирование поверхности ИДК-содержащим модификатором.

Важно отметить, что наиболее высокая эффективность разделения была получена при использовании микропористого сорбента с d_p 5–6 нм (см. рис. 8.7). Вероятно, это связано с возможностью закрепления только одного остатка ИДК в узких порах, и, соответственно, строго определенной 1:1 стехиометрией поверхностных комплексов. В порах большего диаметра возможно закрепление двух и более остатков ИДК и образование различных по составу поверхностных комплексов. Понятно, что неоднозначность комплексообразования приводит к уширению

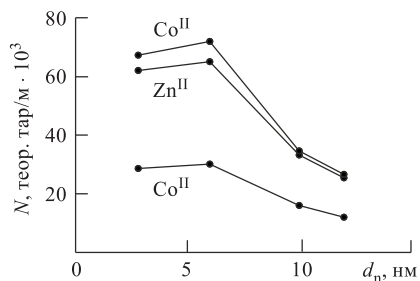


Рис. 8.7. Зависимость эффективности разделения от d_p ИДК–SiO₂. Характеристики сорбентов в табл. 8.5. Элюент: 15 мМ HNO₃; расход элюента 0,8 мл/мин; 20 °С

зоны хроматографического пика и, соответственно, ухудшению эффективности разделения. Другое возможное объяснение заключается в том, что закрепляемая на поверхности молекула модификатора с целевой функциональной группой не

Таблица 8.5

**Емкость различных кремнезёмов с ковалентно закреплённой ИДК
(по данным [209])**

Диаметр пор, d_p , нм	V_p , мл/г	$(S_{уд})$, м ² /г	Сорбционная ёмкость по Zn^{II}		Количество привитых групп ИДК, по данным элементного анализа	
			мКЭКВ /м ²	мЭКВ/г	мкмоль/м ²	ммоль/г
30*	0,8	100	0,60	0,06	0,22	0,08
15***	0,9	230	0,56	0,13		
10**	—	350				
10*	1,0	350	0,26	0,09	0,19	0,09
6**	—	500				
5*	1,0	450	0,20	0,09		
2,8**	—	639			0,14	0,10

* 1 — Нуклеосил (Macherey Nagel, Германия).

** 2 — Develosil (Япония).

*** 3 — КСК-Г (БиоХимМак, Россия).

проникает в поры, но, будучи закреплённой на внешней поверхности кремнезёма в непосредственной близости от поры, блокирует ее для взаимодействия с ионами металлов. Таким образом предотвращается диффузия ионов металлов внутрь пор и механизм сорбции/разделения принимает внешнедиффузионный характер, что обеспечивает более высокую эффективность разделения. Дальнейшее уменьшение диаметра пор означает увеличение числа немодифицированных или неблокированных группами ИДК микропор, что приводит к увеличению доли проникаемых для ионов пор и снижению эффективности хроматографического разделения.

В работе [210] было изучено влияние конформационной подвижности групп ИДК на разделяющую способность хроматографических колонок на примере сорбентов типа 1 и 3 (см. табл. 8.5) в работе. В первом случае гибкий алифатический спейсер, связывающий ИДК и глицидил-метакрилатную матрицу сорбента, включал пять атомов, во втором ИДК была жестко связана с ароматическим фрагментом ПСТ-ДВБ матрицы через метиленовую группу. На примере линейных зависимостей $\lg k' - \lg K_1$, построенных для данных по удерживанию 14 РЗЭ на этих сорбентах, была получена более высокая корреляционная зависимость ($R^2 = 0,968$ против $R^2 = 0,729$) для сорбента с конформационно подвижными группами ИДК. Это свидетельствует о преимущественном протекании сорбции по координационно-му механизму для конформационно подвижных групп ИДК связывать металлы.

Конформационная подвижность может влиять на состав поверхностных комплексов, когда даже при относительно низкой плотности закрепляемого на поверхности лиганда возможно частичное образование комплексов состава 1:2 (M:L).

При использовании в качестве элюентов разбавленных растворов неорганических кислот, не образующих комплексов с разделяемыми металлами, сорбенты с закрепленными комплексообразующими группами ИДК проявляют заметные катионообменные свойства (рис. 8.8). В этих условиях заметно удерживаются не только катионы переходных и щелочно-земельных металлов, но и катионы щелочных металлов. Для подавления ионообменных взаимодействий, обусловленных электростатическим притягиванием или отталкиванием разделяемых катионов металлов и заряженных функциональных групп, можно использовать увеличение ионной силы элюента добавлением сильных электролитов в виде нитратов или перхлоратов

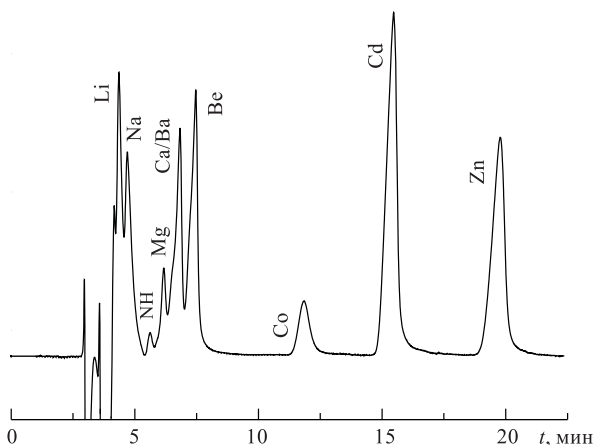


Рис. 8.8. Разделение модельной смеси катионов металлов. Колонка: Диасорб 130 ИДК, $250 \times 4,0$ мм, 6 мкм. Элюент: 8×10^{-3} М сульфосалициловая кислота; расход элюента: 1,0 мл/мин. Детектор: кондуктометр. Проба: 10 мкл смеси, содержащей 10 Li; 35 Na; 28 NH_4 ; 8 Mg, 30 Ca; 60 Ba; 14 Be; 18 Co; 200 Cd и 100 Zn (мкг/мл)

щелочных металлов и/или путем повышения температуры хроматографической колонки. В первом случае эффект отражает суть уравнения (8.6). Во втором случае изменение соотношения вкладов ионного обмена и комплексообразования на поверхности в удерживание катионов переходных металлов происходит за счет различия в температурных эффектах этих процессов. Хорошо известно, что эндотермический тепловой эффект обычных ионообменных гетерофазных равновесий не превышает 2–3 кДж/моль, поэтому повышение температуры хроматографической колонки редко используется в ионной и ионообменной хроматографии для изменения селективности разделения. В то же время при комплексообразовании тепловые эффекты экзотермичны и выше по абсолютной величине, чем в ионном обмене [211].

Сочетание эффектов одновременного увеличения температуры хроматографической колонки и ионной силы элюента позволяет добиться максимального вклада комплексообразования на поверхности в удерживание катионов переходных металлов и лантаноидов. В результате наблюдается линейная корреляция удерживания катионов металлов с константами устойчивости соответствующих комплексов. Так, при изократическом разделении лантаноидов на силикагеле с привитой ИДК при повышенной ионной силе элюента и температуре наблюдали (рис. 8.9) соответствие

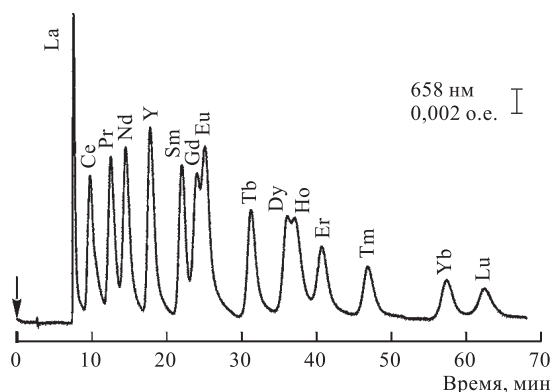


Рис. 8.9. Изократическое разделение смеси 13 лантаноидов и Y^{III} . Колонка: Диасорб ИДК, $250 \times 4,0$ мм, 6,5 мкм. ПФ: $1,6 \cdot 10^{-2}$ М HNO_3 — 0,5 М KNO_3 ; расход 1,0 мл/мин, 65 °С. Объем пробы 20 мкл. Концентрация металлов: 1 мкг/мл в 0,2 % HNO_3 . Фотометрическое детектирование с ПКР с арсеназо III, $\lambda = 658$ нм [213]

порядка удерживания лантаноидов константам устойчивости иминодиацетатов [212, 213]. Интересно, что известный эффект «гадолиниевого сжатия» для лантаноидов, суть которого состоит в более низкой устойчивости комплексов Gd^{III} с аминополикарбоксильными лигандами, чем для стоящего перед ним в периодической таблице Eu^{III} , также нашел свое отражение на хроматограмме, что выразилось в более слабом удерживании Gd^{III} .

Использование комплексообразующих элюентов для разделения металлов на иминодиацетатных сорбентах означает наличие конкурирующего комплексообразования в элюенте и на поверхности сорбента. Как правило, удерживание разделяемых металлов описывается сложными зависимостями, которые должны учитывать многочисленные вторичные равновесия в хроматографической системе, такие как диссоциация и адсорбция лигандов и комплексов из подвижной фазы по ионообменному и гидрофобному механизму. Ввиду сложности интерпретации механизма разделения такой подход не получил широкого распространения.

Сочетание ионообменных и комплексообразующих свойств у аминокислотных сорбентов, имеющих набор функциональных групп с равномерно распределенными значениями $\lg K_H$, позволяет разделять ионы переходных металлов по механизму комплексообразовательной хроматографии с созданием внутреннего линейного градиента pH. Такой метод концентрирования и разделения назван хроматофокусиро-

ванием (ХФ) переходных металлов [214, 215]. Методика формирования градиентов рН включает предварительное уравнивание хроматографической колонки, заполненной ионообменником, стартовым буферным раствором с высоким значением $\text{pH} = 7 \div 9$ и последующую промывку колонки полиамфолитным полибуферным элюентом с низким значением $\text{pH} = 3 \div 4$. Так, даже при использовании крупнозернистого силехрома с привитыми группами тетраэтиленпентамина (см. табл. 8.6, строка 5) и колоночной хроматографии низкого давления возможно разделение пяти переходных металлов (рис. 8.10). Выраженная комплексообразующая

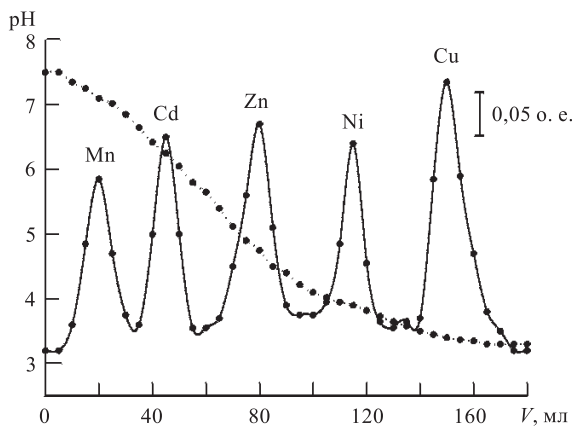


Рис. 8.10. Разделение смеси переходных металлов с использованием техники хроматофокусирования. Стекло́нная колонка K9/30, 300 × 9 мм, заполненная ТЭПА-SiO₂. Стартовый раствор: 0,025 М трис-HCl (pH 7,5), элюент: 1:8 полибуфер-74 (pH 3,5), 540 нм [214]

способность аминокислотсодержащих ХМК по отношению к ионам переходных металлов в растворах с $\text{pH} = 6 \div 8$, позволяет проводить их предварительное концентрирование после уравнивания колонки стартовым буферным раствором.

К отличительным особенностям ВЭКХИ следует отнести высокую селективность и эффективность хроматографического разделения, возможность надежного *a priori* прогнозирования разделения катионов металлов, а также расширенные возможности по применению в аналитической химии. В первую очередь это обусловлено возможностью концентрирования и разделения с использованием одной хроматографической колонки, что позволяет снизить пределы обнаружения. Другим важным преимуществом ВЭКХИ является слабое влияние ионной силы пробы на разделение, и, соответственно, определение следовых количеств металлов. Это позволяет проводить прямое определение щелочно-земельных и переходных металлов в растворах на фоне высоких концентраций солей щелочных металлов, например, в рассолах NaCl с концентрацией вплоть до 5 М, морской воде и др. [216, 217]. Более полную информацию о других применениях ВЭКХИ (анализ природных и промышленных вод, различных технологических объектов и др.) можно найти в обзоре [208].

Таблица 8.6

Химически модифицированные кремнеземы, использованные для разделения ионов металлов методом высокоэффективной комплексобразовательной хроматографии

№	Структура привитого слоя	Свойства сорбента (тип, размер пор, площадь поверхности, емкость)	Параметры колонок и носителя	Разделяемые ионы металлов	Литера- тура
1		Силикатный Baker 7	150 × 2 мм, < 40 мкм	Cu ^{II} , Zn ^{II} , Ni ^{II}	[218]
2		Nucleosil Si 100-5, 10 нм, 350 м ² /г, 885 мкмоль L/г	135 × ×4,6 мм, 5 мкм	Co ^{II} , Cd ^{II} , Cu ^{II}	[219]
3		Adsorbosil-LC, 7 нм, 480 м ² /г, 47 мкмоль Me/г	250 × 4 мм, 10 мкм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Pb ^{II}	[220]
4		Adsorbosil-LC, 7 нм, 480 м ² /г,	250 × 4 мм, 10 мкм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Pb ^{II}	[220]

Таблица 8.6 (продолжение)




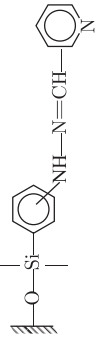
№	Структура привитого слоя	Свойства сорбента (тип, размер пор, площадь поверх- ности, емкость)	Параметры колонок и носителя	Разделяемые ионы металлов	Литера- тура
5	 $\text{---Si---}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}$ $n = 0 \div 4$	Силохром C-120, 40 нм, 120 м ² /г	300 × × 10 мм, 100–160 мкм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II}	[214]
6		Silasorb Si300, 10 нм, 300 м ² /г, 280 мкмоль L/г Adsorbosil-LC, 7 нм, 480 м ² /г, 20 мкмоль Me/г	250 × 4 мм, 10 мкм	Mg ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Co ^{II} , Fe ^{II} , Pb ^{II}	[215], [221]
7		Silasorb Si600, 6 нм, 570 м ² /г, 560 мкмоль L/г	250 × 4 мм, 5 мкм 62 × 2 мм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Cu ^{II} , Fe ^{II} , Pb ^{II} Ni ^{II} , Cu ^{II} , Fe ^{III} , Mo ^{VI} , Cr ^{III} , U ^{VI} , W ^{VI}	[222] [223]
8		Pierce CPG, 24 нм, 130 м ² /г, 25 мкмоль M/г Chromosorb LC-6 12 нм, 400 м ² /г, 18 мкмоль L/г	100 × 3 мм, 50 × 3 мм 250 × × 4,6 мм, 37–74 мкм	Zn ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} , Hg ^{II} , Fe ^{III} Fe ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II}	[224], [225] [226]
			250 × × 4,6 мм, 5 мкм	Mn ^{II} , Fe ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Co ^{II} , Pb ^{II} , Cu ^{II}	[227]

Таблица 8.6 (продолжение)

№	Структура привитого слоя	Свойства сорбента (тип, размер пор, площадь поверхности, емкость)	Параметры колонок и носителя	Разделяемые ионы металлов	Литера- тура
9		Chromosorb LC-6 12 нм, 400 м ² /г, 39 мкмоль М/г	250 × ×4,6 мм, 5 мкм	Mn ^{II} , Pb ^{II} , Fe ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Co ^{II}	[228]
10		Siliasorb Si600, 6 нм, 570 м ² /г, 30 мкмоль М/г	250 × ×4,6 мм, 10 мкм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Pb ^{II} , Zn ^{II} , Co ^{II} , Cu ^{II}	[229]
11		Siliasorb Si600, 6 нм, 570 м ² /г	250 × ×4,6 мм, 10 мкм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Pb ^{II} , Zn ^{II} , Co ^{II} , Cu ^{II}	[229]
12		Siliasorb Si300, 10 нм, 300 м ² /г, 38 мкмоль М/г	100 × ×4,6 мм	Li, Na, K, Rb, Cs, Mg ^{II} , Ca ^{II} , Sr ^{II} , Ba ^{II} , Mn ^{II} , Co ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Pb ^{II} , Cu ^{II}	[211], [230]
13		Polyol Si100, 10 нм, 300 м ² /г	250 × ×4,6 мм, 5 мкм	Mg, Fe ^{II} , Co ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Pb ^{II} , U ^{VI} , Cu ^{II}	[231]

Таблица 8.6 (продолжение)


№	Структура привитого слоя	Свойства сорбента (тип, размер пор, площадь поверх- ности, емкость)	Параметры колонок и носителя	Разделяемые ионы металлов	Литера- тура
14		КСК-Г, 12,5 нм, 300 м ² /г	250 × 4 мм, 8 мкм	Mg ^{II} , Ca ^{II} , Sr ^{II} , Ba ^{II}	[216]
				Mg ^{II} , Ca ^{II} , Mn ^{II} , Cd ^{II} , Co ^{II} , Zn ^{II} , Pb ^{II}	[232]
				Be ^{II}	[233]
		Silasorb S3300, 10 нм, 300 м ² /г 130 мкмоль L/г	250 × 4 мм, 6 мкм	P39	[212], [213]
				Mn ^{II} , Co ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Ni ^{II} , U ^{VI} , Pb ^{II}	[234]
			150 × 3 мм	Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba	[211], [235]
				Fe ^{II} , Co ^{II} , Zn ^{II} , Cd ^{II} , Pb ^{II}	[217]
			250 × 3 мм	Co ^{II} , Zn ^{II} , Cd ^{II} , Pb ^{II} , Cu ^{II}	[236]
				Mg, Ca, Mn ^{II} , Ba, Be, Co, Cd, Zn	[237], [238]
		Nucleosil 300-7, 30 нм, 100 м ² /г	100 × × 4,6 мм, 7 мкм	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ^{II} , Ca ^{II} , Sr ^{II} , Ba ^{II} , Mn ^{II} , Fe ^{II} , Co ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Cu ^{II}	[239]

Таблица 8.6 (продолжение)

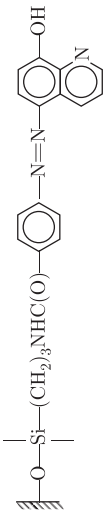
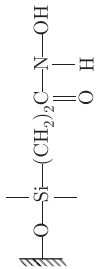

№	Структура привитого слоя	Свойства сорбента (тип, размер пор, площадь поверх- ности, емкость)	Параметры колонок и носителя	Разделяемые ионы металлов	Литера- тура
14		Nucleosil 50-5, 5 нм, 450 м ² /г	250 × ×4,6 мм, 5 мкм	Li ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺	[240]
15		Porasil B, 15 нм, 180 м ² /г, 54 мкмоль/г	250 × 4 мм, 37–74 мкм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Pb ^{II} , Zn ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , La ^{III} , Gd ^{III} , Yb ^{III}	[207]
		Polygosil 60-10, 6 нм, 500 м ² /г, 10, 27, 46, 156 мкмоль L/г	250 × 4 мм, 10 мкм	Mn ^{II} , Tl ^I , Zn ^{II} , Ni ^{II} , Co ^{II} , Cd ^{II} , Pb ^{II}	[220], [241]
		Polygosil 60-10, 6 нм, 500 м ² /г, 10, 27, 46, 156 мкмоль L/г	250 × 4 мм, 10 мкм	Mn ^{II} , Tl ^I , Zn ^{II} , Ni ^{II} , Co ^{II} , Cd ^{II} , Pb ^{II}	[220], [241]
		Adsorbosil-LC 7 нм, 480 м ² /г, 40, 190 мкмоль /г	250 × 4 мм, 10 мкм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Pb ^{II} , Zn ^{II}	[242]
16		Analytichem International	100 × 4 мм, 40 мкм	Cu ^{II}	[239], [243]
17		Grace Davidson 710, 6 нм, 0,69 мкмоль Me/г	150 × 3 мм, 10 мкм	Lu ^{III} , Tb ^{III} , Tm ^{III} , Er ^{III} , Ho ^{III} , Dy ^{III} , Tb ^{III}	[244]

Таблица 8.6 (продолжение)

№	Структура привитого слоя	Свойства сорбента (тип, размер пор, площадь поверх- ности, емкость)	Параметры колонок и носителя	Разделяемые ионы металлов	Литера- тура
18		Silasorb Si300, 10 нм, 300 м ² /г 100 мкмоль L/г	50 × 4,6 мм 150 × ×4,6 мм 250 × ×4,6 мм, 7,5 мкм	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Cu ^{II} , Fe ^{II} , Pb ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II}	[245], [246]
19		CT 60, 300 м ² /г, 560 мкмоль L/г	62 × 2 мм, 40–100 мкм	Ni ^{II} , Zn ^{II} , Cd ^{II} , Mn ^{II} , Lu ^{III} , La ^{III} , Be ^{II} , Al ^{III}	[247]
20		80 мкмоль L/г	100 × ×4,6 мм, 25–40 мкм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Cu ^{II} , Pb ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Hg ^{II}	[249]
21		Adsorbosil LC, 7 нм, 480 м ² /г, 35 мкмоль Me/г	250 × 4 мм, 10 мкм	Mn ^{II} , Cd ^{II} , Zn ^{II} , Cu ^{II} , Fe ^{II} , Pb ^{II}	[220]

8.2.5. Хроматография биополимеров. До недавнего времени анализ и выделение биополимеров осуществляли почти исключительно с использованием сорбентов на основе органических полимеров и мягких гелей, обладающих незначительной неспецифической сорбцией. Развитие биотехнологии, медицинской диагностики и ряда других областей потребовало создания высокоскоростных и производительных хроматографических методов разделения, очистки и анализа биополимеров. Однако недостатки полимерных носителей, особенно сильно проявляющиеся при возрастании диаметра пор, препятствуют использованию таких материалов в различных технологических схемах разделения и аналитического контроля биополимеров.

Большой интерес в качестве сорбентов для разделения таких соединений представляют кремнеземные материалы, сохраняющие жесткость каркаса и достаточную механическую прочность при увеличении размеров пор. Кроме того, такие материалы не подвержены биологическому воздействию и выдерживают различные виды стерилизации.

В ряде случаев может успешно применяться для разделения и очистки биополимеров (иммуноглобулины, яичный альбумин, интерферон, растительные вирусы) чистый кремнезем, однако многие природные соединения слишком прочно удерживаются на нем [250]. Устранение адсорбции путем изменения состава элюента не всегда возможно, а зачастую приводит к потере биологической активности разделяемых объектов [251]. В этом случае химическое модифицирование кремнезема — единственный путь создания сорбентов с необходимой спецификой поверхности.

Для ЖХ биополимеров применяются практически все упомянутые виды хроматографии: эксклюзионная, адсорбционная (в основном обращенно-фазовый вариант), ионообменная и даже лигандообменная (называемая в этом случае металл-хелатной) хроматография.

Одним из основных требований к сорбентам для биополимеров является соответствие размеров пор сорбента размерам молекул разделяемых соединений. Причем это условие важно не только в эксклюзионной, но и в других вариантах хроматографии, где оно определяет емкость сорбента по отношению к тому или иному веществу. Для белковых молекул проникновение в поры адсорбента начинается при отношении их диаметров к диаметру пор кремнезема d/d_p равном единице, а свободная диффузия происходит лишь при $d/d_p < 0,2$. В случае же жестких частиц (вирус бешенства, вирус клещевого энцефалита) проникновение начинается при $d/d_p \leq 0,5$ [251]. Используя соотношения между величиной «исключенного размера» — наибольшего диаметра пор носителя, в которые молекулы данного вида еще не заходят, и молекулярной массой M [252] ($M \approx 4d^2$ для клубкообразных полимеров), получим, что обычно используемые в ВЭЖХ сорбенты с диаметрами пор 10 нм пригодны лишь для биополимеров массой не более 40 000, причем и в этом случае будет использована лишь часть поверхности сорбента. Еще резче это проявляется на узкопористых кремнеземах. Например, по измерению адсорбции красителя бромфенолового красного на силикагеле КСС-3 со средним диаметром пор около 5 нм при pH около 10 и низкой ионной силе раствора для проникновения в поры ионов красителя, диаметр которых примерно в 4 раза меньше размера пор, установлено, что доступной для них является только около 20 % поверхности пор [253].

В связи с этим для ВЭЖХ белков и других полимеров выпускаются специальные сорбенты с диаметрами пор 30 и 50 нм. Однако и такие поры для многих классов биополимеров являются недостаточными. В этом случае используют макропористые кремнеземы (макропористые стекла и силикагели, аэросилогели),

набор которых, выпускаемый промышленностью, покрывает весь диапазон диаметров пор вплоть до нескольких микрометров [251].

Увеличение размеров разделяемых молекул приводит к значительному снижению эффективности колонок (диффузионные осложнения), и поэтому для крупных белков и других биополимеров широко используется обычная техника колоночной хроматографии. Для повышения эффективности используют меньшие скорости элюирования по сравнению с обычными для ВЭЖХ.

Важнейшим требованием к сорбентам для хроматографии биополимеров является полная десорбция анализируемых соединений. Казалось бы, что при больших размерах разделяемых молекул они менее чувствительны к однородности поверхности, однако любые дефекты покрытия могут привести к необратимой сорбции. Это связано с наличием на периферии макромолекул многих биополимеров кислотных и основных групп, способных к сильным взаимодействиям с различными адсорбционными центрами, а также с многоточечной адсорбцией макромолекул. Эти взаимодействия не всегда можно устранить введением добавок в элюент.

Необратимость сорбции может наблюдаться и в случае однородных покрытий, например ODS-сорбентов, для достаточно гидрофобных биополимеров. Одним из возможных методов преодоления необратимой сорбции является применение «мультифаз» [254], когда путем прививки 1-октадецена и ненасыщенных карбоксикислот на частицы кремнезема (диаметр 5 мкм, поры 30 нм) синтезируют закапсулированные сополимером частицы для жидкостной хроматографии белков. Эти мультимодальные частицы могут проявлять как гидрофобные взаимодействия, так и образовывать водородные связи с полярными соединениями. При определении хроматографических характеристик таких мультимодальных частиц для разделения пептидов и белков оказалось, что в условиях обращенно-фазового разделения эти сорбенты более стабильны и обеспечивают лучшее обнаружение, особенно для больших молекул белков (мол. масса > 500 000), в сравнении с типичным октилкремнеземом. Если закапсулированные полимером частицы полностью гидрофобны, то они дают для белков широкие пики, но введение гидрофильных групп —COOH в закапсулированную сополимером поверхность для образования мультимодальной фазы способствует значительному сужению пиков. Когда применялись мультимодальные сорбенты, на хроматограммах было разрешено больше пиков при разделении сложных смесей белков, таких как усваивающиеся белки, чем при использовании полностью гидрофобных закапсулированных полимером частицами.

Выше уже обсуждались возможности изменения гидрофобности обращенно-фазовых покрытий путем изменения длины или плотности прививки углеводородных групп. Эффективным средством устранения слишком сильной адсорбции белков является использование в качестве модификаторов перфторированных углеводородов [255]. При этом разделение происходит в соответствии с общими закономерностями обращенно-фазовой хроматографии, но дисперсионные взаимодействия с фторированной поверхностью значительно слабей.

Для разделения и анализа биополимеров широко используется эксклюзионная хроматография, где основным требованием к сорбентам является полное отсутствие адсорбции разделяемых соединений. Материалы на основе кремнезема индуцируют неспецифические взаимодействия с белками в водной среде из-за природы их поверхности (в основном из-за силанольных групп). Поэтому поверхность кремнезема должна быть модифицирована в целях использования сорбентов на его основе

для высокоэффективной эксклюзионной хроматографии (ВЭХ) белков. Уже обработка кремнезема γ -аминопропилтриэтоксисилоном приводит к значительному снижению адсорбции белков [256], но наибольшее распространение получили сорбенты с привитыми гликолевыми группами, предложенные Ф. Ренье с соавт. [257]. Следует, однако, иметь в виду, что промышленные сорбенты для эксклюзионной хроматографии все же проявляют свойства катионо- и анионообменников, а также заметные гидрофобные взаимодействия. Показано, что такие взаимодействия можно свести к минимуму изменением ионной силы элюента и оптимизацией pH [258]. В ряде случаев эти эффекты могут быть использованы и для повышения селективности разделения. Кремнеземы, модифицированные аминопропильными и эпоксигруппами, являются удобными промежуточными сорбентами, пригодными для последующего модифицирования, еще больше снижающего адсорбцию биополимеров [257, 259–264].

Интересный способ получения сорбента для ВЭХ предложен в работе [265], где шарики кремнезема покрывали гидрофильными полимерными гелями (декстранами различной молекулярной массы), содержащими определенное количество диэтиламиноэтильных групп (ДЕАЕ). Важно, что носители, модифицированные декстраном, минимизируют адсорбцию белков и их фрагментов из водных растворов. Для изменения размера пор в зависимости от температуры на поверхность шариков из декстран-ДЕАЕ-пористого кремнезема наносили изменяющий объем при температурных изменениях поли(N-изопропилакриламид) (ПИПАА). Структура этих сорбентов до и после модифицирования была исследована методами сканирующей электронной (СЭМ) и сканирующей силовой микроскопии (ССМ). Модифицирование кремнезема слоем декстран-ДЕАЕ и ПИПАА улучшает нейтральность сорбента и минимизирует неспецифические взаимодействия между сорбентом и белками в растворе. При низкой температуре сорбент, модифицированный ПИПАА, проявлял высокую разрешающую способность в ВЭХ, что позволило получить лучшее разрешение белков и их фрагментов, но при более высокой температуре за счет гидрофобных взаимодействий ПИПАА с некоторыми белками время их выхода возрастает.

Билирубины могут быть довольно быстро (за 15 мин) разделены, и определено их количественное содержание при прямом вводе плазмы в ISRP-колонку (Internal Surface Reversed Phase — column) [266]. Отчетливые пики В_и были получены при использовании простой подвижной фазы — ацетонитрил : 0,5 М трис-НСl (20 : 80 объемн., pH = 7,2). Когда образцы сыворотки свиней и лошадей проанализировали с использованием техники прямого ввода, то были получены четыре пика билирубинов, и обнаружилась действительная корреляция между суммой высот пиков билирубина (дд-билирубина, диконъюгированного билирубина, моноконъюгированного билирубина и неконъюгированного билирубина — приведены в порядке выхода из колонки), наблюдаемых в ВЭЖХ, и общим содержанием билирубинов, измеренных стандартной независимой методикой (подробнее о применении техники прямого ввода см. в гл. 9).

Высокой разрешающей способностью в разделении биополимеров обладают ионообменные сорбенты, среди которых наиболее успешно используются кремнеземы, модифицированные полиэтиленгликолем, — анионообменники [267] и слабые катионообменники [268]. И хотя полиэтиленглимин практически не повышает устойчивости сорбентов в сильнощелочных средах, при умеренных pH такие сорбенты проявляют высокую стабильность. Следует иметь в виду, что при разделении на разных анионообменниках могут наблюдаться различия в форме пиков и удерживании.

Как показало кинетическое исследование [269] явления массопереноса бычьего сывороточного альбумина (БСА) в двух разных анионообменных колонках (Resource-Q и TSK-GEL-DEAE-5PW), концентрационная зависимость общего коэффициента скорости массопереноса показывает, что при хроматографическом разделении в колонках и анионообменниках происходят несколько процессов: продольная дисперсия, массоперенос из жидкости в частицу, диффузия внутри частиц и адсорбционно-десорбционные процессы. В колонке Resource-Q диффузия внутри частиц дает основной вклад в уширение полосы по сравнению с уширениями от других процессов. Коэффициент диффузии по поверхности БСА имеет положительную концентрационную зависимость, которой, по-видимому, можно объяснить линейную зависимость коэффициента скорости массопереноса от концентрации БСА. С другой стороны, в колонке TSK-GEL-DEAE-5PW вклад адсорбции/десорбции имел почти такую же величину, как вклад из-за диффузии внутри частиц. В целом кинетика массопереноса на этих двух анионообменниках имеет некоторые отличия. Авторы делают вывод, что положительная концентрационная зависимость коэффициента диффузии по поверхности может быть объяснена моделью гетерогенной поверхности.

Несмотря на важность развития методов аналитического контроля биополимеров с помощью ХМК, наиболее значительных успехов следует ожидать от применения ХМК в промышленных процессах выделения и очистки биополимеров, где уже достигнуты обнадеживающие результаты, например в производстве очищенных вирусных вакцин [270].

Именно в промышленных процессах в наибольшей степени должны проявиться преимущества кремнеземных аффинных сорбентов. Такие работы проводятся, в том числе и в России, с 70-х годов [263, с. 278–279, 282, 340; 271].

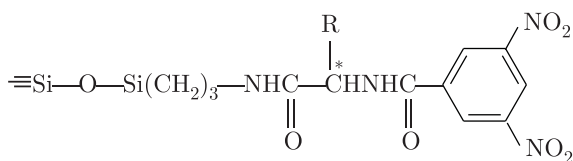
8.2.6. Хиральные неподвижные фазы. Расширение области применения оптически активных соединений в биохимии, медицине, фармакологии, тонком органическом синтезе способствовало развитию методов получения и разделения этих соединений, среди которых широкое распространение получили асимметрический катализ и хроматография на хиральных неподвижных фазах. Это вызвало повышенный интерес к модифицированным неорганическим оксидам, химически модифицированным хиральными молекулами, и в первую очередь ХМК, как к классу материалов, наиболее полно удовлетворяющих требованиям катализа и хроматографии.

Энантиоселективность хиральных сорбентов, получаемых гетерогенизацией мономерных или полимерных молекул на поверхности оксидов, должны обеспечивать как минимум трехточечное взаимодействие привитых хиральных лигандов или фрагментов полимерной цепи с оптически активным субстратом согласно известному принципу Далглиша [272]. К числу таких взаимодействий относят донорно-акцепторные, водородные, стерические и др., поэтому прививаемые хиральные молекулы имеют сложное строение с несколькими функциональными группами различной природы. Эффективность действия хиральных сорбентов определяется разницей в энергии образования диастереомерных комплексов субстрат — лиганд. Помимо правильного выбора хиральных лигандов важное значение имеет способ получения хиральных сорбентов. Их синтез достаточно трудоемок и требует применения дорогостоящих реагентов по следующим причинам: а) необходимость сохранения хиральной конфигурации прививаемых лигандов; б) сохранение после прививки реакционной способности функциональных групп, обеспечивающих

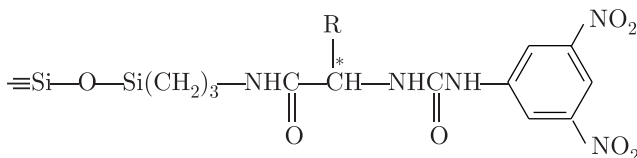
трехточечное взаимодействие; в) необходимость фиксации хиральной молекулы на поверхности оксида строго определенным образом во избежание мешающего влияния и стерических затруднений образования диастереомерных комплексов со стороны соседних привитых молекул и поверхности оксида. На практике это достигается применением длинной гибкой «ножки» или «разбавлением» привитых хиральных лигандов на поверхности носителя, уменьшением их поверхностной концентрации.

Около 80–90 % хиральных сорбентов описаны как неподвижные фазы для ВЭЖХ, и поскольку универсальной хиральной неподвижной фазы быть не может (см. разд. 6.7), то к настоящему времени изучено огромное количество различных типов хиральных неподвижных фаз.

Хиральные фазы Пиркла. Наиболее удачный подход к созданию хиральных фаз для прямого разделения энантимеров был предложен Пирклом, который закрепил (R)-N-3,5-динитробензоилфенилглицин и (S)-N-3,5-динитрофениллейцин на поверхности аминопропилсиликагеля [273]. Полученные амидные хиральные фазы содержат четко выраженные фрагменты для трехточечного взаимодействия и селективного распознавания энантимеров. Электроноакцепторная динитрофенильная группа обеспечивает первичную координацию разделяемых энантимеров ароматических соединений за счет образования прочных $\pi - \pi$ -комплексов с арильными радикалами. Атом водорода амидной группы и карбонилы отвечают за образование водородных связей с полярными группами сорбатов, а объемный фенильный или изобутильный радикал R создает стерические препятствия при координации одного из энантимеров. Существенное значение для распознавания имеет расстояние между точками взаимодействия, размеры радикала R и π -акцепторные свойства фенильного радикала, поэтому в последующих работах структуру привитых молекул модифицировали, используя пентафторфенильный радикал вместо 3,5-динитрофенильного [274], еще более объемный нафтильный заместитель R при асимметрическом атоме углерода.



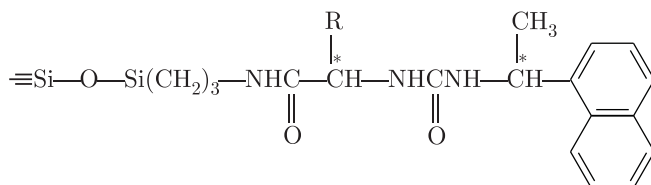
Дальнейшее развитие этот подход получил в так называемых мочевиновых хиральных фазах общей структуры:



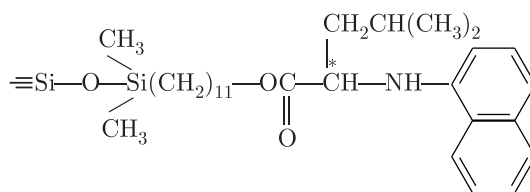
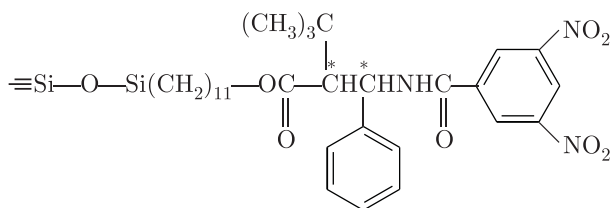
Замена амидной группы на мочевиновую позволяет повысить вероятность распознавания и расширить круг разделяемых соединений. Аналогично амидным фазам,

в качестве объемного заместителя R служат изопропильный, *трет*-бутильный или фенильный остатки.

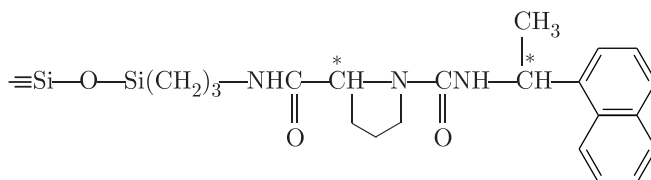
Следует отметить, что если в первоначально разработанных хиральных фазах Пиркла привитые молекулы содержат один асимметрический центр, то последние сорбенты этого класса содержат уже два асимметрических центра и π -электронодонорный нафтильный остаток вместо π -электроноакцепторного 3,5-динитрофенильного остатка:



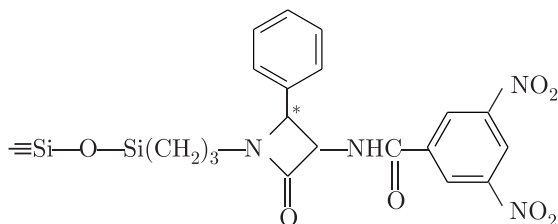
Определенное ограничение на подвижность хирального селектора, связанное с короткой ножкой, соединяющей его с поверхностью силикагеля, отсутствует у хиральных фаз β -Gem 1 и Naphthylleucine, выпускаемых компанией «Regis» (США). В этих фазах хиральный селектор отделен от поверхности силикагеля ундециленовым спейсером:



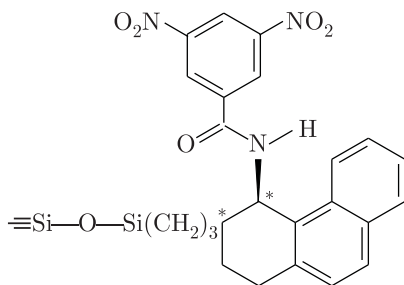
Интересно, что в качестве совмещенного заместителя R, асимметрического атома углерода и соседними с ним амидной и карбонильной группами могут выступать фрагменты молекулы пролина или индолин-2-уксусной кислоты:



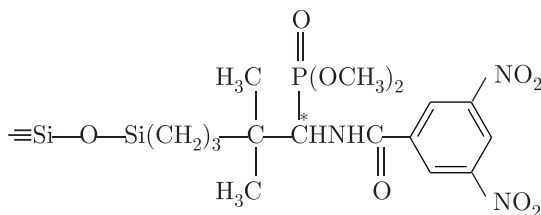
Логическим развитием данного подхода явилось создание хиральной фазы Pirkle 1-J, в структуру которой был включен необычный β -лактам:



Следующим этапом в развитии хиральных фаз Пиркла явилось совмещение двух асимметрических центров, π -электронодонорного и π -электроноакцепторного фрагментов в одной закрепленной на поверхности силикагеля молекуле 4-[(3,5-динитробензоил)амино]-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен-2-ил]пропила, что привело к созданию наиболее универсальной хиральной фазы, известной под названием Whelk-O 1:



Высокая селективность хирального селектора, известного под названием α -Burke 2, при разделении энантиомеров большой группы широко распространенных лекарственных препаратов β -блокаторов была достигнута при закреплении на поверхности силикагеля диметил-N-3,5-динитробензоил- α -амино-2,2-диметил-4-пентилфосфоната:



Таким образом, на примере указанных хиральных фаз можно проследить основные приемы дизайна новых хиральных селекторов и совершенствования известных.

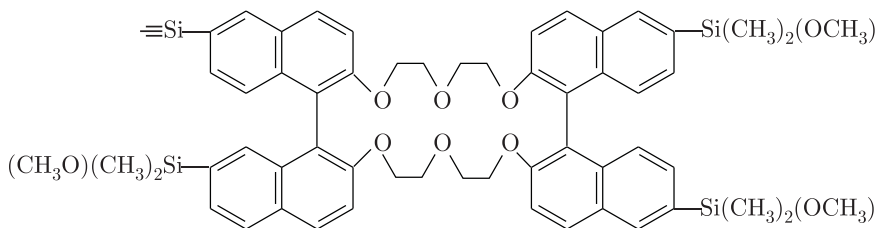
Другим распространенным способом получения хиральных фаз, близких по свойствам к фазам Пиркла, является гетерогенизация алкалоидов. Особенно удобно использовать для этих целей алкалоиды семейства *Cinchona* (хинин, хинидин, цинхонин, цинхонидин), содержащих винильную группу в молекулах, что позволяет получить соответствующее триэтоксисилильное производное для модифицирования силикагеля [275]. Из других алкалоидов, иммобилизованных на поверхности силикагеля, можно выделить эфедрин, использованный не только в хроматографии, но и в асимметрическом катализе [276, 277].

Хиральные фазы для лигандообменной хроматографии. Отличительной особенностью лигандообменной хроматографии является образование поверхностных комплексов относительно сорбированного атома переходного металла, обычно меди (II). Большинство сорбентов для лигандообменной хроматографии энантиомеров содержит аминокислотные остатки пролина и оксипролина.

Как правило, закрепление этих аминокислот на поверхности силикагеля осуществляется методом поверхностной сборки. Хотя в качестве активных функциональных групп для закрепления аминокислот можно использовать терминальные amino-, меркапто- или галогидные группы, предпочтение отдается иммобилизации аминокислот по эпоксигруппам, поскольку в этом случае незначительное протекание поверхностной реакции и присутствие непрореагировавших гидроксильных групп несущественно сказывается на энантиоселективности разделения. Наиболее широко данный способ применил Г. Гюбитц с сотр. [278], получивший хиральные неподвижные фазы для лигандообменной ВЭЖХ путем прививки оптических изомеров аминокислот гетероциклического ряда: пролина, оксипролина, азетидинкарбоновой и пилеколиновой кислот, эфедрина и др. Для прививки в этом случае не требуется дополнительной модификации прививаемых лигандов, а процесс прививки заключается в обработке поверхности модифицированного носителя раствором натриевой соли аминокислоты в диметилформамиде.

Помимо аминокислотных хиральных фаз для разделения энантиомеров описано применение силикагеля с привитыми (D)-пеницилламином [279], L(+)-винной кислотой [280] и силикагеля со слоем полистирола с привитыми молекулами N,N'-дибензил-1,2-пропандиамина [280].

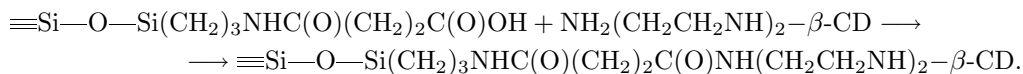
Хиральные фазы с привитыми хиральными краун-эфирами и циклодекстринами. Одной из первых и наиболее успешных попыток получения хиральной неподвижной фазы для ВЭЖХ явилась работа Крама [281] по закреплению на поверхности силикагеля макроциклической хиральной молекулы дибинафтил-22-краун-6:



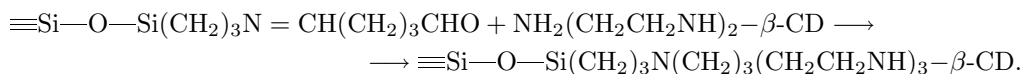
Поверхностная концентрация хирального макроциклического лиганда составила 0,13 групп/нм², что соответствует предельному заполнению поверхности использованного силикагеля таким объемным лигандом. Сорбент дополнительно обрабатывали триметилхлорсиланом с целью блокировки оставшихся силанольных групп. Высокая энантиоселективность полученной хиральной фазы определяется образованием прочного комплекса включения с фиксацией молекулы внутри полости за счет водородных связей с кислородными атомами краун-эфира и расположением заместителя при асимметрическом атоме субстрата относительно объемных бинафтильных фрагментов лиганда. При разделении рацематов аминокислот на таком хиральном сорбенте энантиоселективность колеблется в пределах от 1,4 до 26,0. Сложность получения и невысокая эффективность хроматографического разделения ограничивает применение подобных сорбентов.

Напротив, доступность молекул циклодекстринов или циклических олигосахаридов, химические свойства которых подобны краун-эфирам, определила широкое распространение ХМК с привитыми циклодекстринами и их аналогами. Наиболее широко распространены α -, β - и γ -циклодекстрины, содержащие соответственно 6, 7 и 8 остатков D-глюкозы, соединенных в цепь через 1,4-связи. Пространственная конфигурация циклодекстринов напоминает тороидальное тело с внутренней полостью диаметром 0,57, 0,78 и 0,93 нм, что оптимально для образования прочных комплексов включения с органическими молекулами различных размеров (за счет гидрофобных взаимодействий). Хиральность циклодекстринов определяется спиралеобразным расположением гидроксильных групп по верхнему и нижнему краям тороидального кольца молекулы, а энантиоселективность соответствующих неподвижных фаз определяется совокупностью водородных связей и гидрофобных взаимодействий с субстратом. Закрепление циклодекстринов на поверхности кремнезема представляет довольно сложную синтетическую задачу. Важным условием получения эффективного хирального сорбента является необходимость длинной гибкой ножки, связывающей молекулу циклодекстрина с поверхностью, а также использование макропористого силикагеля в качестве матрицы. Выполнение этих условий обеспечивает необходимую подвижность молекулы циклодекстрина относительно поверхности. Известно несколько подходов к решению этой задачи.

Шоно с сотр. [282] использовал активированный N-сукцинимидом аминопропилсиликагель, к которому с помощью сшивающего агента 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида гидрохлорида (ЭДАК) присоединяли молекулы α - или β -циклодекстринов:

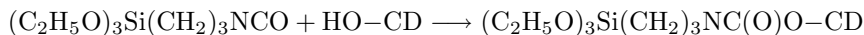


Аналогично прививали перметилированные α - и β -циклодекстрины. Для прививки β -циклодекстрина можно использовать активированный глутаровым альдегидом аминопропилсиликагель [282]:



Более простой способ был предложен теми же авторами [283], которые видоизменили схему синтеза: использовали тетраэтиленпентаминопропилсиликагель, но получив предварительно реакционноспособное тозилъное производное циклодекстрина. При этом прививка молекул циклодекстрина протекает в мягких условиях.

Единственной методикой прививки циклодекстринов методом иммобилизации явилась обработка последних триэтоксисилилпропилизоцианатом [284]:



с получением высокореакционноспособного модификатора поверхности. При добавлении в реакционную смесь фенилизоцианата или пропилизоцианата возможно дополнительное преобразование гидроксильных групп циклического олигосахарида в фенил- или *n*-пропилкарбаматные группы.

Д. Армстронг [285] предложил наиболее простой и удобный способ закрепления циклодекстринов, включающий прямое взаимодействие силикагеля с активными эпоксигруппами с α -, β - и γ -циклодекстринами в диметилформамиде. В настоящее время наметилась тенденция к расширению числа хиральных ХМК с привитыми циклодекстринами за счет модификации гидроксильных групп углеводов после прививки в метоксильные [286], ацетильные, толуоильные, нафтил- или 2,6-диметилфенилкарбаматные [287].

Высокая эффективность и разрешающая способность хроматографических колонок, заполненных ХМК с привитыми циклодекстринами и их замещенными аналогами, доступность данного класса хиральных лигандов предопределила их широкое распространение. К числу недостатков следует отнести нестабильность работы этих фаз, связанную с изменением сорбционной емкости вследствие образования прочных комплексов включения с некоторыми соединениями, а также определенные ограничения по размеру разделяемых энантиомеров, накладываемые размером внутренней полости циклических олигосахаридов. Последнего недостатка лишены хиральные фазы с привитыми циклическими антибиотиками ванкомицином, тикопланином, тикопланина агликоном, которые содержат несколько внутренних полостей, пригодных для хирального распознавания различных органических молекул [288, 289] (рис. 8.11).

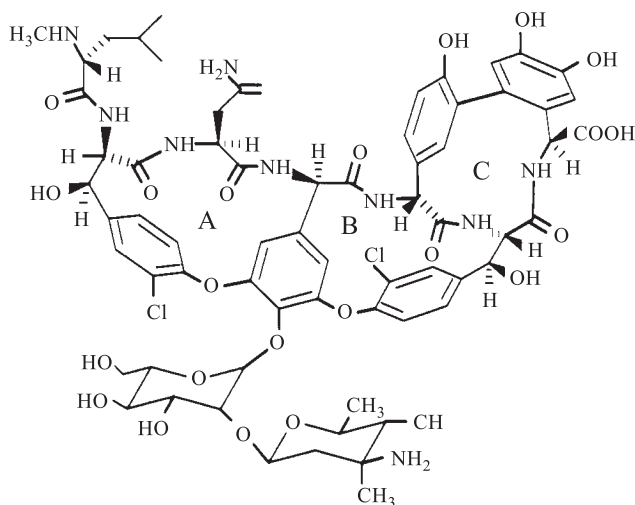


Рис. 8.11. Структура макроциклического антибиотика ванкомицина

Так, в молекуле ванкомицина имеются три различные по размеру полости включения (А, В, С), 18 хиральных центров, многочисленные функциональные группы,

обеспечивающие водородные связи и $\pi - \pi$ -взаимодействия с распознаваемыми молекулами. Многообразие возможных взаимодействий обеспечивает приемлемое разделение энантиомеров различных соединений на сорбентах с привитыми антибиотиками, промышленно выпускаемыми под торговым названием «Chirobiotic». Аналогичный механизм разделения характерен для сорбентов с привитыми белками.

Хиральные фазы с привитыми белками. Различное сродство белков и гликопротеинов к оптическим изомерам биологически активных соединений было давно известно в биохимии и фармакологии. Однако лишь в 1982 г. очевидная идея использовать иммобилизованные белки для хроматографического разделения оптических изомеров была реализована Алленмарком и Херманссоном [290, 291], закрепивших на поверхности силикагеля бычий сывороточный альбумин (БСА) и оросомукоид (α_1 -кислый гликопротеин) соответственно. Практически сразу после этого данные сорбенты стали выпускаться под промышленными названиями «Resolvosil BSA» и «EnantioPac AGP». Сорбенты с привитыми белками проявили высокую энантиоселективность при разделении оптических изомеров широкого круга лекарственных препаратов и, соответственно, нашли применение для изучения фармакокинетики и фармакодинамики действия отдельных энантиомеров. Вслед за этим были получены и изучены хиральные фазы на основе силикагеля с привитыми белками авидином [292], овальбумином и миоглобином [293]; гликопротеином овомукоидом [294, 295]; ферментами лактатдегидрогеназой [293], трипсином [293, 296], α -химотрипсином [296] и различными целлюлазами [297].

Несмотря на большое количество работ механизм удерживания на хиральных фазах с иммобилизованными белками практически невыяснен. Нередко механизм разделения ассоциируют с аффинной хроматографией. Отмечено, что удерживание и энантиоселективность в значительной степени определяются рН и ионной силой водных буферных растворов, используемых в качестве подвижной фазы, а также добавками изопропанола и ион-парных агентов (органических кислот, аминов). Хроматографическое удерживание разделяемых соединений по-разному зависит от перечисленных факторов даже для соединений близких по химической структуре [298]. Очевидно, третичная структура белковых макромолекул обеспечивает наличие множественных (возможно, для каждого соединения своего) хиральных центров, характеризующихся уникальной совокупностью гидрофобных и ионообменных взаимодействий.

Как правило, иммобилизация белков на поверхности кремнезема проводится методами, широко используемыми для закрепления аминокислотных лигандов в аффинной хроматографии (см. разд. 7.4), однако для повышения стабильности хиральных фаз данного типа используют поперечную сшивку молекул белков. В работе [299] хиральная фаза была получена простой поперечной сшивкой глутаровым альдегидом молекул БСА, адсорбированных на поверхности силикагеля, при этом особо отмечено, что отсутствие прочной ковалентной связи БСА с поверхностью носителя существенно не изменяет стабильности фазы.

Важным недостатком хиральных неподвижных фаз с привитыми белками является невысокая нагрузочная емкость хроматографических колонок, что свидетельствует о наличии в макромолекуле одного или нескольких центров стереоспецифического связывания, соответственно, большая часть иммобилизованного белка является балластом. Вследствие ограниченного количества доступных белковых молекул в последнее время наметились тенденции к направленному изменению

свойств макромолекул путем химической модификации концевых аминокислотных остатков с целью изменения заряда, гидрофобности, стерических факторов; использования биосинтетических аналогов за счет ввода или исключения определенных аминокислот методами геной инженерии; отбора наиболее перспективных фрагментов ферментативного гидролиза белковых молекул; пептидного синтеза [293]. Целью модификации является либо увеличение числа стереоспецифических центров в макромолекуле, либо уменьшение размеров макромолекулы и увеличение поверхностной концентрации привитого лиганда меньшего размера. В обоих случаях достигается увеличение числа стереоспецифических центров в объеме слоя сорбента.

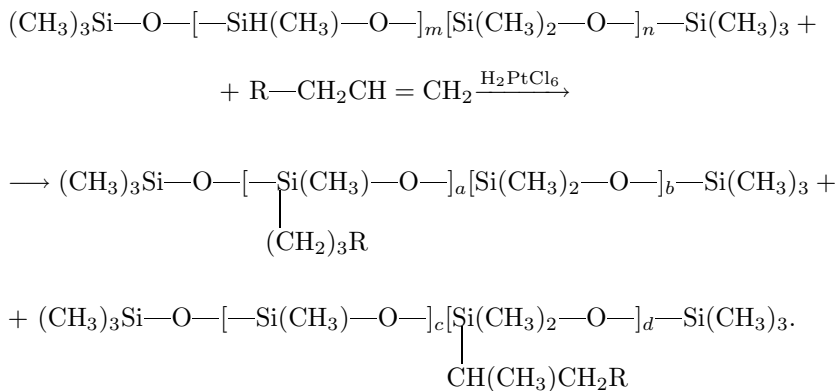
Оригинальный прием хроматографического разделения энантиомеров использован в работе [296]. Ее авторы применили хроматографическую колонку, заполненную силикагелем с привитыми протеазами трипсином и α -химотрипсином, для разделения метиловых эфиров D,L-аминокислот. При этом в полной мере реализуется стереоспецифическая способность данных ферментов к расщеплению эфирных связей только в эфирах L-аминокислот. При введении в хроматографическую колонку (авторы называют ее ферментативным реактором) смеси метиловых эфиров D,L-аминокислот происходит количественный ферментативный гидролиз L-формы. Высокая «условная энантиоселективность» разделения для ароматических кислот от 2,5 до 17,6 связана не столько с селективным распознаванием, сколько с заметными различиями в хроматографических свойствах свободной аминокислоты и ее метилового эфира. Другой, не менее эффективной, возможностью создания белковых хиральных фаз может оказаться закрепление на поверхности силикагеля моноклональных антител на определенный хиральный оптически активный субстрат, хотя в этом случае может возникнуть вопрос об универсальности использования таких сорбентов.

Хиральные фазы с привитыми изоструктурными полимерами. Среди сорбентов с привитым полимерным слоем можно выделить две основные группы. В одну из них входят сорбенты с включенными в полимерную цепь хиральными фрагментами. Такая группа создавалась с целью увеличения стабильности хиральной стационарной фазы и снижения отрицательного эффекта силанольных групп силикагеля на качество хроматографического разделения. В этом случае полимерный слой играет роль своеобразной хиральной подложки или промежуточного слоя между силикагелем и закрепленными хиральными молекулами. Другая группа сорбентов с полимерным слоем предусматривала хроматографическое разделение энантиомеров за счет пространственной структуры самого полимера.

Так, в работе [300] поверхность силикагеля обрабатывали продуктом взаимодействия 3-аминопропилтриэтоксисилана с хлорметилированным линейным полистиролом с последующей прививкой L-оксипролина по хлорметильным группам. В этом случае полимерный слой прочно связан с поверхностью силикагеля за счет взаимодействия триэтоксисилильных групп с силанольными, что позволяет эксплуатировать полученную хиральную фазу для разделения D,L-аминокислот в варианте лигандообменной хроматографии в сравнительно жестких условиях: слабобокислые ($\text{pH} = 4,0 \div 4,5$) водные элюенты, термостатирование хроматографической колонки при температурах до 80°C .

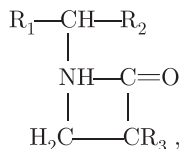
Большое количество хиральных сорбентов синтезировали на основе промышленно выпускаемых полисилоксанов следующей структуры, которые находят широкое применение в качестве неподвижных фаз в ГЖХ. Наиболее удачная схема введения

хиральных молекул в полимерную цепь по реакции гидросилилирования была предложена Г. Шомбургом с сотр. [301]:



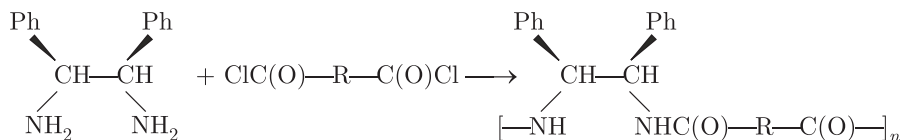
В качестве хиральных фрагментов R были использованы (R)-N-(3,5-динитробензоил)-D-фенилглицилаты 10-ундецен-1-ола и пропен-1-ола, ундециловый эфир N-(2-нафтил)-аланина, (1-нафтил)этил-10-ундециламида и др. [301, 302]. Полученными полисилоксанами обрабатывали поверхность силикагеля. Несмотря на значительный расход в процессе синтеза платинохлористоводородной кислоты, полученные хиральные фазы отличает высокая термостабильность, что позволяет использовать их не только в жидкостной, но и в сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ). Отмечено, что с увеличением толщины полимерного слоя и, соответственно, объемной (по отношению к объему неподвижной фазы в колонке) концентрации хирального селектора, увеличивается энантиоселективность разделения при одновременном снижении эффективности разделения, вследствие увеличения сопротивления массопереносу.

Г. Блашке с сотр. [303] синтезировал несколько хиральных фаз путем адсорбции хиральных акриламидов или метилакриламидов на поверхности силикагеля, предварительно обработанных различными кремнийорганическими модификаторами с —ОН, —CN, —CH(OH)—CH₂OH, —NH₂ терминальными функциональными группами, и последующей радикальной полимеризацией их на поверхности с образованием хирального полимерного слоя. В качестве адсорбируемых мономеров использовали

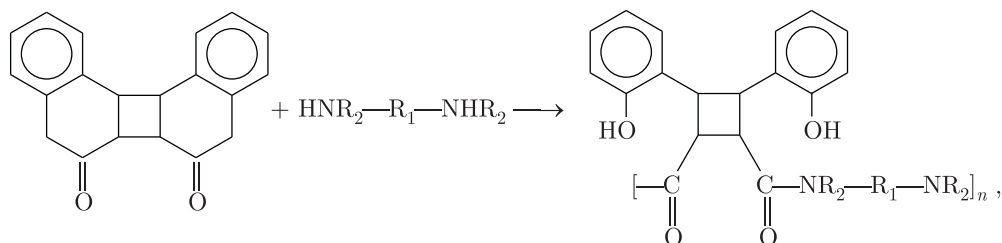


где а) R₁ = —CH₂C₆H₅; R₃ = —COOC₂H₅; R₂ = H; б) R₁ = —C₆H₅; R₂ = R₃ = CH₃; в) R₁ = цикло C₆H₁₁; R₂ = R₃ = CH₃.

Японские исследователи [304] предложили для получения эффективных хиральных стационарных фаз наносить на поверхность силикагеля сополимеры оптически чистого *транс*-1,2-дифенилэтилендиамина и какой-либо дикарбоновой кислоты:



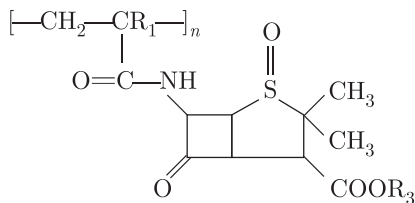
Той же группой авторов предложена другая подобная схема получения хиральных сорбентов [305], отличающаяся тем, что наносимый на поверхность силикагеля оптически активный полиамид был получен конденсацией производного кумарина с замещенными диаминами:



где $n = 2 \div 16$ и

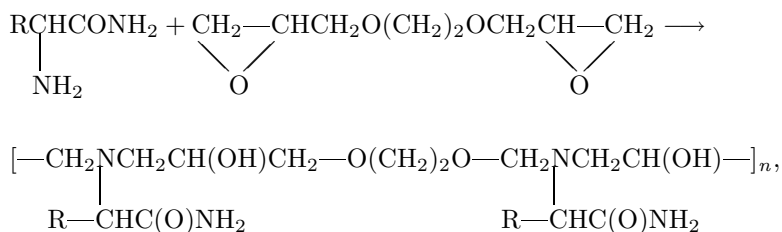
R ₁	R ₂
—(CH ₂) ₄ —	H
—C ₆ H ₄ —	H
—(CH ₂) ₆ —	CH ₃

Более 20 различных хиральных фаз, полученных нанесением на поверхность макропористого силикагеля (диаметр пор 100 нм) полиакриламида, содержащего в качестве хирального центра сульфоксид пенициллина с различными заместителями, описаны в работе [306]:



R ₁	R ₂
H	—CH ₂ C ₆ H ₅
—CH ₃	—CH ₂ C ₆ H ₅
H	—CH ₃
—CH ₃	—CH ₃

Рассмотрено влияние различных заместителей в бензольном кольце (2-Br, 3-Br, 4-Br, 2-I, 4-ОСН₃, 4-CN, 2,4-ди-Cl, 2,6-ди-Cl, 3,4-ди-Cl, 4-С₆Н₅, 4-С(СН₃)₃, 2,3-бензо, 3,4-бензо, 2,3,5,6-дibenzo) на свойства полученных хиральных сорбентов. Если сорбенты с хиральными полиакриламидами получают нанесением полимеров на поверхность носителя, что несколько снижает их стабильность, то способ получения полиамидов L-аминокислот с участием аминопропилсиликагеля [307]:



где R = —СН(СН₃)₂ или —СН₂С₆Н₅, лишен этого недостатка, поскольку при обработке аминопропилсиликагеля на последующей стадии синтеза сорбента непрореагировавшие эпоксигруппы диглицидилового эфира играют роль сшивающего агента хирального полиамида с поверхностью силикагеля.

Среди промышленно выпускаемых хиральных фаз с полимерным слоем наиболее широкое распространение получили сорбенты «Chiralpak OP(+)» и «Chiralpak OT(+)», представляющие собой частицы силикагеля, обработанные дифенилди-хлорсиланом, с адсорбционно нанесенными изотактическими (+)-поли-2-пиридиндифенилметилметакрилатом и (+)-политрифенилметилметакрилатом соответственно [308].

Другим подходом к синтезу хиральных фаз с полимерными слоями является ковалентная прививка или адсорбционное покрытие поверхности силикагеля модифицированными природными полимерами — полисахаридами. Окамото с сотр. [309] получили большое количество хиральных фаз путем адсорбционного закрепления различных производных целлюлозы и амилозы на поверхности макропористого силикагеля Лихросфер 4000, обработанного 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Выбор аминопропилсиликагеля в качестве основы для закрепления полисахаридов не случаен, поскольку взаимодействие карбонильных и аминогрупп в адсорбционном слое способствует более сильному удерживанию полимерного слоя. Такие хиральные фазы с адсорбционно нанесенными карбаматами целлюлозы и амилозы выпускаются японской фирмой «Daicel» под торговыми названиями «Chiralcel» и «Chiralpak». Помимо целлюлозы и амилозы была изучена энантиоселективность адсорбированных фенолкарбаматов других природных полисахаридов, таких как хитозан, ксилан, декстран, инулин, курдлан. Сравнение хроматографических свойств показало, что все полученные хиральные фазы проявляют энантиоселективные свойства, но различные по отношению к разным сорбатам.

В настоящее время для жидкостной хроматографии энантиомеров характерна ситуация, при которой многообразие задач по разделению энантиомеров и определению оптической чистоты различных соединений не может быть решено с помощью одной или даже двух-трех универсальных колонок с хиральными фазами. Это стимулирует дальнейшее развитие работ по разработке и изучению новых хиральных сорбентов.

8.2.7. Промышленная хроматография.* Из всего множества поверхностно-модифицированных минеральных материалов в промышленной хроматографии нашли применение только химически модифицированные кремнеземы (ХМК).

Более 20 лет химически модифицированные кремнеземные сорбенты эффективно используются в технологии получения высокоочищенных органических соединений, прежде всего широкого круга фармпрепаратов различного действия и разнообразной химической структуры: анальгетиков, анестетиков, психостимуляторов, антиконвульсантов, гормонов, витаминов, антибиотиков, противоопухолевых препаратов и многих других [310].

Понятие промышленного масштаба может существенно различаться в зависимости от потребностей в том или ином виде продукта. Зачастую одна колонна диаметром 50 мм способна удовлетворить потребности целых регионов в том или ином соединении, тем не менее это скорее лабораторный или пилотный масштаб. Промышленная хроматография начинается тогда, когда невозможно использовать обычные лабораторные препаративные хроматографы.

Реальный диапазон промышленных ВЭЖХ-систем лежит в области использования колонн диаметром от 100 мм и выше, если хроматографическая система содержит одну колонну. Обычно это колонны аксиального сжатия, в которых однородность слоя сорбента поддерживается специальным поршнем, перемещающимся вдоль оси колонны за счет пневматического или механического привода. Наиболее известны в этой области фирмы «Prochrom», Франция — США; «Dan-Process», Дания; «Merck», Германия; «Varian», США.

Промышленную ВЭЖХ-систему можно создать и при использовании колонн меньшего диаметра, используя принцип SMB. За счет специальных многоходовых переключающих кранов возможно организовать процесс непрерывной подачи сырья и получения высокочистого компонента при разделении двух-трехкомпонентных смесей. В таких системах одновременно работают 8–16 колонн диаметром менее 50 мм, обеспечивая производительность до 1000 кг продукта в год. Одним из производителей таких систем является фирма «Knauer», Германия.

Среди промышленных хроматографических процессов можно выделить три главных типа, в которых ХМК успешно конкурируют с полимерными сорбентами:

- обращенно-фазовая ВЭЖХ;
- разделение оптических изомеров;
- гель-хроматография высокомолекулярных веществ.

В ряде случаев успешные примеры применения ХМК получены и в аффинной хроматографии.

Эти направления предпочтительного использования ХМК обусловлены их главными преимуществами по сравнению с полимерными сорбентами:

- жесткость матрицы при любых размерах пор как при изменении давления, так и при смене растворителя;
- более высокая хроматографическая эффективность колонн.

Последнее особенно существенно при разделении сложных многокомпонентных или двухкомпонентных смесей, для которых трудно подобрать высокоселективные системы.

* Раздел 8.2.7. написан докт. хим. наук С. М. Староверовым

Так, эксклюзионная хроматография вирусных суспензий в промышленном масштабе, где размер пор сорбентов зачастую превышает 100 нм, наиболее просто осуществима на жестких сорбентах на основе силохромов или макропористых стекол [311, 312].

При разделении оптических изомеров, когда селективность разделения зачастую не может быть существенно увеличена ни заменой природы активных групп сорбента, ни составом элюента, повышение разрешающей способности можно достичь лишь за счет высокой хроматографической эффективности процесса [313, 314].

В наибольшей степени преимущества ХМК проявились в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Создание колонн аксиального сжатия позволило и в промышленном масштабе достигать высокой хроматографической эффективности, зачастую не уступающей эффективности аналитических колонн с таким же размером частиц.

При промышленном использовании ХМК в варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии на первый план выходят три основных требования к сорбентам:

- воспроизводимость;
- химическая и механическая стабильность;
- нагрузочная емкость.

Естественно, все эти требования полезны лишь при правильном выборе хроматографической системы, обеспечивающей достаточную разрешающую способность при разделении компонентов. Эти три параметра в первую очередь влияют на экономическую эффективность технологического процесса.

Понятно, что в производстве ограничены возможности изменения отработанных технологий очистки. Зачастую стоимость вещества, выделяемого в одном хроматографическом цикле, достигает десятков-сотен тысяч долларов. Поэтому *воспроизводимость* свойств сорбента, пожалуй, главный фактор в конкурентной борьбе компаний-производителей ХМК для промышленной ВЭЖХ.

Теми же экономическими соображениями обусловлено и первостепенное требование *стабильности*, ведь стоимость обращенно-фазового сорбента, например в колонне диаметром 40 см и длиной 50 см превышает 100 000 долларов. Количество хроматографических циклов (разделение — регенерация), которые может выдержать сорбент, в значительной степени определяет стоимость целевого продукта.

Опыт показывает, что не все хорошо зарекомендовавшие себя сорбенты для аналитической ВЭЖХ столь же эффективно работают при высоких нагрузках разделяемой смеси, свойственной промышленной ВЭЖХ. Зачастую механизм разделения в технологических процессах при *высоких нагрузках на сорбент или перегрузках* ничего общего не имеет с процессами аналитического разделения, осуществляемых при малых или средних степенях заполнения поверхности. Поэтому эффективность работы колонны в аналитическом режиме не может служить критерием правильности выбора сорбента для промышленного разделения той или иной смеси. Иногда это относится и к сорбентам одной марки с разным размером частиц. Оптимально, когда разные по размерам частицы матрицы сорбента получены как единый продукт с последующим выделением разных по размерам фракций. Тогда результаты технологических процессов разделения можно переносить на сорбенты с другим размером частиц. В противном случае необходимо вести отработку технологии на конкретной фракции сорбента.

Кроме упомянутых выше основных параметров, определяющих экономичность процесса, существенны и другие: *инертность поверхности, узость фракционного состава, форма частиц, доступный в промышленных количествах ассортимент фаз.*

Современные сорбенты, используемые в промышленности, недешевы. Технология их получения аккумулирует все лучшее, что достигнуто в производстве сорбентов для аналитической ВЭЖХ, отличаясь лишь размером частиц и ассортиментом.

За последнее десятилетие произошли существенные изменения качества промышленных ВЭЖХ-сорбентов. Сорбенты с частицами нерегулярной формы и размерами 20–60 мкм уже практически не используются. Такие сорбенты сохранили свое значение в варианте «Флэш-хроматографии» (например, фирма «Biotage Inc.», США) для решения относительно простых промышленных задач. Сферические сорбенты первого поколения также практически вытеснены новыми сорбентами на основе сверхчистого силикагеля с высочайшей культурой химического модифицирования.

Обычно фирма-производитель предлагает идентичные по характеристикам линии сорбентов в диапазоне 3–20 мкм для аналитических (3–7 мкм) и далее для препаративных и технологических целей.

Как правило, эти сорбенты получены на основе высокочистых сферических матриц с узким распределением пор и частиц по размерам. Технология химического модифицирования и в промышленном масштабе обеспечивает высокую плотность прививки и инертность поверхности. Промышленные партии ВЭЖХ-сорбентов для технологических процессов проходят целый ряд жестких тестов, обеспечивающих контроль воспроизводимости и химической стойкости.

В качестве примера приведем некоторые характеристики сорбентов марки Kromasil производства «Eka Chemicals AB, Separation Products» (Швеция), одного из ведущих мировых производителей модифицированных кремнеземных сорбентов для промышленных целей.

Прежде всего отметим, что на фирме реализован масштаб производства, позволяющий получать партии сорбентов более 100 кг (годовое производство — несколько тонн в год). В мае 2002 г. введен в эксплуатацию новый завод компании с еще большей мощностью. Это один из фактов, подтверждающих воспроизводимость технологии получения продукта.

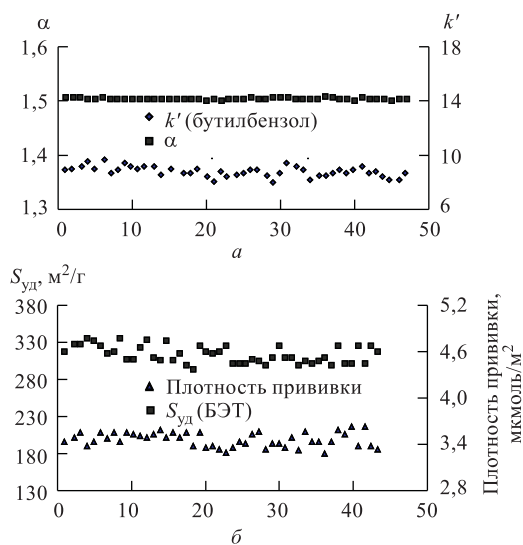


Рис. 8.12. Воспроизводимость характеристик сорбента Kromasil C₁₈ от партии к партии (50 промышленных партий). а — по селективности (α = бутилбензол/пропилбензол) и коэффициенту извлечения (k' бутилбензола); условия: колонка 4,6 × 250 мм, элюент ацетонитрил — вода (70:30), 2 мл/мин, УФ-254 нм. б — по удельной поверхности носителя (БЭТ, m^2/g) и плотности прививки ($mmol/m^2$)

Рис. 8.12 демонстрирует результаты по воспроизводимости характеристик силикагеля и плотности прививки октадецилсилильных групп для Kromasil C₁₈ сорбента, полученные на основании анализа 50 промышленных партий.

Лишь при больших единичных партиях сорбента можно обеспечить заполнение промышленных колонн полностью однородным сорбентом. Легко подсчитать, что колонна диаметром 600 мм и длиной 1 м требует для заполнения 270 литров или более 135 кг сорбента.

На рис. 8.13 показан общий вид промышленных колонн фирмы «PROCHROM».

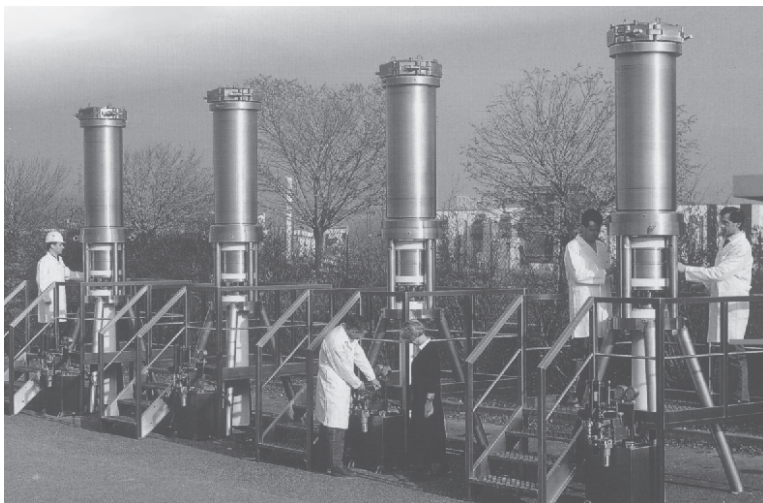


Рис. 8.13. Общий вид промышленных колонн аксиального сжатия фирмы «PROCHROM»

Понятно, что ассортимент сорбентов у таких фирм, как «Eka Chemicals» существенно уже, чем у фирм, предлагающих их для аналитической ВЭЖХ, однако наряду с обращенно-фазовыми (C₄, C₈, C₁₈) и полярными сорбентами, фирма предлагает в промышленных количествах хиральные ХМК. Это согласуется с главными направлениями использования ХМК в промышленной ВЭЖХ.

Основой сорбентов является кремнезем с идеально сферическими частицами размерами 3,5; 5; 7; 10; 13 и 16 мкм. Различные по размерам сорбенты получены фракционированием частиц, что позволяет моделировать технологический процесс на любой из доступных аналитических колонок с определенным типом сорбента.

На рис. 8.14 представлены фотографии сорбента Kromasil, демонстрирующие совершенство формы частиц и узость распределения частиц по размерам.

Совершенство сферической формы доставляет не только эстетическое удовольствие. Во-первых, по сравнению с нерегулярными частицами сферы обуславливают снижение давления в колоннах, что в конечном итоге обеспечивает более продолжительную эксплуатацию всей хроматографической системы в целом. Во-вторых, идеальная форма (наряду с особенностями технологии получения частиц) приводит к повышенной механической прочности сорбента. Ведь в случаях резких перепадов давления и механических воздействий на сорбент в первую очередь разрушаются сколы и выступы частиц сорбента, что приводит к возникновению адсорбционно неоднородных зон.

В реальных препаративных процессах резкие перепады давления возникают при упаковке и переупаковке колонн (дополнительное механическое воздействие поршня внутри колонны), а также в момент нанесения разделяемой смеси, повышенная вязкость которой приводит к увеличению давления. Зачастую одна и та же колонна используется в производстве различных субстанций, однако конкретная партия сорбента может использоваться только для одного продукта. Вследствие этого колонна может часто распаковываться и переупаковываться при изменении плана производства того или иного продукта. Все это предъявляет высокие требования к механической прочности промышленных сорбентов.

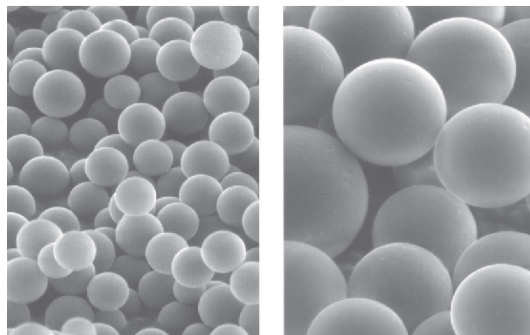


Рис. 8.14. Кромасил с размером частиц 3,5 мкм (слева) и 10 мкм (справа)

Кроме формы частиц на механическую прочность влияют объем и размер пор, а также специальные технологические приемы при получении носителя. Увеличение объема диаметра пор, вследствие уменьшения числа контактов между первичными частицами, ведет к снижению механической прочности, но вместе с тем обеспечивает увеличение нагрузочной емкости. Нагрузочная емкость — одна из важнейших характеристик технологического процесса наряду с селективностью. Нагрузочная емкость главным образом определяется следующими параметрами:

- величиной удельной поверхности;
- размером пор;
- распределением пор по размерам.

В ряде случаев, в первую очередь в процессах разделения энантиомеров, нагрузочная емкость существенно зависит от плотности прививки модификатора.

Лишь при оптимизации перечисленных выше параметров и учета размера молекул разделяемой смеси выбранный сорбент будет иметь максимальные нагрузочные характеристики.

Взаимосвязь между этими параметрами в рамках модели цилиндрической поры можно представить соотношением

$$S_{\text{уд}} = \frac{4V_{\text{п}}}{d_{\text{п}}},$$

где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность, $V_{\text{п}}$ — объем пор, $d_{\text{п}}$ — средний диаметр пор.

Большой объем пор обеспечивает большую удельную поверхность при определенном диаметре пор. Однако как отмечалось ранее, это может приводить к понижению механической прочности. В настоящее время удается получать сорбенты с большим объемом пор при сохранении достаточной механической прочности.

Для большинства сорбентов Kromasil используется матрица с объемом пор около 0,9 мл/г при среднем диаметре пор 10–11 нм и удельной поверхности 290–340 м²/г. При этом удается сохранить высокую механическую прочность как к многократным существенным перепадам давления, так и к механическому воздействию внутреннего поршня колонн аксиального сжатия при упаковке и переупаковке колонн. Так, колонну, заполненную сорбентом, выдерживали при 700 бар. Каждую минуту давление мгновенно уменьшали до 20–50 бар и сразу повышали до исходных 700. Опыт показал, что сопротивление колонны заметно не изменяется как минимум в течение 30 таких циклов (гидравлических ударов), что свидетельствует о сохранении частиц сорбента. Каждая партия сорбента проходит специальный тест по устойчивости к разрушению в колонне аксиального сжатия при ступенчатом повышении давления от 50 до 300 бар. Многие используемые в аналитической практике сорбенты частично разрушаются, не выдерживая этого испытания, что выражается в повышении давления вследствие появления пылевидных частиц.

Химическая стабильность обращенно-фазовых сорбентов обычно сохраняется в пределах pH 2 ÷ 8. Однако в технологических процессах при высоких нагрузках на сорбент зачастую происходит необратимая сорбция отдельных компонентов смеси, существенно влияющих на процесс очистки. Для регенерации сорбента зачастую необходимо выходить за указанные значения pH. Поэтому повышение химической стабильности — одно из важнейших направлений совершенствования промышленных ВЭЖХ сорбентов.

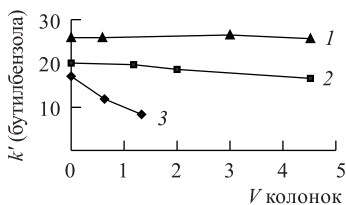


Рис. 8.15. Изменение фактора удерживания бутилбензола с увеличением объема прошедшего через колонку элюента, содержащего 0,1% трифторуксусной кислоты в воде, 70 °С. (1 и 2 — сорбенты, полученные на основе технологий 80-х гг., 3 — Kromasil C8)

Kromasil C₈ в сравнении с ранее выпускавшимися промышленными сорбентами (рис. 8.15).

Химическую стабильность в щелочной среде демонстрируют хроматограммы, представленные ниже (см. рис. 8.16).

В реальном процессе очистки инсулина накапливаются прочно сорбируемые полимерные примеси, которые приводят к увеличению давления и снижению селективности процесса. Эффективным методом удаления полимеров является про-

Кинетическую химическую стабильность промышленных сорбентов удалось в значительной степени повысить благодаря переходу к высокочистым матрицам. В 90-е гг. сразу несколько компаний начали выпуск сорбентов с содержанием примесных ионов металлов на уровне мкг/г («Eka Chemicals», Kromasil; «Phenomenex», Luna и др.). Благодаря чистоте матрицы, однородности и нейтральности силанольных групп и современным подходам к химическому модифицированию, обеспечивающих и в промышленном масштабе высокую плотность приривки, удалось существенно увеличить химическую стабильность сорбентов.

Существенное увеличение химической стабильности сорбентов нового поколения в кислой среде демонстрируют данные по изменению фактора удерживания бутилбензола во времени для сорбента

мывка колонки щелочным раствором. Промывка щелочным раствором ($\text{pH} = 13$) приводит к восстановлению характеристик разделения и снижению давления

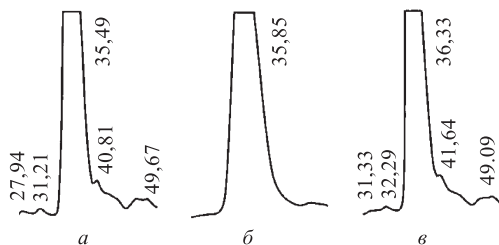


Рис. 8.16. Регенерация колонки при очистке свиного инсулина (нагрузка 12 г препарата на литр сорбента). *а* — первый ввод ($P = 35$ бар); *б* — после 50 вводов ($P = 65$ бар); *в* — после регенерации колонны 0,1 М NaOH / EtOH (4:6), 5 объемов колонки, $\text{pH} = 13$ ($P = 35$ бар)

до первоначального уровня. Исследования показывают, что и после пропускания щелочного элюента в количестве 10–30 объемов колонки сорбент сохраняет свои характеристики.

Повышенная химическая стойкость сорбента обеспечивает в технологических процессах:

- более длительную эксплуатацию сорбента, что напрямую связано с экономичностью;
- малые изменения во временах удерживания и селективности;
- меньшее содержание примесей в конечном продукте за счет продуктов деградации сорбента.

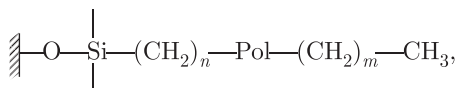
Высококачественные промышленные обращенно-фазовые сорбенты обеспечивают незначительное содержание продуктов деструкции сорбента (до 4 мкг/г) даже при пропускании через колонну 100 объемов элюента с крайними критическими значениями pH элюента (2 и 8).

Химическая чистота носителя и однородность силанольных групп существенно влияют на разрешающую способность колонны, денатурацию и необратимую адсорбцию биополимеров и основных соединений. Такие соединения в большом ассортименте представлены как компоненты субстанций лекарственных препаратов. Такие сорбенты, как Kromasil, Luna, Prontosil отличаются высокой химической чистотой. Содержание ионов Na^+ и Al^{3+} не превышает 20 мкг/г, а ионов железа — 40. Эта особенность наряду со специальной технологией подготовки матрицы обеспечивает высокую однородность поверхности как по химическому составу, так и по состоянию гидроксильных групп.

Пути дальнейшего совершенствования обращенно-фазовых сорбентов для технологических целей. Одним из недостатков обращенно-фазовых сорбентов с плотно привитым слоем алкильных групп является «коллапс» фазы при отсутствии или низком содержании органического модификатора в элюенте. Если в аналитической ВЭЖХ этот недостаток можно рассматривать как некий интересный феномен и в

большинстве случаев его можно обойти, то в технологических процессах зачастую невозможно должным образом изменить состав элюента без существенной потери экономических показателей процесса.

В связи с этим фирмы, производящие обращенно-фазовые сорбенты в промышленном масштабе, ведут исследования «гидрофилизированных» сорбентов, содержащих полярную вставку в алкильной цепи:

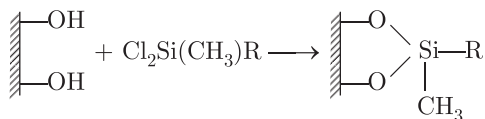


где Pol — полярная группа, например, амидная.

В аналитической ВЭЖХ сорбенты такого типа уже давно используются, и это позволяет избежать «коллапса» фазы и улучшить характеристики разделения основных соединений.

В технологии такие сорбенты пока не нашли масштабного применения, так как введение полярной группы, как оказалось, ведет к снижению химической стабильности привитого слоя. По-видимому это связано с увеличением возможности проникновения H^+ и OH^- ионов к поверхности носителя.

Увеличить гидролитическую стабильность таких сорбентов пытаются изменением типа якорной группировки, обеспечивающей «двухточечное связывание» модификатора с поверхностью. Наиболее простой путь в этом направлении — возвращение к ранее широко применявшимся, а затем «забытым» дихлорсиланам:



На пути оптимизации структур такого типа, по-видимому, будет достигнут требуемый результат.

Иное решение этой задачи может быть связано с использованием структур типа



где Pol — полярная группа, закрепленная на конце длинной углеводородной цепи.

Это, например, могут быть модификаторы на основе ундециленовой кислоты, где $n = 11$, а в качестве полярной группы могут быть введены различные специфические или инертные функциональные группы (CN, CONH_2 , OR и др.) [315–317].

Изучение такого типа сорбентов показывает, что они не подвержены «коллапсу», и их гидролитическая стабильность близка к аналогичным сорбентам с привитыми алкильными группами.

Сопоставление обращенно-фазовых сорбентов с сорбентом, содержащим привитые циандецильные группы, в серии стандартных тестов показывает, что его гидрофобность (k' бутилбензола) и селективность к метиленовым звеньям (α бу-

тилбензол/пропилбензол) ближе к обращенно-фазовым сорбентам с привитыми бутильными группами. Экранирование силанольных групп не менее эффективно, чем экранирование алкильными цепями любой длины.

Дополнительным отличием характеристик такого сорбента является высокая стерическая селективность, обусловленная влиянием нитрильной группы, даже в полярных элюентах. Это зачастую обеспечивает дополнительную разрешающую способность колонн в обращенно-фазовой хроматографии.

В качестве примера ниже приведены хроматограммы микотоксина патулина (рис. 8.17) и пищевых добавок (рис. 8.18) на колонке с сорбентом «Диасфер-110-C10CN» (производитель ЗАО «БиоХимМак СТ», г. Москва). Подобной селек-

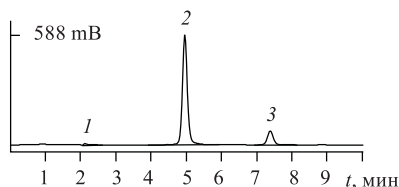


Рис. 8.17. Аналитическое разделение микотоксина патулина (3) и оксиметилфурфурола (2) на колонке 4×150 мм с сорбентом «Диасфер-110-C10CN», 5 мкм. Подвижная фаза: ACN / H_2O . Градиент от 2 до 18 % ACN за 20 мин. Поток 1 мл/мин

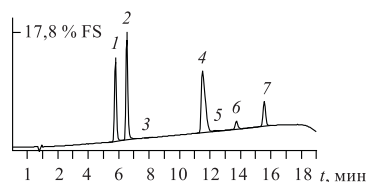


Рис. 8.18. Разделение смеси пищевых добавок на колонке 4×150 мм с сорбентом «Диасфер-110-C10CN», 5 мкм. Подвижная фаза: ACN / H_2O (0,05 % ТФУ). Градиент 3,75–22,5 % ACN за 15 мин. Поток: 1 мл/мин. Детектирование — 220 нм. 1 — сахарин, 2 — кофеин, 4 — аспартам, 6 — сорбиновая кислота, 7 — бензойная кислота

тивности невозможно добиться при использовании обычных обращенно-фазовых сорбентов. Градиентное элюирование в диапазоне от 2 % ацетонитрила в воде демонстрирует отсутствие «коллапса» фазы в элюентах с низким содержанием органического модификатора.

Некоторые примеры промышленной хроматографии на ХМК в отечественной практике. К середине 80-х гг. в нашей стране был накоплен значительный опыт по применению препаративной хроматографии для очистки широкого класса соединений различного строения и происхождения (природные, синтетические и генно-инженерные продукты). Началась реализация программ по созданию отечественных препаративных и пилотно-промышленных хроматографических систем для реализации и внедрения разработанных хроматографических технологий. Однако экономический кризис не позволил реализовать эти программы. Лишь отдельные организации и новые предприятия продолжали развивать это направление как в плане исследований, так и в попытке создания реальных масштабных процессов хроматографической очистки.

Так, фирма «БиоХимМак СТ» организовала выпуск отечественных препаративных колонн лабораторно-пилотного масштаба диаметром до 50 мм, а к концу

90-х гг. выпустила колонны аксиального сжатия диаметром 10 см, что позволяет реализовать уже промышленную наработку целого ряда веществ. Сорбенты серии «Диасорб» на основе матрицы с частицами нерегулярной формы и сорбенты серии «Диасфер» на основе высокочистого сферического носителя используются различными организациями для производства высокоочищенных синтетических пептидов, низкомолекулярных белков природного и генно-инженерного происхождения, полипептидов и соединений стероидного строения из растительного сырья.

В качестве иллюстрации приведем хроматограммы, демонстрирующие использование обращенно-фазовой ВЭЖХ в одной из схем при производстве синтетического инсулина (рис. 8.19, 8.20):

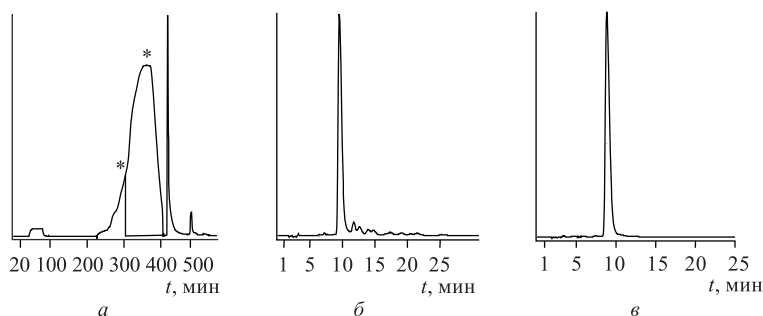


Рис. 8.19. а — очистка 98 г инсулина свиного (сырца) на колонке 100×330 мм с сорбентом Диасфер С-18, 15 мкм в градиенте изопропанола. Целевая фракция — *. б — инсулин свиной (сырец, чистота 90,2 %); в — инсулин свиной высокоочищенный (чистота — 99,1 %), полученный в результате очистки. Аналитическое разделение: колонка 4×250 мм с сорбентом Диасфер С-18 6 мкм, в градиенте ацетонитрила

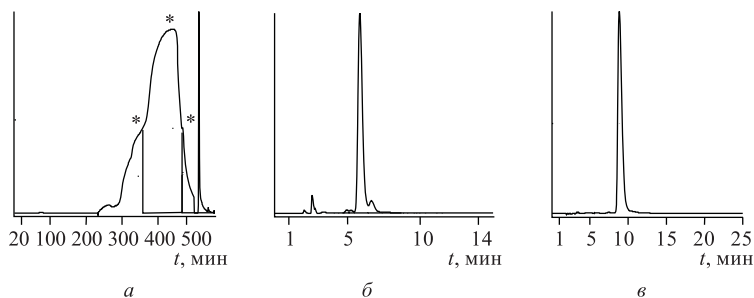


Рис. 8.20. а — очистка 100 г инсулина человека (сырца) на колонке 100×330 мм с сорбентом Диасфер С-18, 15 мкм в градиенте изопропанола. Целевая фракция — *. б — инсулин человека (сырец, чистота 90,6 %); в — инсулин человека высокоочищенный (чистота — 98,01 %), полученный в результате очистки. Аналитическое разделение: колонка 4×250 мм с сорбентом Диасфер С-18 6 мкм, в градиенте ацетонитрила

Важным примером использования ХМК в отечественном промышленном производстве фармпрепаратов являются технологии получения высокоочищенных вирусных препаратов. При производстве вакцин против гриппа, клещевого энцефалита,

бешенства, вирусного гепатита В эффективно используют эксклюзионную хроматографию на модифицированных силохромах и макропористых стеклах. Благодаря традициям, заложенным отечественной школой в этой области, метод находит все новые применения в практике российских предприятий. Ниже приведены примеры очистки вируса гриппа [311] (рис. 8.21), бешенства (рис. 8.22) и клещевого энцефалита [312] (рис. 8.23) в пилотно-промышленных условиях. На предприятии Института

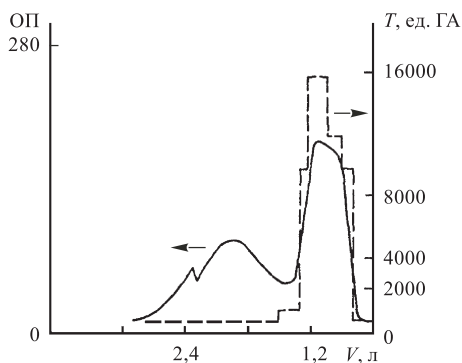


Рис. 8.21. Хроматографическая очистка вируса гриппа $A_2/\text{Ленинград}/385/80$ (H_3N_2)R на модифицированном макропористом стекле (ПВП-МПС-2000, $d_n = 200$ нм, $dp = 0,1-0,3$ мм). Колонка 100×280 мм, линейная скорость подачи элюента 6 см/мин. Элюент — 0,05 М трис-HCl, 0,15 М NaCl, pH 7,5. Исходный титр T_0 , 16000 ед. ГА. Выход вируса 85 %

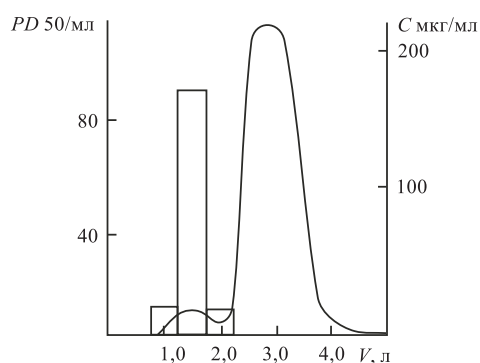


Рис. 8.22. Хроматографическая очистка вируса бешенства на модифицированном макропористом стекле (ПВП-МПС-2000, $d_n = 200$ нм, $dp = 0,1-0,3$ мм). Колонка 100×1200 мм, линейная скорость подачи элюента 2 см/мин. Элюент — 0,1 М трис-HCl, pH 7,8. PD — протективная активность. Выход вируса 85 %

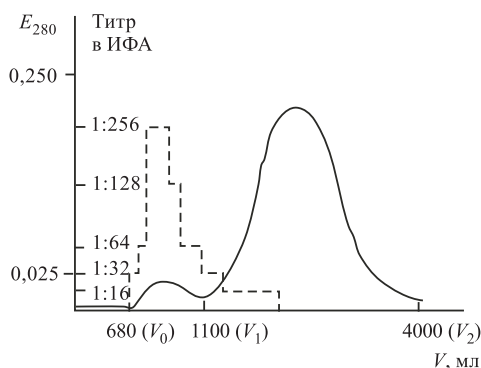


Рис. 8.23. Хроматографическая очистка вируса клещевого энцефалита на сорбенте «Диасорб-750-Диол» ($d_n = 75$ нм, $dp = 0,15-0,35$ мм). Колонка 100×500 мм, линейная скорость подачи элюента 1,5 см/мин. Элюент — 0,1 М фосфатный буфер, pH 7,8. Выход вируса 90 %

полиомиелита и вирусных энцефалитов РАМН, на Уфимском предприятии вакцин и сывороток, на Омутнинском комбинате с середины 80-х гг. реализована технология очистки вируса гриппа и бешенства. Технология очистки вируса клещевого энцефалита в 2001 г. внедрена на предприятии «Вирион», г. Томск, на колоннах диаметром 10 см.

Результатом процесса хроматографической очистки является снижение на три порядка содержания белковых примесей, вызывающих побочные действия вакцин. Обширные научные исследования, проведенные в данной области в течение последних тридцати лет, позволяют эффективно подобрать оптимальные по структурным характеристикам носители и метод модифицирования [311, 312].

Возрастающий в последние годы интерес отечественных производителей к современным хроматографическим методам получения высокочистых препаратов позволяет надеяться на его широкое использование в практике производства фармпрепаратов на основе соединений синтетического, природного и биотехнологического происхождения, специальных пищевых добавок, компонентов для парфюмерной промышленности и т. п.

Можно полагать, что широкое внедрение этого метода в практику российских предприятий позволит в ближайшие годы вернуть утраченные позиции России как одного из ведущих мировых производителей субстанций.

8.3. Гибридные сорбционно-инструментальные методы анализа

Как правило, сорбционное концентрирование микроэлементов и различных органических соединений подразумевает повышение чувствительности последующего инструментального определения. В простейшем случае после концентрирования получают концентрат в том или ином агрегатном состоянии и применяют к нему подходящий аналитический метод. Поскольку стадия концентрирования и собственно инструментальное определение мало связаны между собой, то, согласно классификации [318], несколько выполненных операций составляют *комбинированный* аналитический метод.

Существует также группа так называемых *гибридных* аналитических методов, в которых определенное физическое и химическое состояние концентрата и аналитической формы того или иного ее компонента строго «привязаны» к возможностям и особенностям инструментального метода, составляя с ним единое целое. Классическим примером является симбиоз разделения, которое можно рассматривать как вариант концентрирования путем отделения ненужных частей, и проточного детектирования в различных хроматографических методах. Основным преимуществом гибридных методов является увеличение селективности и снижение пределов обнаружения, которое достигается за счет концентрирования нужного компонента, его целенаправленного распределения в коллекторе, усиления аналитического сигнала за счет свойств матрицы.

В настоящем разделе будут рассмотрены те гибридные методы, в которых использование поверхностно-модифицированных материалов в качестве коллектора микроэлементов или органических соединений имеет ряд интересных особенностей, улучшающих аналитические характеристики последующего определения. В качестве инструментальных методов можно использовать фотометрию, спектроскопию диффузного отражения, люминесценцию, рентгенофлуоресцентную и фотоакустическую спектроскопию и другие методы.

Сорбционно-спектральный метод. Интересный эффект усиления аналитического сигнала при определении золота, сконцентрированного на кремнеземе с ковалентно закрепленными группами тетраэтиленпентамина, был обнаружен в работе

[319]. Вероятно, усиление сигнала связано с более однородной и равномерной атомизацией золота с высокоразвитой поверхности кремнезема, модифицированного относительно летучими органическими полиаминами. Нижняя граница определяемых содержаний золота составила $2,5 \cdot 10^{-7} \%$ в пересчете на массу сорбента.

Сорбционно-люминесцентный метод. Люминесцентный метод определения органических соединений, а также неорганических комплексных соединений с органическими лигандами отличает высокая чувствительность. В зависимости от строения и свойств привитого слоя возможно три варианта определения металлов.

1. *Сорбция люминесцирующих комплексов на поверхности*, например фенантролинов рутения. Использование ПММ в качестве концентрирующих сорбентов помимо повышения селективности определения дает дополнительные преимущества. Так, основная проблема концентрирования благородных металлов с использованием комплексообразующих сорбентов заключается в кинетической инертности, которая на практике приводит к существенному увеличению времени, требуемого для количественной сорбции даже при повышенной температуре. Практически важный эффект каталитического действия сорбентов на основе кремнезема был обнаружен при комплексообразовании рутения (II) с 1,10-фенантролином [320]. Обычно комплексы рутения (II) с фенантролином в растворе получают восстановлением соединений рутения (IV) гидразином или гидроксиламином при $\text{pH} = 6 \div 8$ в присутствии 100-кратного избытка фенантролина; для полного протекания реакции требуется 1–2 часа при 100°C . В присутствии кремнезема с привитыми 4-бутил-2-пиридилными остатками или немодифицированного кремнезема количественное образование фенантролиновых комплексов рутения (II) в аналогичных условиях протекает за 5–15 мин при 20°C . Каталитическое действие кремнеземных сорбентов в этом случае авторы связывают с локальным увеличением эффективных концентраций рутения и фенантролина в приповерхностном слое сорбентов, что приводит к ускорению скорости комплексообразования. Не исключается также возможность специальной взаимной ориентации реагентов при сорбции, способствующей комплексообразованию.

В другой работе [321] для определения рутения на сульфокатионообменнике на основе кремнезема сорбировали рутений (IV) в присутствии 1,10-фенантролина и мягкого восстановителя гидразина. За счет равномерного распределения на поверхности результирующих трис(1,10-фенантролин)рутений (II)-комплексов удалось снизить предел обнаружения до $1 \cdot 10^{-5} \%$ и расширить диапазон определяемых содержаний. По сравнению с сорбционно-люминесцентным методом определения рутения, включающим сорбцию предварительно полученных фенантролиновых комплексов, удалось повысить экспрессность анализа в 25 раз.

2. *Сорбция и образование комплексов непосредственно с привитым лигандом.* Интересное сочетание комплексообразования и ионного обмена на поверхности ХМК описано в работе [322]. Сорбция платины (IV) на силикагеле с закрепленными группами N-(2,6-диметил-4-метилтрифенилфосфоний)хлорид)фенил-N'-пропилтиомочевины протекает по анионообменному механизму с последующей перегруппировкой в комплекс. Количественная сорбция ($\sim 99 \%$) галогенидных комплексов платины (IV) в широком диапазоне концентраций в статических условиях наблюдается при $\text{pH} = 1 \div 2$ через 5 мин. С помощью спектроскопии диффузного отражения и люминесценции было отмечено изменение окраски сорбированных галогенидных комплексов платины (IV), которое завершалось через 24 ч при комнатной температуре или через 20 мин при 95°C . Авторами был

предложен двойственный механизм сорбции (рис. 8.24), согласно которому быстрое и количественное извлечение платины (IV) из растворов протекает за счет анионообменных взаимодействий комплексов PtHAl_4^{2-} с положительно заряженными трифенилфосфониевыми группами, а последующее изменение окраски связано с постепенным образованием поверхностного комплекса. Для кинетически лабильных галогенидных комплексов платины (II) и палладия (II) сорбция протекает сразу по комплексообразовательному механизму.

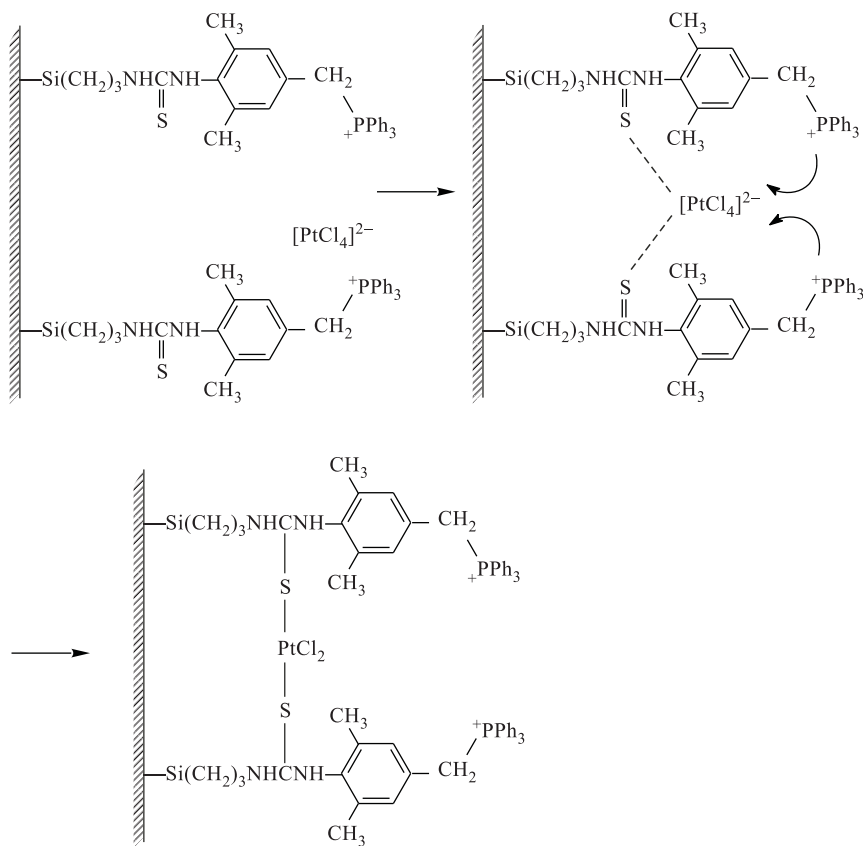
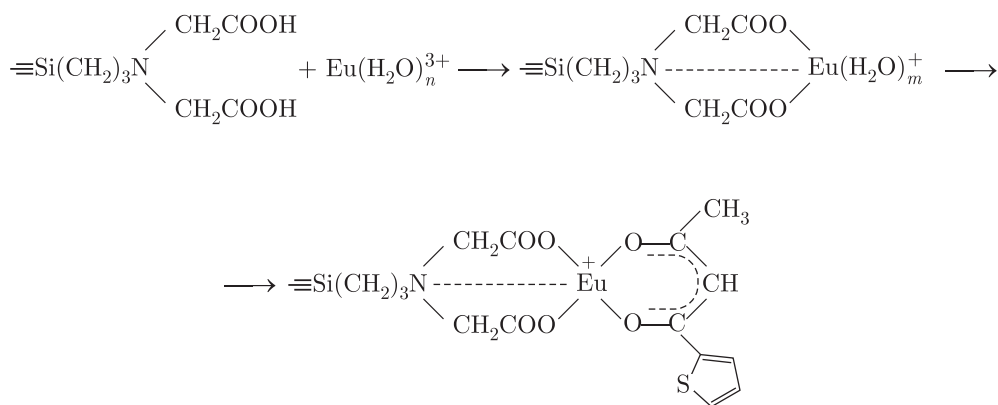


Рис. 8.24. Изменение химической формы адсорбированного комплекса платины (IV) [322]

3. *Дополнительная обработка образованных на поверхности комплексов различными реагентами с образованием разнолигандных комплексов.* Такая «сборка» люминесцирующего комплекса позволяет получать на поверхности разнолигандные комплексы определенного состава, тогда как в растворе возможен полный спектр разных комплексов. Наиболее эффективным для определения лантаноидов явилось применение ХМК с привитыми группами иминодиуксусной кислоты. Поверхностные иминодиацетатные комплексы лантаноидов люминесцируют слабо, однако последующая обработка их органическими реагентами — β -дикетонами, 8-гидроксихинолином и его производными, теноилтрифторацетоном, как показано:



приводит к вытеснению молекул воды из внутренней координационной сферы лантаноидов и усилению люминесценции комплексов иттрия, фосфоресценции комплексов гадолиния и сенсibilизированной люминесценции комплексов самария, европия, тербия и диспрозия [323]. Предел обнаружения европия составляет $8 \cdot 10^{-7}$ мкг/мл.

Спектроскопия диффузного отражения. Данный метод по сути аналогичен сорбционно-люминесцентному методу, но вследствие более низкой чувствительности скорее относится к методам изучения комплексообразования на поверхности ПММ. Аналитический сигнал в этом случае определяется интенсивностью окраски образующихся на поверхности комплексов или ассоциатов. Так, в работе [324] сорбционное концентрирование молибдена (VI) и вольфрама (VI) осуществляли на ХМК с привитыми группами пропиламидоксима или пропилигидроксамовой кислоты, а последующее определение осуществляли методом диффузного отражения на поверхности кремнеземного сорбента в виде смешаннолигандных комплексов после обработки пирокатехиновым фиолетовым. Предел обнаружения составил 2 мкг металлов в навеске сорбента 0,2 г или с учетом концентрирования 2 мкг/л.

Аналогично в работе [325], ХМК с группами N-пропил-N'-бензоилтиомочевины или N-пропил-N-фенилтиомочевины или 1,3,4-тиазолидин-2,5-дитиона использовали для сорбционного концентрирования серебра из водных растворов; затем сорбент отделяли, обрабатывали раствором дитизона в CHCl_3 и после высушивания определяли содержание серебра, измеряя интенсивность диффузного отражения при 510 нм. Предел обнаружения метода равен 0,2 мкг/мл.

Сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод. Для количественного определения микроэлементов этим методом огромное значение имеет форма сорбционной матрицы и однородность поверхности. Наиболее удобно применение концентрирующих целлюлозных фильтров, модифицированных теми или иными хелатообразующими группами. Основным недостатком таких фильтров является недостаточно высокая механическая прочность, поэтому перспективным представляется использование фильтров, армированных стеклянными волокнами, на поверхности которых закрепляются комплексообразующие функциональные группы. Так, целлюлозный фильтр «Whatman SG81», содержащий 20 % стекловолокна, модифицированного дитиокарбаматными группами, был использован для концентрирования тяжелых

металлов из ультрачистых вод (содержание металлов на уровне 10^{-7} %) и их определения методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии [326].

Фотоакустическая спектроскопия. Данный метод имеет ограниченное использование в количественном анализе, так как малоселективен и требует тщательной подготовки поверхности и наблюдения ряда требований. В настоящее время метод все чаще применяется для детектирования разделяемых соединений в тонкослойной хроматографии [327]. Интересно, что данным методом можно определять глубину «пятна» или хроматографической зоны на пластине для ТСХ.

Спектрофотометрия суспензий сорбентов. В данном аналитическом методе используется свойство микрочастиц ХМК с закрепленными комплексами металлов образовывать прозрачные суспензии в глицерине и водно-спиртовых растворах. В этом случае кювета спектрофотометра, заполненная такой суспензией, применяется для измерения оптической плотности как в обычной спектрофотометрии окрашенных соединений. Данный подход нередко используется в оптических сенсорах на основе ХМК.

8.4. Применение привитых поверхностных соединений в сенсорах

8.4.1. Типы сенсоров и их классификация. Одной из наиболее динамично развивающихся направлений науки и техники является разработка химических

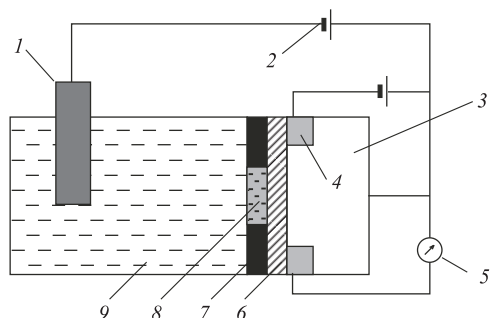


Рис. 8.25. Схема электролитической ячейки с ИСПТ. 1 — электрод сравнения; 2 — источник напряжения на затворе транзистора и в цепи исток — сток; 3 — кремниевая основа транзистора; 4 — исток и сток; 5 — измерительный прибор; 6 — диэлектрик (SiO_2 , Si_3N_4); 7 — гидроизоляция; 8 — мембрана или чувствительный элемент; 9 — ячейка с раствором пробы

сенсоров или датчиков, обеспечивающих прямой непрерывный и селективный контроль содержания одного или нескольких компонентов в жидкой или газовой фазе. Современный этап развития этих устройств начался с работы П. Бергвельда [328], опубликованной в 1970 г. и описывающей устройство ион-селективного полевого транзистора (ISFET — ion-sensitive field effect transistor, ИСПТ), у которого металлический затвор заменен ионочувствительной мембраной по аналогии с ион-селективными электродами (рис. 8.25). Миниатюрность, удобная технология производства, характерная для микроэлектроники, и низкая себестоимость дали толчок интенсивному исследованию различных устройств, не только ИСПТ, чувствительных к изменению концентрации ионов в растворах, но и других сенсоров на основе МДП-транзисторов,

включающих ГазПТ, БиоПТ, РефПТ для измерения концентрации соответственно газов, биомолекул и для применения в качестве электрода сравнения.

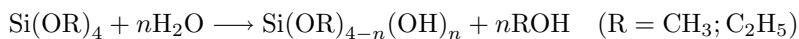
Примерно с этого времени началась разработка и таких сенсоров, как пьезоэлектрические, оптические (оптоды или оптроды) и др. Практически во всех

случаях при создании новых датчиков важнейшей задачей является управляемое химическое модифицирование поверхности минерального носителя, выполняющей роль чувствительного элемента, которое может быть осуществлено за счет адсорбции соединений, электрохимического синтеза их на поверхности, поверхностной полимеризации с включением активных компонентов и химического закрепления. В качестве материала чувствительного элемента датчиков широко используются металлы (Pt, Au, Ag), оксиды металлов (PtO, AgO, SnO₂, ZrO₂, TiO₂, RuO₂, ZnO, CdO, ThO₂, Ta₂O₅ и др.), кремнеземы (стекло, силикагель, пьезокварц), силициды и нитрид кремния, керамические составы [329].

В зависимости от измеряемого параметра, характеризующего чувствительность датчика к определенному компоненту, выделяют электрохимические (потенциометрические, вольтамперометрические, амперометрические, кулонометрические, кондуктометрические), оптические (спектрофотометрические, люминесцентные), чувствительные к изменению массы (пьезоэлектрические и акустико-поверхностно-волновые), магнитные и термометрические датчики. Дополнительная классификация химических сенсоров проводится по определяемому компоненту пробы. Соответственно сенсоры делятся на ионные, молекулярные, газовые, биосенсоры, включая ферментативные и иммуносенсоры. Учитывая сложность классификации (полная классификация и история создания сенсоров может быть найдена в работе [330]) и разнообразие химических сенсоров, в данной главе представлены лишь отдельные группы сенсоров, в которых существенную роль играет модифицирование поверхности неорганических носителей.

8.4.2. Электрохимические сенсоры. Существующие химические сенсоры в основном (~ 90 %) являются *электрохимическими* и включают большую группу модифицированных электродов, в том числе ион-селективных и ферментативных. Наиболее простой и употребимый метод создания модифицированных электродов — это механическое включение электроактивных соединений в полимерную мембрану, например из желатины, полиакриламида, полиуретана или поливинилхлорида, закрепляемую на индикаторном электроде. Использование пластифицированных мембран имеет ряд недостатков, среди которых малая «продолжительность жизни», нестабильность в работе из-за вымывания пластификатора и активного компонента из мембран и др. Отсюда вытекают основные требования к химическому модифицированию поверхности затвора: однородность поверхностного слоя по толщине и распределению прививаемых соединений, сохранение стабильности в рабочих условиях. На наш взгляд наибольшие перспективы представляет ковалентное закрепление соединений, включающее обработку кремнийорганическими модификаторами, поскольку полимерное капсулирование не всегда обеспечивает требуемую толщину покрытия и его однородность, а адсорбционное модифицирование не гарантирует стабильности при эксплуатации. Поэтому стратегия развития электрохимических датчиков направлена на ковалентное закрепление активного компонента на поверхности неорганического носителя.

Все чаще в качестве чувствительных элементов электрических датчиков применяют ормосилы (ORMOSIL — organically modified silica) [332]. Их обычно получают золь-гель процессом поликонденсацией алкоксисиланов в присутствии активных молекул. Золь-гель процесс включает гидролиз



и поликонденсацию тетраалкоксисиланов в растворе с определенным pH



с последующей сушкой полученного влажного геля при нагревании.

В состав золя входят мономер, разбавитель, катализатор и стабилизирующий агент. В классическом варианте золь-гель процесса в качестве мономера используется тетраметоксисилан (ТМОС) или тетраэтоксисилан (ТЭОС). По своему строению и принципу действия эти чувствительные элементы аналогичны пластифицированным полимерным мембранам, поскольку активные компоненты ормосилов инкапсулируются в кремнеземную основу при их получении по золь-гель технологии гидролизом различных силанов. Инкапсулированный реагент в ормосиле может быть просто адсорбированным или ковалентно-связанным, если соответствующий функциональный силан участвует в реакции поликонденсации. Также возможно модифицирование поверхности ормосилов способами, обычными для модифицирования силикагеля.

Отличительными особенностями ормосилов являются улучшенная механическая прочность, гибкость и стабильность, возможность прочного закрепления на поверхности неорганических материалов в составе электродов, более широкие возможности по варьированию свойств датчиков за счет использования силанов с различными функциональными группами, что улучшает распределение активных компонентов в ормосиле, а также возможность регулирования пористой структуры ормосилов путем введения порогенов типа полиэтиленгликоля с различной молекулярной массой. Кроме того, ормосилы прозрачны и обладают улучшенной проницаемостью для сорбатов по сравнению с органополимерными материалами, что позволяет шире использовать ормосилы при создании различных сенсоров. Были получены ИСПТ на основе ормосилов с включениями N,N,N',N'-тетрабутил-3,6-диоксаоктандитиоамида на Cd^{2+} [331]; с включениями валиномицина или бис-(12-краун-4) – ИСПТ на K^+ или Na^+ [332, 333]; с включениями цинкона на Cu^{2+} [334]; дифенилкарбазида – на хромат [335] и др.

Часто в качестве чувствительного элемента электродов используют немодифицированные оксиды металлов, такие как Ta_2O_5 , SnO_2 , RuO_2 , TiO_2 , PtO и др. Для изменения селективности электродов на их основе и улучшения аналитических характеристик применяли химическое модифицирование поверхности этих оксидов относительно простыми функциональными группами, что достигалось путем обработки поверхности оксидов 3-аминопропилтриэтоксисиланом, 2-пиридилэтилтрихлорсиланом, 3-дихлорпропилтрихлорсиланом, 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриэтоксисиланом [336–338]. Введение аминогрупп изменяет характеристики двойного электрического слоя на поверхности оксидов и положительно влияет на электродную функцию и аналитические характеристики электродов.

Другой подход к получению интересных композиционных электродов заключается в прямом синтезе микрочастиц золота и других благородных металлов в матрице ормосилов [339, 340]. Соответствующий композит получают гидролизом и поликонденсацией N-[3-(триметоксисилил)пропил]-этилендиамина или 3-аминопропилтриэтоксисилана с добавлением AuCl_4^- и последующим образованием микросферических частиц металлического золота диаметром 4–6 нм в золе и результирующем геле восстановлением борогидридом натрия. Роль аминогрупп в

силанах заключается в стабилизации солей золота, платины, палладия, серебра и в предотвращении агрегации металлов после их восстановления.

В последние годы все большее внимание уделяют закреплению сложных, но более специфичных органических молекул на поверхности чувствительных элементов. Особенный интерес для модифицирования в этом случае представляют контакты затвора полевых транзисторов (FET, field-effect transistor или ПТ-транзисторов), изготовленные из металлов или оксидов, нитридов, силицидов металлов. Взаимодействие селективных функциональных групп на поверхности затвора ПТ с определяемым компонентом в растворе вызывает его адсорбцию и приводит к изменению напряженности и (или) конфигурации электрического поля на поверхности затвора и, соответственно, связанных с ним физических параметров. Наиболее широкое распространение данный подход получил при создании ион-селективных полевых транзисторов (ИСПТ), в которых селективность сенсоров достигается ковалентным закреплением на поверхности затвора ПТ краун-эфиров, циклических олигопептидов, аминокислотных групп и др. (табл. 8.7). Важно отметить, что наилучшие характеристики сенсоров данного типа получены при закреплении монослоя селективных функциональных групп с максимально возможной плотностью прививки [341]. Большое значение для образования такого слоя имеет реакционная способность и объем якорной группы силана. Так, обработкой затвора полевого транзистора тремя различными силильными производными краун-эфира были получены ИСПТ на K^+ . Плотность привитых групп на поверхности оказалась равной $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для хлорсилильного производного и $13 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для диметиламиносилильного производного краун-эфира [342].

Другой подход в развитии электродов включает модифицирование поверхности чувствительных элементов сенсоров силанами, содержащими реакционноспособные группы, которые позволяют проводить последующую полимеризацию подходящего по свойствам мономера с включением различных селективных реагентов. Так, обработкой затвора полевого транзистора 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриэтоксисиланом и последующей полимеризацией 2-гидроксиэтилметакрилата с 2,4-толуилendiизоцианатом при добавлении валиномицина был получен чувствительный датчик на калий [343]. Классическая полимеризация мономеров с двойной связью и ковалентное закрепление полимерного слоя с включением необходимых аналитических реагентов может быть проведена на обработанной метакрилоксипропилтриметоксисиланом поверхности индикаторного электрода (табл. 8.7) [344]. Данный подход по существу аналогичен описанному выше традиционному способу получения ион-селективных полимерных мембран для электродов. Единственное отличие состоит в том, что мембрана прочно связана с поверхностью неорганического носителя.

В работе [345] рассмотрены электрохимические *газовые сенсоры* влажности с чувствительным элементом на основе пластинки из спрессованных SiO_2 или Al_2O_3 с привитым монослоем кремнийорганических молекул с различными функциональными группами. Показано, что количество адсорбированной воды, а следовательно, и чувствительность датчиков, определяется типом функциональной группы и уменьшается в ряду: $SO_3H > N(CH_3)_3Cl > NH_2 > OH$. Интересно, что датчики не изменяют своих свойств после выдерживания в воде в течение нескольких часов. Аналогичная конструкция датчиков использована для контроля за содержанием аммиака в газовой фазе и CO_2 [344, 346].

Таблица 8.7

Сенсоры с ковалентно-привитыми органическими соединениями

Ковалентно-закрепленные функциональные группы	Определяемые ионы	Тип сенсора	Литература
$-(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CN}$	Ag^+	ИСПТ	[356, 357]
Бензокраунэфир	K^+	ИСПТ	[342]
Бис(12-краун-4)-эфир	Na^+, K^+	ИСПТ	[332, 333]
Валиномицин	K^+	ИСПТ	[332, 343]
Пиовердин	Fe^{3+}	Оптический	[358]
$-(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	Ca^{2+}	ИСПТ	[341]
$-(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{N}^+$	Ca^{2+}	ИСПТ	[341, 359]
$-(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$	Ca^{2+}	ИСПТ	[359]
$-(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$	ИСПТ	[360, 361]
Аминофлуоресцеин	pH	Оптический	[348]
3-(10-Метилакридин-9-ил)пропионовая кислота	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	То же	[351]
6-Метоксихинолилпропансульфоновая кислота	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	- " -	[351]
8-Гидроксихинолин	Al^{3+}	- " -	[352]
4,4',4''-Пропилен-трис(N-гептил-N-метил-3-оксабутирамид)	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$	Оптический (флуориметрический)	[361]
2,2,4-Тригидроксиазобензол	Al^{3+}	Оптический	[366]
5-[(2-Аминоэтил)амино]нафталин-1-сульфонат	Катионные ПАВ	Оптический (флуориметрический)	[362]
2,7-Диазапирен	O_2	Оптический	[355]
Пиренмасляная кислота	O_2	То же	[350]
Трис(бипиридилный) комплекс рутения	O_2	- " -	[339]
N,N'-Бис((n-триметоксисил)бензил)-4,4'-дипиридила дихлорид	Red/Ox	- " -	[364]
$-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	SO_2	Массчувствительный	[363]
Метиловый красный	pH	Оптический	[340]
3,4,5,6-Тетрабромфенолсульфоталеин	pH	То же	[365]

8.4.3. Оптические сенсоры. Приблизительно 5 % химических сенсоров составляют *оптические сенсоры*, в том числе устройства, использующие волоконно-оптическую технологию. Наибольший интерес среди оптических сенсоров привлекают оптоды, уникальность которых была показана в середине 70-х гг. на примере контроля химических процессов в атомной промышленности, связанных с высоким уровнем радиоактивности, с расстояния до нескольких сотен метров. Дальнейшее развитие работ в этой области было связано с разработкой методов ковалентного

закрепления на поверхности прозрачных материалов, в первую очередь стекла, кислотно-основных индикаторов или органических реагентов, способных к образованию окрашенных либо флуоресцирующих комплексов с ионами металлов. Такие материалы обеспечивают селективное концентрирование ионов металлов из растворов и их чувствительное определение.

Для измерения pH растворов разработаны оптические сенсоры на основе стержня из пористого стекла с ковалентно-закрепленными молекулами индикаторов кислотно-основного равновесия: фенолфталеина, фенолового красного, бромкрезолового пурпурного, кристаллического фиолетового, метилового красного, тимолсульфоталеина, N,N-диметиланилина, бромкрезолового зеленого и др. [347]. Закрепление проводили по реакции азосочетания по ариламиногруппам. На поверхности кремнеземных подложек закрепляли флуоресцентные индикаторы: аминифлуоресцеин [348], 7-гидроксикумарин-3-карбоксикислоту [349]. Тушение флуоресценции иммобилизованной пиренмасляной кислоты использовали для разработки сенсора на молекулярный кислород [350]. В качестве возможных датчиков на галогениды были рассмотрены закрепленные на поверхности стекла 3-(10-метилакридин-9-ил)пропионовая и 6-метоксихинолилпропансульфоновая кислоты [351]. Закреплением на поверхности кремнезема 8-гидроксихинолина и 2,2,4-тригидроксиазобензола получили оптический датчик на Al^{III} [352, 353]. Ормосилы с ковалентно инкапсулированными реагентами аминифлуоресцеином и метиловым красным были использованы в качестве оптических датчиков pH [340, 354], а с диазапиреном и трисбипиридилным комплексом — на кислород [339, 355].

8.4.4. Массчувствительные сенсоры. Действие сенсоров, чувствительных к изменению массы, основано на изменении частоты колебания кварцевых пластин или скорости распространения поверхностно-акустических волн при селективной сорбции определяемого вещества на генераторах из кварца или других материалов. Акустические волны могут распространяться по поверхности датчика (SAW-сенсор, surface acoustic wave) или по всему объему чувствительного элемента датчика (BAW-сенсор, bulk acoustic wave). Свойство пьезокварцевых резонаторов уменьшать частоту резонанса при увеличении массы вещества, адсорбированного на поверхности резонатора, определяет их широкое использование в современных измерительных приборах. Уравнение, связывающее изменение частоты f с изменением массы Δm в простейшей форме выглядит следующим образом:

$$f = K \Delta m.$$

Высокая массчувствительность (доли нанограмма) определяет интерес к использованию пьезокварцевых резонаторов в качестве своеобразных микровесов в научных исследованиях (например, для изучения начальных стадий химических реакций, адсорбции, фазовых переходов, происходящих на поверхности, в качестве детекторов в ГХ и ВЭЖХ, в иммуноферментном анализе).

Для получения чувствительного и селективного датчика можно использовать нанесение тонкого слоя минерального оксида на рабочую поверхность резонатора или генератора с последующей прививкой органических соединений. Так, на поверхность кварцевого пьезокристалла наносили слой диоксида кремния толщиной 40 нм, а затем комбинацией поверхностных реакций получали слой привитых группировок состава $-(CH_2)_{11}N=CHR$ (где R — пиридил или *n*-нитробензил), обеспечивающих чувствительное определение паров уксусной кислоты до концентрации $5-10^{-5} \%$

[353]. Для получения сенсора на SO_2 использовали модифицирование поверхности резонатора смесью N,N-диметил-3-аминопропилтриэтоксисилана и пропилтриметоксисилана [363].

Поверхность Ag/AgO покрывали тонкой пленкой тетраэтоксисилана, при гидролизе которого получается слой силикагеля с активными силанольными группами. Модифицирование пленки силикагеля на поверхности пьезокварцевого резонатора проводили триметилхлорсиланом, 3-бромпропилтрихлорсиланом и 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Проверена чувствительность сенсора к различным углеводородам [367, 368].

8.4.5. Биосенсоры. Существует огромное количество биосенсоров различной конструкции и принципа действия, включая рассмотренные выше электрохимические, оптические и массчувствительные сенсоры. В биосенсорах в качестве активных элементов используются селективность иммобилизованных биологически активных веществ или на границе раздела раствор — мембрана реализуется биохимический процесс. Наиболее распространенными биосенсорами являются ферментные (энзимные) и иммуносенсоры. Отличительной особенностью ферментных сенсоров и иммуносенсоров является их исключительно высокая селективность, связанная со специфическим действием фермента и еще более специфическим взаимодействием антитело — антиген.

Получение чувствительных элементов биосенсоров аналогично описанным выше способам закрепления различных органических молекул. Так, совместным гидролизом 3-аминопропилтриэтоксисилана и 2-(3,4-эпоксидциклогексил)этилтриметоксисилана с добавками ферроценкарбоксияльдегида или гидролизом тетраметоксисилана и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана в присутствии ферроценмонокарбоновой кислоты были получены ормосилы для биосенсоров на глюкозу с вольтамперометрической индикацией сигнала [369, 370]. Для изменения пористой структуры сенсоров в состав модифицирующей смеси вводили ПЭГ с молекулярной массой 6 000.

При изготовлении массчувствительных биосенсоров на поверхности пьезокристаллов закрепляют биополимеры, например ферменты или антитела. Так, в работе [371] получен высокочувствительный иммуносенсор для определения X-вируса картофеля в водных растворах. Для получения сенсора поверхность пьезокварцевого резонатора обрабатывали 5 %-м раствором тетраэтоксисилана в толуоле в течение 10 ч, затем выдерживали в течение 10 ч в дистиллированной воде и высушивали при 60 °C. Полученную поверхность, содержащую силанольные группы, обрабатывали 3-аминопропилтриэтоксисиланом и 3-бромпропилтриэтоксисиланом. Аминопропилированную поверхность обрабатывали глутаровым альдегидом и по активным альдегидным группам проводили закрепление антител на X-вирус картофеля. Полагая, что для пьезокварцевого резонатора в жидкости можно достоверно заметить разницу в изменении частоты в 5 Гц, чувствительность определения X-вируса картофеля составит $1 \cdot 10^{-8}$ мг/мл. Показано, что восстановление связей — $\text{NH}=\text{CH}$ — боргидридом натрия приводило к частичной дезактивации сенсора. Некоторые современные пьезоэлектрические сенсоры имеют чувствительность, соответствующую чувствительности носа собаки [372].

Важной проблемой при создании ферментных сенсоров является выбор метода иммобилизации биологически активных молекул на твердой поверхности. В работе [373] проведено сравнение чувствительности оптических биосенсоров с иммобилизованной различными способами уреазой по отношению к ионам тяжелых металлов

(Hg^{II} , Ag^{I} , Cu^{II} , Zn^{II} , Pb^{II} , Cr^{III} и Co^{II}). Для закрепления уреазы на стекле с привитыми аминопропильными группами использовали четыре различных сшивающих агента: хлорид цианура (1), глутаровый альдегид (2), гексаметилендиизоцианат (3) и фенилендиизоцианат (4). Сенсор (1) оказался наиболее чувствительным к ингибированию металлами, сенсоры (2) и (3) — менее чувствительны, а сенсор (4) был практически нечувствителен к присутствию металлов.

Для получения ферментативных электродов проводят химическое модифицирование поверхности электрода, которое включает обработку ее органофункциональными силанами, например 3-аминопропил- и 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриэтоксисиланом [337, 373, 374], с образованием монослоя активных соединений. Последующее проведение поверхностных реакций по закреплению окислительно-восстановительных ферментов (оксидаз и редуктаз) обеспечивает интенсификацию электрохимических процессов окисления органических соединений, окисления и выделения водорода, восстановления молекулярного кислорода и пероксида водорода. Основными достоинствами электродов с иммобилизованными ферментами в сравнении с гомогенными аналогами являются увеличение стабильности работы, меньшая чувствительность к колебаниям pH среды и температуры, определенные возможности по регенерации активности электродов. Среди наиболее употребляемых сенсоров можно выделить ферментные сенсоры с иммобилизованной уреазой для определения металлов [374], ацетилхолинэстеразой для определения пестицидов [372], лизоцимом для определения белков [373] и др.

Кроме ферментов на поверхности чувствительных элементов биохимических сенсоров закрепляют антитела, клетки, срезы тканей и микроорганизмы. В электрохимических сенсорах нового поколения используются эффекты, возникающие при электрохимических превращениях молекул субстрата на поверхности химически модифицированных полупроводниковых материалов. Преимущества таких датчиков — малые габариты, невысокая себестоимость и высокая селективность определения.

Основные тенденции развития сенсоров состоят в дальнейшей миниатюризации и снижении стоимости этих устройств за счет применения современных эффективных технологий, в создании интегральных и интеллектуальных сенсоров, в разработке совместных с микроэлектроникой технологий, в выпуске сенсоров с самокалибровкой и в создании микромультисенсоров, в повышении чувствительности и селективности устройств. Недостатки сенсоров на основе полевых транзисторов, связанные с невысокой надежностью их в работе вследствие низкой защищенности затвора от воздействия окружающей среды и малой прочностью закрепления чувствительного слоя, стимулируют дальнейшие исследования в области химического модифицирования неорганических материалов.

8.5. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы на основе минеральных носителей

Гетерогенные металлокомплексные катализаторы (ГМК) представляют собой координационные соединения переходных металлов, закрепленные на поверхности носителя и активные в каталитических превращениях органических и неорганических соединений разных классов. К настоящему времени число публикаций, посвященных синтезу и исследованию ГМК, составляет несколько тысяч. Поэтому в задачи настоящего раздела не входит полный обзор опубликованных работ, а

только анализ основных тенденций и направлений в развитии каталитических исследований на основе ГМК. Учитывая достаточно полный обзор литературных сведений об использовании ГМК на основе полимерных носителей [375–377] в различных областях катализа, в настоящем разделе будут рассмотрены лишь ГМК на основе минеральных носителей (кремнезем, оксид алюминия, алюмосиликаты, цеолиты). Уместно заметить, что число исследований, связанных с ГМК на основе кремнезема, превышает 1/3 работ по обсуждаемой проблеме. Преимущественное использование в качестве носителей SiO_2 вызвано отсутствием льюисовской кислотности у этого носителя и, следовательно, вызываемых ею процессов полимеризации и/или изомеризации.

Катализ гетерогенизированными металлокомплексами возник как следствие энергичного и продуктивного развития гомогенного металлокомплексного катализа. Особые свойства металлокомплексных катализаторов (МК) были установлены уже к началу 70-х годов. Речь идет о высокой селективности (нередко стереоселективности) действия, сочетающейся с большей активностью по сравнению с гетерогенными аналогами и позволившей создать ряд новых промышленных процессов: стереоспецифической полимеризации, метатезиса олефинов, парциального окисления, гидрирования и т.д., развить новые подходы в понимании детальных механизмов действия многих контактов, в том числе гетерогенных [378].

Вместе с тем для МК характерны некоторые принципиально важные недостатки. Один из них — непродолжительность действия. Другой связан с необходимостью вести отделение продуктов катализа от самого МК (или продуктов его распада), что, резко увеличивая трудоемкость, металло- и энергоемкость, препятствует созданию непрерывных технологических процессов. Высокая чувствительность МК к влаге и кислороду, а также частая регенерация МК, фактически требующая воспроизведения полного цикла их синтеза, осложняют и удорожают их использование. Попытка преодоления отмеченных недостатков путем гетерогенизации МК привела к идее создания нового типа контактов, сочетающих преимущества, свойственные молекулярной природе МК, с легкостью отделения катализатора от реакционной среды после завершения реакции. В процессе нередко успешной реализации сформулированной идеи были разработаны оригинальные методы синтеза гетерогенных металлокомплексных катализаторов, высокоэффективных в многочисленных химических реакциях.

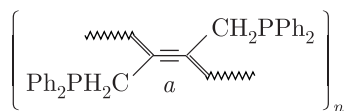
Одновременно с развитием исследований методов синтеза ГМК и их каталитических свойств возникла специфическая терминология, а затем представления о самостоятельных как бы двух совершенно разных типах контактов — традиционных гетерогенных и гетерогенизированных металлокомплексных. Представляется, что такое разделение условно, хотя бы по той причине, что в качестве активных центров типичных гетерогенно-каталитических процессов, например, на нанесенных металлах в качестве интермедиатов, рассматриваются органические соединения с металл-углеродной σ - или π -связью. Следует отметить также, что преимуществом ГМК является возможность синтеза практически однородных по составу и структуре активных центров на поверхности носителя, что в традиционных гетерогенных катализаторах чаще всего недостижимо. Лучшее подтверждение такому подходу — типично гетерогенные катализаторы крупных промышленных процессов метатезиса ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$), из которых при контакте с молекулами субстрата формируются типичные ГМК (более подробно см. разд. 7.3.2).

К сожалению, далеко не во всех исследованиях, связанных с развитием методов гетерогенизации и созданием новых гетерогенных контактов, сопоставляются ка-

талитические свойства вновь созданных ГМК и их гомогенных аналогов. Такая информация, учитывая сложность синтеза, важна для понимания целесообразности практического использования новых контактов, поскольку преимущества, связанные с легкостью отделения продуктов реакции от катализатора, нередко нивелируются снижением активности и селективности процесса. Гетерогенизация МК в зависимости от природы носителя, прививаемого лиганда, через который осуществляется закрепление растворимого комплекса, механизма катализируемой реакции и т. п. может вызывать как улучшение параметров процесса (конверсия, селективность, температура), так и их ухудшение. Поэтому в предлагаемом ниже обзоре прежде всего уделяется внимание исследованиям, в которых авторы приводят сравнительные данные по протеканию реакции на ГМК и их гомогенных аналогах.

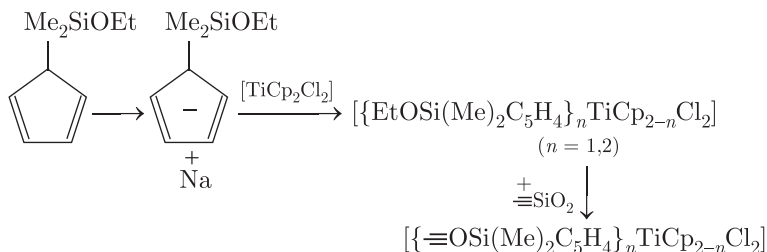
8.5.1. Реакции, протекающие с активацией связей Н—Н

Гидрирование органических соединений. Наиболее интенсивное развитие получили работы по синтезу ГМК, активных в одной из широко изученных каталитических реакций гидрирования органических соединений разных классов. Интерес к синтезу таких ГМК был вызван созданием высокоэффективного комплекса Уилкинсона [376] и успешным использованием МК [376, 379–381] при гидрировании субстратов различной природы. Особый интерес представляют родиевые ГМК на основе фосфинированных носителей, прежде всего родиевые контакты асимметрического гидрирования. Уже в первых исследованиях было обнаружено значительное влияние природы носителя на протекание реакции [382, 383]. Катализатор, полученный прививкой $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (nbd — норборнадиен) группировкой *a* к фосфинированному силикагелю, активен в гидрировании аренов до циклогексена из-за стабилизации координационно-ненасыщенных центров Rh, тогда как аналогичный контакт на основе полистирола неактивен [382]. Высокую активность ГМК на основе SiO_2 связывают с расположением фосфиновых групп на поверхности силикагеля, что снимает диффузионные проблемы, возникающие при использовании полимерных носителей, подверженных набуханию.



С изменением лигандного окружения Rh характер влияния природы носителя принципиально не меняется. Гомогенный катализатор $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ в гидрировании циклогексена уступает в ~ 280 раз по активности своему гетерогенизированному аналогу, полученному взаимодействием RhCl_3 с $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(\text{OMe})_3$ и привитому к поверхности SiO_2 [384]. Одновременно нередко растет и селективность в гидрировании непредельных соединений из-за благоприятного расположения активных центров на поверхности SiO_2 : соотношение *цис*:*транс*-*n*-ментана из 1,7-*n*-ментана на таком ГМК составляет 9,2:1, тогда как на $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$, привитому к полистиролу, это соотношение равно 2:1 [385].

Необычный эффект при гидрировании олефинов обнаружен при использовании ГМК, полученных гетерогенизацией $[\text{TiCp}_2\text{Cl}_2]$ на SiO_2 в соответствии со схемой



Полученные контакты, как и в случае прививки к полистиролу, оказались не только в несколько раз активнее своих гомогенных аналогов, но и обнаружили специфическую избирательность в гидрировании терминальных олефинов [384]. Однако природа такого ингибирующего воздействия SiO_2 по отношению к внутренней двойной связи пока неясна.

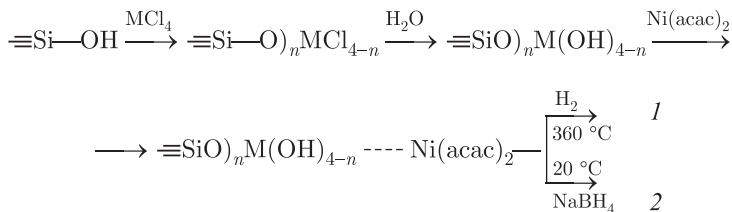
Эффект повышения селективности в протекании основного процесса во время прививки МК к поверхности оксидных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 и цеолитов NaX) встречается достаточно часто. Каталитическая система Циглера — Натта $[\text{Co}(\text{асас})_3]\text{-AlEt}_3$, закрепленная на диоксиде кремния, вызывает повышение не только селективности в гидрировании циклогексена и фенилацетиленов, препятствуя нежелательным процессам полимеризации, но и стабильности работы каталитической системы [385].

Стабильность и каталитическая активность гомогенных карбонильных комплексов родия $[\text{RhL}(\text{CO})\text{Cl}]_2$, ($\text{L} = \text{CO}$, PPh_3 , $\text{P}(\text{MePh})_3$), нашедших заметное применение при гидрировании олефинов, изменяются в существенной мере в зависимости от природы минерального носителя и состава прививаемого соединения (прежде всего числа атомов Rh в нем) [386, 387]. ГМК $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ является более активным катализатором гидрирования 1-пентина или 2-пентина по сравнению с исходным комплексом. Однако ГМК на основе $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ менее активен в той же реакции, хотя его селективность повышается: исчерпывающее гидрирование *транс*-1,3-пентадиена начинается лишь после исчезновения в субстрате терминальных двойных связей [388].

Решение задачи гидрирования аренов найдено лишь отчасти [389]: контакт, полученный взаимодействием $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ с поверхностью SiO_2 с образованием $[\{\text{Si}\}\text{-RhH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, способен гидрировать бензол ($> 3000 \text{ ч}^{-1}$, 22°C , $P_{\text{H}_2} = 34 \div 47 \text{ кПа}$) неограниченно долго, однако превращение нафталина в *цис*, *транс*-декалин падает очень быстро с 60 ч^{-1} до $7,7 \text{ ч}^{-1}$ с выделением пропана, оставаясь далее неизменным, что предположительно связано с заменой $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ на $\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_7$.

Эффективность ГМК на основе SiO_2 в гидрировании непредельных соединений разных классов, наряду с отмеченными факторами, в существенной мере определяется и способом предкаталитической активации контакта. Жидкофазная активация ГМК действием NaBH_4 обычно сохраняет лигандное окружение активного металла, а следовательно, и возможность управлять как активностью, так и селективностью

процесса, что было проиллюстрировано при сравнительных испытаниях ГМК, содержащих различные металлы [390]:



M = Ti, Zr, Ge, Sn; $n = 1, 2$

1 и 2 — разные катализаторы

В случае гетерогенизации (силикагель с привитыми γ -аминопропильными группами) биядерных Rh^{II} -комплексов (гексафторацетилацетонатных, ацетонитрильных, ацетатных и сульфатных) получаемые контакты проявляют по сравнению с гомогенными комплексами Rh^{III} более высокую активность в гидрировании и изомеризации аллилбензола, а также в реакции переноса водорода от 2-пропанола к циклогексанону [391–393]. В реакции переноса водорода от 2-пропанола к циклогексанону с образованием циклогексанола отчетливо прослеживается влияние природы носителя, количества модифицирующих добавок на эффективность ее протекания.

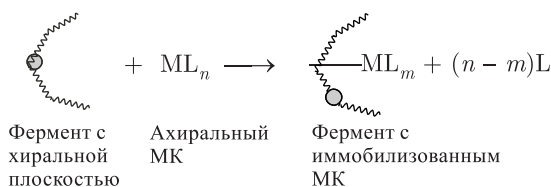
Закрепление биядерных комплексов Rh^{II} сопровождается разрывом связи $\text{Rh}-\text{Rh}$ с одновременным повышением степени окисления центрального атома. Как и в случае гомогенных аналогов, введение PPh_3 позволяет повысить эффективность обсуждаемых гексафторацетилацетонатных Rh^{II} -гетерогенизированных комплексов в реакциях гидрирования олефинов, восстановления кетонов, n -бромтолуола и геминальных галогенпроизводных фенилциклопропана методом переноса водорода от спирта или с помощью NaBH_4 [391, 392]. Введение PPh_3 осуществляют на стадии обработки гомогенного катализатора $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ раствором NaBH_4 , предшествующей процессу гетерогенизации. В ходе этой операции протекает трансформирование $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ в три комплекса Rh: $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]^+$ и два связанных ацетатным мостиком $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^{2+}$.

В заключение необходимо отметить, что при гидрировании соединений разных классов с использованием ГМК возникают новые возможности в управлении и нередко повышении активности контакта и в управлении селективностью процесса. Речь идет о влиянии природы носителя — факторе, отсутствующем в случае растворимых МК, о возможности создания на поверхности носителя фактически единообразных по составу и структуре активных центров и, следовательно, возможности целенаправленно регулировать селективность процесса. Отсутствие (чаще всего) специальных сравнительных испытаний гомогенных катализаторов, их гетерогенизированных аналогов, а также соответствующих традиционных гетерогенных контактов, включая технику-экономические обоснования тех или иных процессов, не дает возможности судить о преимуществе той или иной из названных каталитических систем.

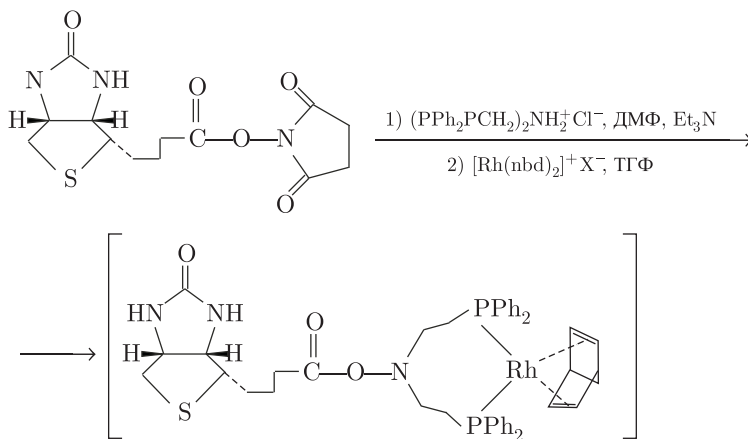
8.5.2. Асимметрическое гидрирование. Потребность в производстве оптически чистых хиральных соединений связана с тем, что, как правило, лишь один оп-

тический изомер обладает необходимыми лекарственными свойствами, другой же служит балластом либо опасен для организма. Получение таких соединений синтетическим путем достаточно сложно: в качестве исходных необходимы оптически активные вещества, по завершении синтеза — специальные реагенты для разделения образовавшихся энантиомеров.

В природных условиях образование оптически чистых хиральных продуктов происходит под влиянием асимметрически активных центров, которые содержат, например, некоторые ферменты [375]. По-видимому это и легло в основу идеи внедрения в такой фермент ахирального катализатора для последующего асимметрического гидрирования:



Именно по такой схеме заведомо полученное производное Rh^{I} биотина было иммобилизовано в авидин с образованием катализатора, в присутствии которого гидрирование α -ацетидакриловой кислоты протекало с оптическим выходом 34–41 % [394]:



Потребность в асимметрических катализаторах для таких синтезов особенно остра. Однако преимущества в селективности и активности гомогенных катализаторов, по сравнению с аналогичными гетерогенными, лишь отчасти решают задачу избирательного синтеза одного из изомеров. Содержащие хиральные центры МК, как правило, труднодоступны и соответственно дороги, а отделение их от продуктов реакции или продуктов распада самих МК сложно, а подчас невозможно. Поэтому синтез хиральных ГМК особенно важен — он решает в том числе и проблему отделения продуктов катализа от катализатора. Существуют следующие возможно-

сти их создания [395]: а) модифицирование традиционных контактов (нанесенных, оксидных или металлических) хиральными лигандами; б) синтез асимметрических комплексов и последующая их прививка к органическому или неорганическому носителю; в) закрепление МК на на оптически активном носителе (например, кварце, целлюлозе); г) закрепление МК, содержащих хиральный лиганд.

Необходимо отметить, что каждый из названных четырех подходов имеет свои ограничения и трудности. Выбор носителя для закрепления заранее сформированного асимметрического МК чаще всего определяется типом и условиями реакции по синтезу оптически активных изомеров. Весьма иллюстративна в этом отношении таблица 8.8.

Таблица 8.8

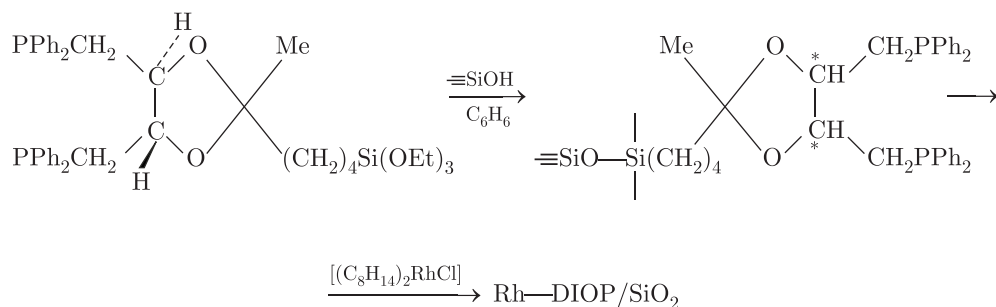
Сравнительные данные по соотношению выходов продуктов асимметрического гидрирования и гидросилилирования на ГМК и гомогенных металлокомплексах

Субстрат	Катализатор				Примечание
	Выход, % масс.				
	гетерогенный		гомогенный		
	хим.	опт.	хим.	опт.	
$\begin{array}{c} \text{NHCOMe} \\ \\ \text{PhCH}=\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	Гидрирование				
	100	86	100	81	<i>a</i>
		83	98	73	<i>б</i>
PhCO Me	Гидросилилирование				
	82	29	100	28	<i>a</i>
	22	19,8	86	23,4	<i>б</i>

a — ГМК на основе органического полимера; *б* — ГМК на основе химически модифицированного SiO₂

Использование оптически активного кварца имеет ограниченные перспективы из-за низкой удельной поверхности кварца, а потому невысокой концентрации прививаемого МК и, следовательно, низкой производительности получаемого на его основе ГМК. Слишком сложным является также и процесс сборки на поверхности носителя оптически активной якорной группировки. Однако в случае использования оптически активных носителей с более развитой поверхностью (целлюлоза, хитозан) удастся достичь заметно более высоких оптических, равно как и химических выходов.

Наиболее продуктивным оказался путь создания оптически активных ГМК с использованием хиральных лигандов. В качестве примера может служить Rh-содержащий ГМК на основе SiO₂, к поверхности которого прививали оптически активные лиганды типа DIOP согласно схеме [396]:



При гидрировании $\text{PhCH}=\text{C}(\text{NHCOMe})\text{COOH}$ гомогенный аналог по эффективности значительно уступал приведенному на схеме ГМК. Так, химический и оптический (в скобках) выходы продуктов гидрирования составляли по данным различных авторов, соответственно: 100 (81) и 100 (86) или 100 (63) и 98 (73) [397]. Однако приведенные данные не выражают общей закономерности, поскольку известны и обратные примеры, когда более эффективным оказывался гомогенный металлокомплекс.

На выход оптических изомеров оказывают влияние такие факторы, как плотность прививки хирального лиганда и удельная поверхность носителя [398]. На родиевом ГМК, модифицированном триэтоксисилильными производными ментилфосфинового лиганда $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}$ (ментил)], с увеличением удельной поверхности кремнезема растет энантиоселективность процесса гидросилилирования ацетофенона и фенилэтилкетона дифенилсиланом [399]. Сложность синтеза фосфиновых ГМК (многостадийность, необходимость инертной атмосферы) ограничивает возможности описанного подхода.

Более простым представляется путь синтеза асимметрических ГМК на основе доступных и не требующих соблюдения особых условий оптически активных соединений (например, аминов или аминокислот [399]), привитых к носителю. К сожалению, высокие оптические выходы (реально $\leq 14\%$) на таких контактах пока не достигнуты.

Высокая активность растворимых комплексов Rh в гидрировании олефинов особенно важна в решении проблемы получения оптически активных соединений. Попытки создания родийсодержащих ГМК с оптически активным лигандом на основе полимерных носителей лишь отчасти оправдали надежды исследователей [396, 397]: в лучшем случае удавалось достичь сопоставимой с гомогенными аналогами асимметрической эффективности при почти в 10 раз меньшей каталитической активности. Два других из четырех названных способов создания оптически активных ГМК не находят заметного применения из-за серьезных трудностей в их развитии.

Тип металла в активном центре и природа носителя сказываются не только на химическом, но и на оптическом выходе продуктов энантиоселективного гидрирования. При гидрировании этилацетоацетата под влиянием Ni- или Co-содержащих МК, закрепленных на Al_2O_3 или SiO_2 , оптический выход отличается в $\sim 3,5$ раза, достигая 66–76% в присутствии Ni/ Al_2O_3 контакта по сравнению с 20% на Co/ Al_2O_3 [400]. Естественно, что характер заместителя при образующемся центре асимметрии заметно влияет на скорость и соответственно на выход оптических изомеров: при замене метилацетоацетата на этилацетоацетат оптический выход

этил- β -гидроксibuтирата изменяется с 54 % на ГМК с содержанием Ni : Co = 9 : 1 на 65 % на соответствующем Ni-содержащем контакте [400]. Отмеченные закономерности зафиксированы и в случае ГМК с различными металлами (Cu–Pd, Ni–Pd). Особый интерес представляет способ формирования асимметрического центра, предложенный в [401–403]: в подготовленный традиционным способом восстановленный Ni(Co) / Al₂O₃ перед гидрированием субстрата вносят хиральный лиганд в виде раствора R₁R₂(+) винной кислоты. Таким приемом удается получать эффективные катализаторы энантиоселективного гидрирования на основе не только различных нанесенных металлов, но и разнообразных носителей, включая интерметаллиды [403, 404]. Тем не менее получаемые таким способом контакты [400–404, 405] имеют ограничивающие их широкое применение недостатки: неоднородность формирующихся активных центров и недостаточно высокий выход оптических изомеров.

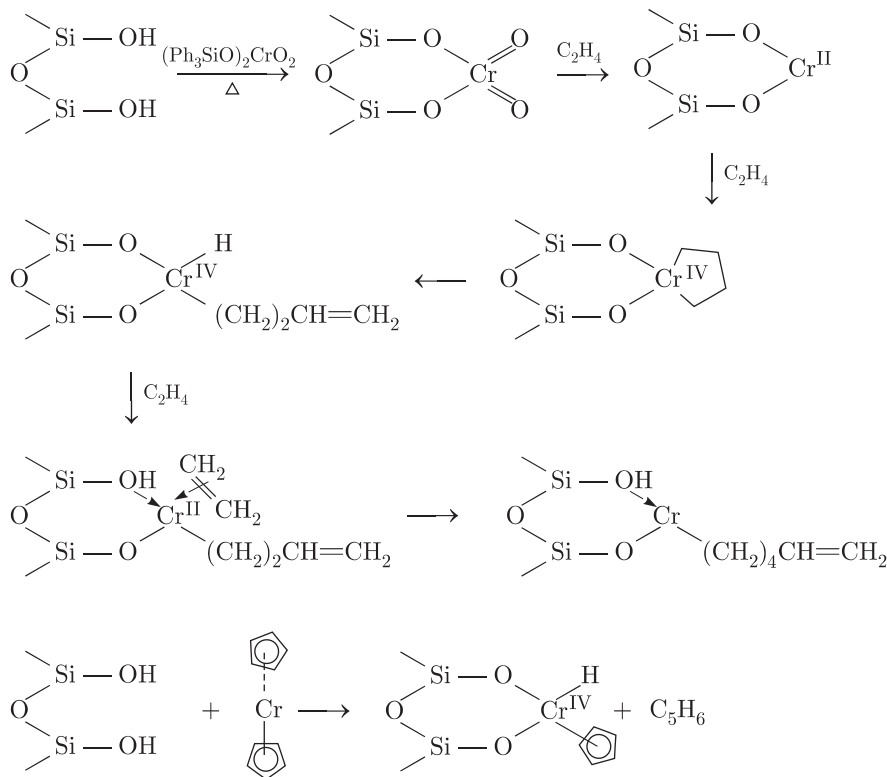
Рассмотренные в настоящем разделе проблемы каталитического синтеза хиральных соединений и достижения в решении этих проблем свидетельствуют о перспективности использования ГМК в качестве катализаторов таких процессов. Значительное влияние природы носителя на оптический выход изомеров, возможность целенаправленного введения лигандов, изменяющих селективность реакции, возможность легкого отделения продуктов реакции от катализатора — безусловные достоинства ГМК. Между тем очевидны и нерешенные до настоящего времени проблемы: сложный синтез оптически активных лигандов при недостаточной длительности работы и отсутствие приемлемых способов регенерации контакта.

8.5.3. Восстановление оксидов азота. Рост мирового промышленного производства и сопутствующий ему экологический кризис резко обостряет проблему восстановления оксидов азота. Представляется, что в решении ряда экологических проблем существенную роль могут сыграть ГМК на основе минеральных носителей в качестве катализаторов превращения химически активных малых неорганических молекул в безвредные соединения. Убедительной иллюстрацией сказанному являются закрепленные на твердых носителях тетрафенилпорфириновые комплексы кобальта. Гидрирование оксидов азота с образованием N₂ на таких ГМК [406, 407] протекает активнее, чем в гомогенном варианте примерно в 10 раз в случае SiO₂ и в 3000 раз, если в качестве носителя используют TiO₂.

Эффективные контакты восстановления NO с помощью CO или H₂ при 200–300 °C получают при синтезе *in situ* ГМК на основе цеолитов [408, 409]. Контакты представляют собой фталоцианиновые комплексы, получаемые с использованием бисциклопентадиенильных комплексов Ni, Ru, Co и Os и ди- и тринуклеарных карбониллов металлов в качестве предшественников формируемых в матрице цеолита комплексов. Активность таких ГМК определяется природой, координационным состоянием и валентностью металла.

8.5.4. Ди-, олиго- и полимеризация олефинов. Наиболее впечатляющие результаты в развитии методов формирования эффективных ГМК достигнуты в процессах, требующих активации связей C=C. Достижения в этой области связаны с успешным применением в столь сложном явлении, как гетерогенный катализ, современных конкретных представлений координационной и металлоорганической химии. К настоящему времени преодолен рубеж в переходе от модельных систем к промышленным катализаторам, что потребовало от исследователей разработки простых, удобных для практического внедрения методов синтеза ГМК и нахождения путей регулирования их эффективности.

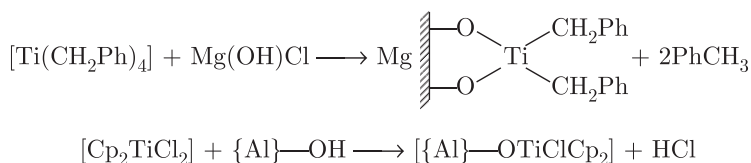
Катализаторы полимеризации олефинов на основе SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, используемые в промышленном производстве фирмами «Филлипс петролеум» [410–413] и «Юнион карбайд» [414–418] и получаемые пропиткой носителей соединениями хрома, выполняют два основных требования: инициирование процесса и его контроль для получения целевых продуктов. Способ формирования ГМК по способу «Юнион карбайд» (нанесение на оксид кремния $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{CrO}_2$ и последующая активация алкилами Al или обработка оксида кремния трис-(аллил)хромом и хромоценом), судя по детально исследованному механизму формирования активных центров, относится к методу поверхностной сборки:



При синтезе циркониевого ГМК на основе химически модифицированного силикагеля $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{SiO}_2$ получен необычный катализатор полимеризации этилена, принципиально отличающийся от своего гомогенного аналога (система Циглера–Натта: МК Cr_2ZrX_2 ($\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$ или CH_3) прививали к модифицированному с помощью $-(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (TMCS) или AlR_3 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (TEA) и *изо*- C_4H_9 (TIBA)) [419]. Полученный силикагель, наряду с функцией носителя, проявляет неожиданную способность активировать катализатор реакции, протекающей в координационной сфере металла. Контакт $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2 / \text{SiO}_2\text{--TMCS}$, полученный прививкой к нему циркониевого комплекса Cr_2ZrX_2 , проявляет превосходную исходную гомогенную систему активность в полимеризации этилена: $30\text{--}300 \text{ кг}/(\text{моль } \text{Zr} \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$. Модифицированный силикагель в отсутствие алюминийорганического

соединения выполняет функцию активатора. В случае добавки Al-органического сокатализатора производительность ГМК возрастает.

Все же наиболее приемлемыми катализаторами активации связи $C\equiv C$ в реакции полимеризации олефинов являются ГМК, которые представляют собой гетерогенизированные аналоги систем Циглера — Натта на основе соединений Ti и алюминийорганического соединения, закрепленные на различных носителях (SiO_2 , MgO , $Mg(OH)Cl$) [419–423]:

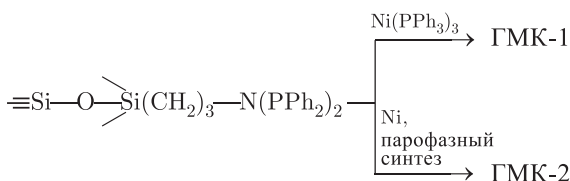


На основе Al_2O_3 и метода поверхностной сборки из газовой фазы разработан новый способ формирования гетерогенизированных аналогов катализаторов Циглера — Натта и методы осуществления процессов ди-, три или олигомеризации низших C_2 – C_3 -олефинов, позволяющие с достаточно высокой селективностью получать целевые продукты [424–429]. В отличие от иных известных контактов и способов проведения таких реакций на закрепленных на Al_2O_3 Ni-трифенилфосфиновых комплексах удается достичь 95 %-й селективности по 1-бутену в димеризации этилена.

Возникновение новых каталитических свойств у гетерогенизированных МК замечено в различающихся по механизму реакциях. Так, в присутствии структурно-организованного медьфенилсилоксана, содержащего фрагменты $Cu-O-Cu$ [430, 431] протекает активация связи $C\equiv C$ в аллильной изомеризации дихлорбутенов (карбокатионный механизм), а также в олигомеризации 3,4-дихлор-1-бутена:



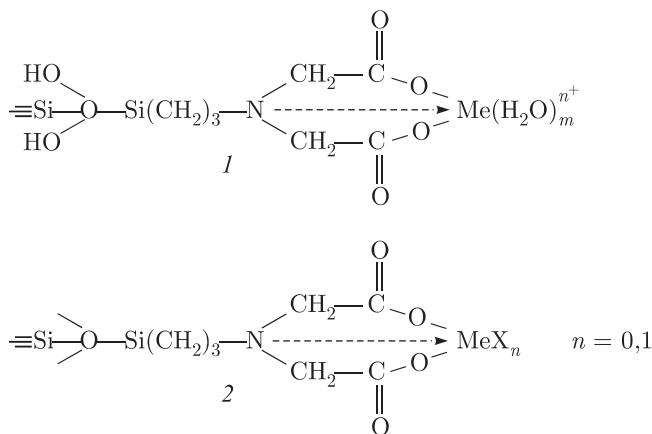
Регулировать активность и селективность ГМК в активации связей $C\equiv C$ удастся не только путем варьирования природы модификаторов поверхности носителя [395, 431]. Как и в процессах гидрирования, избираемый способ введения активного металла в ходе формирования контакта может определять его каталитические свойства. Разительное отличие эффективности Ni-ГМК в активации связи $C\equiv C$ обнаружено в зависимости от способа введения Ni на модифицированный группами NH_2 и $N(PPh_2)_2$ силохром C-120: Ni-ГМК-1, полученные методом лигандного обмена на химически модифицированном силохроме, в ~5–15 раз превосходят по активности Ni-ГМК-2, синтезированные с использованием метода парофазного синтеза [432]:



Селективность в образовании α -олефинов ($C_4 + C_6$) в присутствии Ni-ГМК в ~ 4 – 5 раз выше, чем у гомогенных аналогов.

Регулирование состава, и, как следствие, эффективности контактов удается осуществить уже после их закрепления на поверхности носителя. Активный в реакции гидроформилирования пропилена (423–473 К) с образованием смеси бутиловых спиртов и альдегидов, FeRh-кластер $[\text{Fe}_5\text{RhC}(\text{CO})_{16}]^-$, нанесенный на SiO_2 , превращается в $[\text{Fe}_4\text{RhC}(\text{CO})_{14}]^-$ сразу после его нанесения на поверхность подложки [433]. Кластеры видоизменяются в атмосфере аргона, монооксида углерода, синтез-газа, а также и при нагревании. Этот процесс протекает с одновременным образованием ионов Fe^{2+} . Полное превращение нанесенного кластера $[\text{Fe}_5\text{RhC}(\text{CO})_{16}]^-$ в $[\text{Fe}_4\text{RhC}(\text{CO})_{14}]^-$ наблюдается при 323 К в среде синтез-газа. При 373–423 К соединение $[\text{Fe}_5\text{RhC}(\text{CO})_{16}]^-$ превращается в смесь кластеров $\text{Fe}_4\text{Rh}_2\text{C}(\text{CO})_{16}$, $[\text{Fe}_4\text{RhC}(\text{CO})_{14}]^-$ и $[\text{Fe}_3\text{Rh}_3\text{C}(\text{CO})_{15}]^-$. В интервале температур 523–623 К нанесенный кластер $[\text{Fe}_5\text{RhC}(\text{CO})_{16}]^-$ полностью декарбонируется с формированием биметаллических частиц размером $\leq 0,5$ нм. Состав продуктов гидроформилирования меняется в зависимости от состава и структуры кластеров.

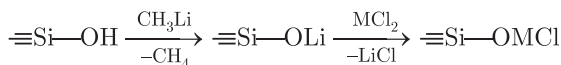
8.5.5. ГМК в окислении олефинов. Окисление непредельных соединений относится к важным промышленным процессам, обеспечивающим производство химических продуктов разнообразного назначения. Селективность реакции окисления циклогексена в его гидропероксид, циклогексенон и циклогексанон, протекающей по гетерогенно-гомогенному радикально-цепному механизму [434] с участием на стадиях инициирования и обрыва цепи гетерогенизированных на SiO_2 иминодиацетатных комплексах Co^{II} , Mn^{II} и Cr^{III} , удается регулировать, варьируя природу иона переходного металла в ГМК-1 или ГМК-2 [435].



На стадии зарождения и обрыва цепи в ГМК-2 наблюдается образование фазы металла.

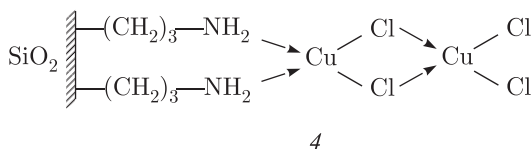
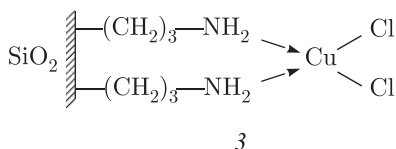
Уровень активности ГМК определяется в том числе и степенью дисперсности прививаемого МК. Так, в автоокислении цистеина на ковалентно-связанных с поверхностью SiO_2 фталоцианинах $\text{Co}(\text{PcCo}, 4(\text{CMe}_3)_4\text{-PcCo})$ наблюдалась корреляция между активностью катализатора и степенью дисперсности PcCo на гидроксильной поверхности носителя, независимо от физического состояния комплекса

(кристаллического, растворенного или адсорбированного) [436]. В окислении цистеина молекулярным кислородом при 20 °С эффективны фталоцианиновые и этилендиаминовые ГМК, получаемые в матрице Со-содержащего цеолита Y [437–440]. Преадасорбция пиридина до формирования комплексов способствует увеличению активности контактов, а pH раствора субстрата позволяет регулировать активность катализатора [440]. Каталитическая активность в жидкофазном окислении кумола и циклогексена под влиянием закрепленных на модифицированном литием кремнезе хлоридов Co^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} и Ni^{II}



регулируется островковым распределением активного компонента по поверхности носителя. Природа металла в этих контактах определяет механизм протекания процесса окисления кумола: гетерогенно-гомогенный радикально-цепной в присутствии Со, Мп и Ni-содержащих катализаторов [441]. В случае медного контакта реакция протекает только на его поверхности.

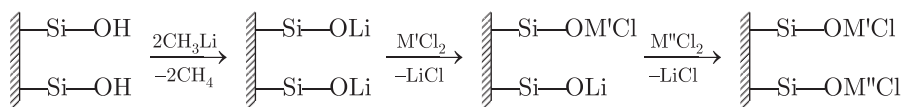
Преимущественное окисление стирола и кумола удастся осуществить в присутствии медных или никелевых ГМК, содержащих в хелатном узле атомы азота и серы [442]: комплексы никеля селективно окисляют стирол, а окисление кумола, наоборот, катализируется комплексами меди и заметно ингибируется комплексами никеля. В реакции окисления стирола именно гетерогенизация комплексов меди приводит к изменению ингибирующей функции на каталитическую. Хелатные комплексы CuCl_2 в реакции окисления кумола кислородом воздуха избирательно катализируют стадию разложения гидропероксида кумола и тем самым инициируют гетерогенно-гомогенный радикально-цепной процесс [443]. В ходе синтеза ГМК взаимодействием CuCl_2 с γ -аминопропилаэросилом преимущественно образуется комплекс 3:



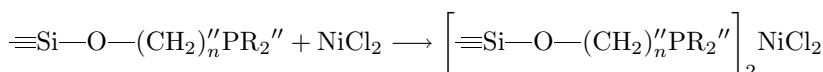
Характерно, что на основе содержащих азот лигандов, закрепленных на поверхности SiO_2 , удастся создать наиболее активные в окислении ароматических соединений ГМК. Экстракомплексы гемина, химически связанные с имидазольной или γ -аминопропильной группой модифицированного силикагеля, приближаются по своей активности в окислении кумола (20 °С, атмосферное давление) к природным гемопротеинам [443, 444].

Активность ГМК, сформированных на основе би- или полиметаллических металлокомплексов, нередко заметно превышает суммарную активность соответствующих монометаллических контактов. Явление синергизма обнаружено, в частности, при гидроформилировании этилена в присутствии гетерогенизированных комплексов общего состава $\equiv\text{Si}-\text{P}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{6,6}$ и $\equiv\text{Si}-\text{P}_2\text{PdCo}_2(\text{CO})_{7,8}$ (где $\equiv\text{Si}-\text{P}_2$ — дифосфиновый лиганд, ковалентно связанный с поверхностью силикагеля) [445]. Неаддитивность действия компонентов биметаллических каталитиче-

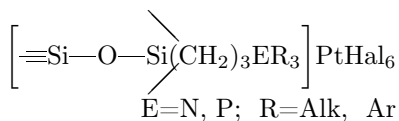
ских систем, формирующихся при закреплении галогенидов Cu^{II} , Mn^{II} и Co^{II} на поверхности SiO_2 , по сравнению с соответствующими монометаллическими ГМК обнаружена в реакции жидкофазного окисления кумола и циклогексена [446]. Образование гетерометаллических полиядерных комплексов с островковым распределением активного компонента на поверхности носителя происходило в ходе синтеза ГМК:



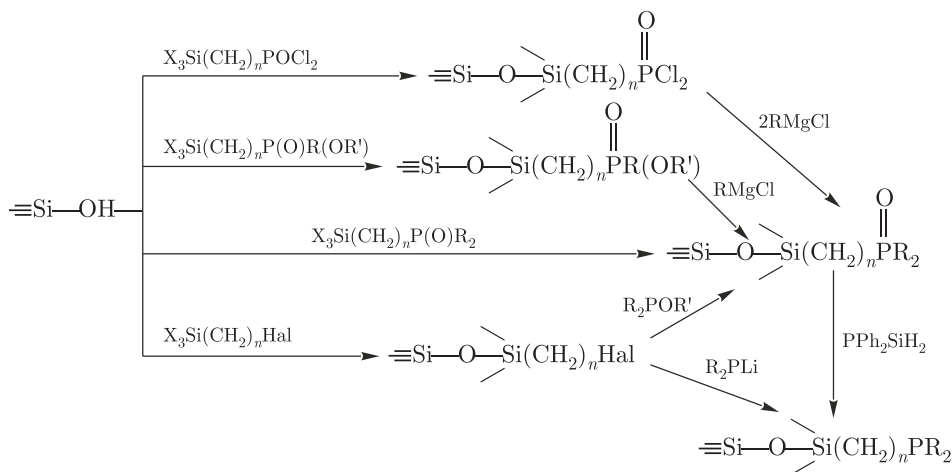
Заметим, что возрастание активности металлокомплексов вследствие их гетерогенизации открывает возможность использования существенно менее дорогих металлов в ГМК, применяемых для активации связи $\text{C}=\text{C}$ не только в реакциях окисления, но и в других процессах каталитического синтеза ценных продуктов. Так, контакт, полученный закреплением NiCl_2 , на модифицированной поверхности силикагеля



значительно превосходит по эффективности в активации связи $\text{C}=\text{C}$ в 1-гептене в ходе реакции гидросилилирования дихлорметилсиланом гомогенный Pt-содержащий аналог — катализатор Спайера [447]:

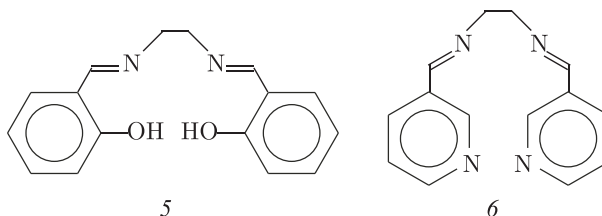


Определяющую роль в активности Ni-ГМК играет модифицирование SiO_2 фосфиновыми лигандами, выполненное по следующей схеме:

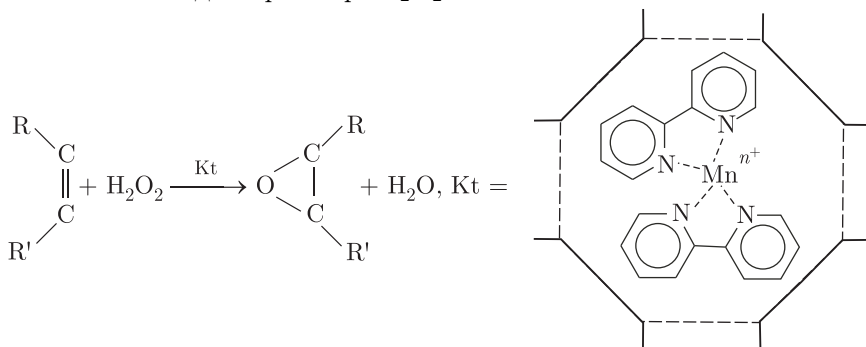


Инкапсулированные в цеолиты комплексы металлов также могут служить катализаторами окисления. Фталоцианиновые комплексы железа (FePc) впервые использованы для окисления углеводородов около двух десятилетий тому назад. Вызывая разложение пероксида *трет*-BuOOH с выделением атомного кислорода, эти комплексы позволяют вести с высокой скоростью (до 6 000 оборотов/мин) процессы окисления *n*-октана до соответствующего спирта и кетона при комнатной температуре [448–452]. Введение фтор- или нитрогрупп в состав кольца Pc существенно повышает активность ГМК в окислении алканов [452, 453]. При проведении окисления необходимо также учитывать определяющее влияние полярности и адсорбционной способности реагентов и продуктов реакции [451]. При высокой полярности образующихся соединений катализатор деактивируется. Однако экстрактивная обработка твердого контакта приводит к восстановлению каталитической активности.

Как и в случае закрепления МК на поверхности SiO₂ или Al₂O₃, меняя металл в комплексе, можно существенно воздействовать на активность и селективность процесса [450]: большую по сравнению с FePcY (Y-цеолит)-*трет*-BuOOH эффективность в окислении циклогексена проявил Ru-комплекс перфторфталоцианина. В реакции эпоксидирования Mn-комплексы с PhIO в качестве лиганда проявляют весьма умеренную активность с преимущественным аллильным окислением. Однако эффективность системы в окислении циклогексена до циклогексанона (основной продукт) возрастает при замене фенольных групп в лиганде 5 на пиридиновые в 6 [454]:



Влияние структуры и размера цеолитной матрицы отчетливо прослеживается на бипиридных комплексах в Mn²⁺ [454]. Мономолекулярный растворимый комплекс Mn(bpy)₂²⁺ обладает весьма ограниченной каталитической способностью в окислении алкенов. Однако при формировании бипиридного комплекса Mn²⁺ в ячейке цеолита происходит его фиксация в виде либо би-, либо полинуклеарного ГМК. Закрепленный в ячейке цеолита комплекс ведет селективное эпоксидирование алкенов в водном растворе H₂O₂:

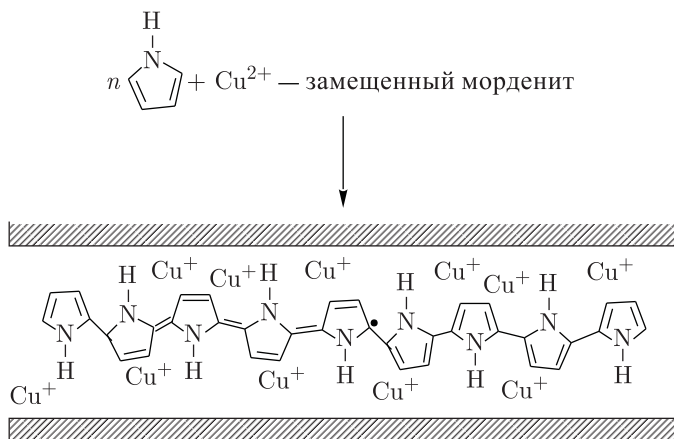


тогда как в матрице NaY образуются исключительно диолы или дикарбоновые кислоты [455–457].

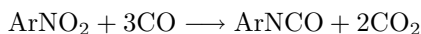
Каталитическая активность CoPc в окислении меркаптанов кислородом [456, 458, 459] представляет особый интерес при решении экологических проблем. Зависимость активности контакта от степени дисперсности активной фазы способствовала созданию соответствующих ГМК на основе цеолитов.

Эффективность таких ГМК возрастает с увеличением полярности тиольного субстрата [459]: наиболее эффективным в окислении молекулярным кислородом меркаптоэтанола (водный раствор) оказался CoPc, инкапсулированный в гидрофобный ультрасил Y, а додекантиола в гексане — CoPc, введенного в цеолит.

Следует заметить, что диапазон использования инкапсулированных цеолитов в качестве катализаторов имеет тенденцию к значительному расширению. В качестве примера можно привести инкапсулированных цеолитов способность вести полимеризацию непредельных соединений в канале. В частности, известна полимеризация ацетилена [460, 461]. Однако особый интерес представляют продукты полимеризации таких соединений, как пиррол или тиофен. Полимеры, образующиеся в канале Cu^{2+} или Fe^{3+} -содержащего цеолита Y или морденита, имеют строго упорядоченную структуру [462–464]:



Таким образом, судя по приведенным в настоящем разделе данным, можно сделать вывод о сопоставимости эффективности ГМК как катализаторов окисления олефинов с традиционными гетерогенными каталитическими системами. Важно, что достигнут прогресс в повышении кратности использования катализаторов. Например, биметаллический комплекс $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6(\text{PPh})_2]$, закрепленный на Al_2O_3 , в отличие от катализатора PdCl_2 / пиридин / MoO_3 , при многократном использовании в синтезе изоцианатов



сохраняет высокий уровень активности и селективности [465].

8.5.6. Реакции олефинов с участием СО. Промышленное использование СО при получении органических соединений разных классов позволяет отчасти решать проблемы, связанные с истощением углеводородного сырья. О важности создания новых типов катализаторов таких процессов можно судить по тому, что только альдегидов и их производных мировая промышленность производит около 3 000 000 т в год. Требования к катализаторам реакций с участием СО осложняются не в последнюю очередь тем, что это, как правило, полимолекулярные процессы, в которых в качестве одного из компонентов используют терминальные моно- или диолефины, легко подвергающиеся изомеризации на применяемых контактах [466]. ГМК на основе фосфинированного оксида кремния и $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ проявляют не только высокую активность в реакции гидроформилирования, но и подавляют под влиянием фосфинового лиганда изомеризацию исходного олефина [376, 467–471]. Природа носителя в формировании активных в гидроформилировании ГМК играет принципиально важную роль [467, 468]: имеющие основные свойства носители (ZnO , MgO , TiO_2 , La_2O_3) способствуют возрастанию активности, тогда как контакты на основе кислотных носителей (Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, V_2O_5) [375] оказываются малоактивными, хотя селективность процесса при этом повышается. Понижается селективность реакции гидроформилирования в присутствии Rh-содержащих ГМК при использовании кислотных носителей.

Следующий ряд карбониллов металлов, прививаемых к поверхности ZnO , характеризует влияние природы металла на соотношение нормальных и разветвленных продуктов реакции (в скобках): $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (9 : 1) > $[\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}]$ (8 : 1), $[\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}]$ (7 : 3), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (58 : 42) [377]. Вероятнее всего, явлением синергизма можно объяснить более высокую активность в газофазном гидроформилировании пропилена закрепленных на фосфинированном силикагеле гетероядерных кобальт–палладиевых комплексов по сравнению с моноядерными комплексами палладия или кобальта [472]. Осуществляя программируемый «дизайн» биметаллических центров заранее выбранного состава удастся достичь чрезвычайно высокого уровня (до двух порядков) синергизма (рис. 8.26).

Важно отметить, что величина кажущейся энергии активации реакции в присутствии комплексов Pd–Co оказалась в 2 раза ниже, чем найденная для каталитической системы на основе Co. Каталитические системы, синтезированные иным путем (например, закреплением смеси заранее сформированных комплексов Pd и Co), синергизма не обнаруживали. Так, сформированный на поверхности силикагеля методом поверхностной сборки ГМК, содержащий биметаллические Pd–Co — центры, проявил в мягких условиях (40–70 °C, 0,2 МПа, $\text{H} : \text{CO} : \text{C}_3\text{H}_6 = 1 : 1 : 1$) высокую активность в газофазном гидроформилировании пропилена [472–477]:

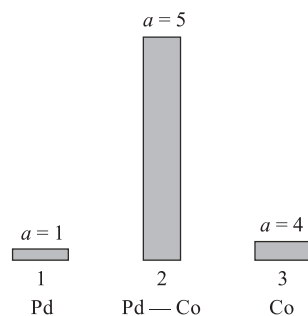
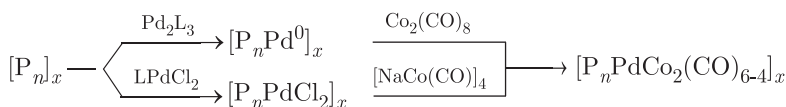


Рис. 8.26. Масштаб синергического эффекта Pd–Co-центра гидроформилирования пропилена: (a — относительная активность при 60 °C)



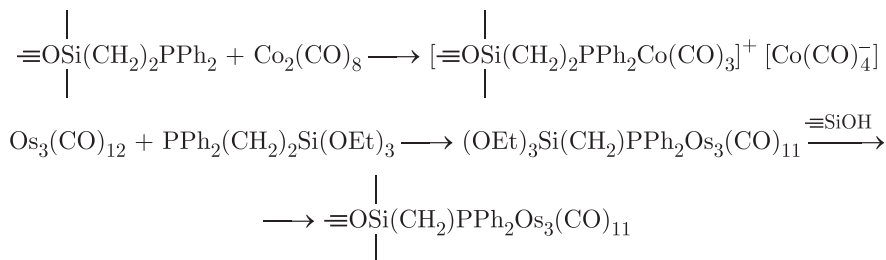
где P_n — полидентатный фосфиновый лиганд, закрепленный на силикагеле ($P_n = \text{SiOSi}(\text{OEt})_{3-n}[(\text{CH}_2)_3\text{PCy}_2]_n$; Si — атом кремния на поверхности SiO_2 ; $n = 2, 3$; Cy — циклогексил; $x = 5-10$; $L = (\text{PhCH}=\text{CH})_2$; $L' = \text{MeCN}$).

Меньшая активность ГМК в гидроформилировании метанола с образованием уксусной кислоты, осуществляемого в крупных масштабах [476] на гомогенных родиевых катализаторах, препятствует их использованию. В этой реакции влияние лигандного окружения Rh особенно сильно сказывается на селективности процесса. Среди закрепленных на Al_2O_3 комплексов $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ (cod = циклооктадиен) и $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ лишь последний обеспечивает селективность до 99 % по целевому продукту, тогда как для остальных трех ГМК эта величина не превышает 50 % [478–480].

Реакция Фишера – Тропша в настоящее время вызывает ограниченный интерес, но в Германии в 40-х годах работало 9 заводов, производящих искусственное жидкое топливо. Тем не менее возможность получения дешевых спиртов, алканов и / или олефинов из синтез-газа исследуется и в наши дни, особенно в связи с грядущим истощением запасов нефти.

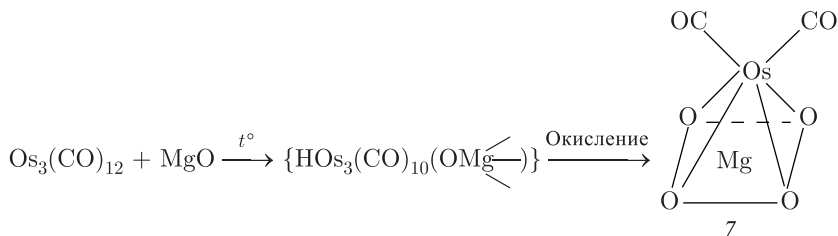
В реакции Фишера – Тропша эффективны ГМК, получаемые пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ комплексами карбониллов металлов [481–484]: $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ и $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. В зависимости от типа катализатора (металл, носитель) и условий осуществления реакции процесс может быть направлен на преимущественное получение алканов, кислородсодержащих соединений или олефинов. Как и в ранее описанных случаях, активность и селективность, в том числе количество атомов C в молекуле парафина, регулируются составом прививаемого комплекса и природой носителя.

Низшие алканы $\text{C}_1\text{--C}_4$ преимущественно получают на ГМК, формируемых на основе $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ и Al_2O_3 или SiO_2 . Углеводороды C_9 образуются на более активных контактах, синтезируемых из $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ и фожазита NaY .



Железосодержащие ($[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{FeCr}(\text{CO})_2]$) фожазиты способствуют образованию из CO и H_2 более широкого спектра алканов: $\text{C}_1\text{--C}_{11}$. Диаметр пор в кальцинированном оксиде алюминия (или SiO_2), пропитанном $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, позволяет в определенных пределах регулировать молекулярную массу синтезируемых алканов, что вполне отчетливо указывает на зависимость селективности процесса от диффузионного фактора: при диаметре пор в 6,5 нм образуются $\text{C}_3\text{--C}_{10}$, а при больших размерах — $\text{C}_{14}\text{--C}_{21}$ -алканы.

В процессе каталитических превращений CO и H_2 прививаемые к носителю комплексы превращаются в активные интермедиаты, ответственные за лимитирующую стадию катализа. Так, в случае системы $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ — MgO нагревание и окисление вызывает цепь преобразований:



приводящих к моноядерным ГМК (7), которые на поверхности расположены столь близко, что под воздействием CO легко соединяются в Os_3 . Исходный и трех-ядерный комплексы активно превращают смесь H_2 и CO (4:1) в C_1 – C_4 -парафины [484, 485].

Селективность 65–98 % в образовании метанола из CO и H_2 обеспечивает использование в качестве катализаторов ГМК, содержащие карбонильные комплексы Rh, Pt и Ir на поверхности MgO, La_2O_3 или ZrO_2 [486, 487]. Для Rh-ГМК характерно преимущественное образование метанола при невысоких температурах из-за низкой энергии активации ($58, 5 \pm 4$ кДж/моль) реакции его образования по сравнению с метаном, этанолом и C_2 – C_4 -углеводородами. Направленность взаимодействия CO и H_2 можно эффективно регулировать подбором соответствующего носителя: под воздействием ZrO_2 и TiO_2 энергия активации реакции образования этанола на карбонильных комплексах Rh_4 – Rh_{13} снижается до 67 кДж/моль [467].

Олефины из смеси CO и H_2 легко получают на Fe-содержащих контактах, формирующихся в виде кластеров $\{\text{Si}\}-\text{Fe}_4(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ и CO_2 или $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^- \text{M}^+$, где $\text{M} = \text{Al}(\text{O}-)_y^+$, $\text{Mg}(\text{O}-)_y^+$, в процессе прививки $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ к Al_2O_3 , MgO или функционализированному SiO_2 ($\{\text{Si}\}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$) MgO [486–492]. Термическое разложение этих кластеров (130°C , 10^{-4} тор, 16 ч) формирует ГМК, активные в образование олефинов из CO и H_2 (2:1) [489–492]. Примерный состав такой смеси на оксидах металлов: 32 % пропилена, 26,1 % метана, 9,2 % этилена, 7,3 % 1-бутена, 3,6 % *цис*-2-бутена, 5,5 % *транс*-2-бутена, 7,6 % углеводородов C_5 .

Температура активации, равно как и температура реакции и давление, при которых осуществляется контакт синтез-газа с $[\{\text{Si}\}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+ [\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-]$ определяет состав продуктов реакции [489]: при атмосферном давлении и 200°C преимущественно образуются C_1 – C_5 -углеводороды (концентрация CH_4 минимальна: $< 2\%$), максимальный выход C_6 -олефинов и $> 95\%$ олефинов C_3 – C_5 . Естественно, что с повышением давления растет доля метана, алканов (гидрирование олефинов) и одновременно состав катализата смещается в сторону углеводородов с меньшей длиной цепи: C_5 (20 атм) или C_3 (40 атм).

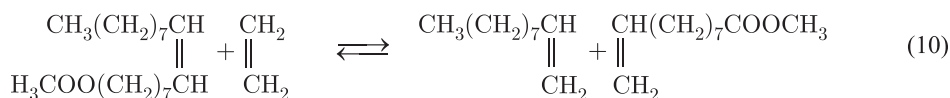
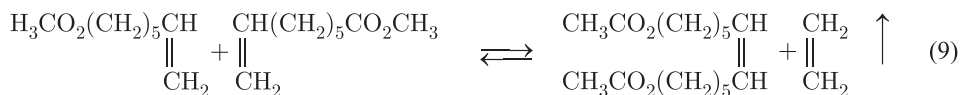
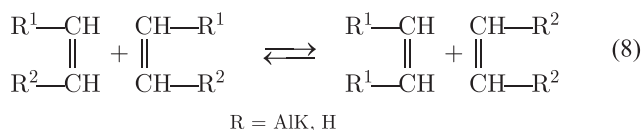
Обсуждаемый процесс заслуживает специального анализа, учитывая используемый катализатор и его трансформацию в ходе каталитических стадий превращения субстрата. Как отмечалось, активные контакты получают в ходе прививки $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ к Al_2O_3 , MgO с образованием $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^- \text{M}^+$, где $\text{M} = \text{Al}(\text{O}-)_y^+$, $\text{Mg}(\text{O}-)_y^+$. В результате последовательной цепи каталитических стадий по карбено-металлоциклобутановому механизму происходит формирование ГМК с образованием привитых к поверхности носителя интермедиатов, содержащих σ -связь металл – углерод [490–492]:



Приведенный пример, как представляется, вполне определенно иллюстрирует условность разделения катализаторов на типичные гетерогенные или гетерогенизированные металлокомплексные. Другим ярким примером условности такого разделения являются катализаторы метатезиса олефинов.

8.5.7. Метатезис олефинов. Метатезис олефинов, протекающий в координационной сфере переходных металлов, относят к главным достижениям в области химии углеводородов за последние десятилетия. Интенсивное изучение теоретических и практических аспектов этой реакции внесло значительный вклад в развитие химии металлокомплексных и координационных соединений, в направленный каталитический органический синтез и нефтехимию [493, 494].

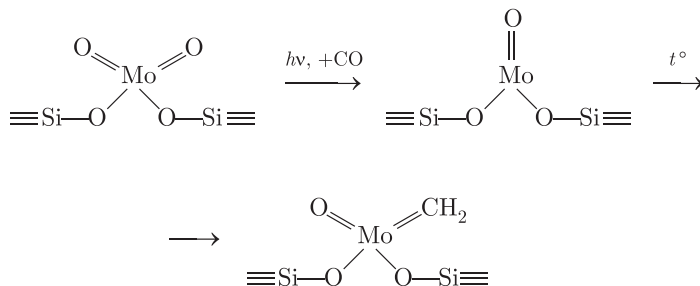
Существо обсуждаемой реакции в случае ациклических алкенов, функционально-замещенных олефинов, а также со-метатезиса алкенов с функционально-замещенными непредельными соединениями может быть проиллюстрировано уравнениями (8), (9) и (10) соответственно:



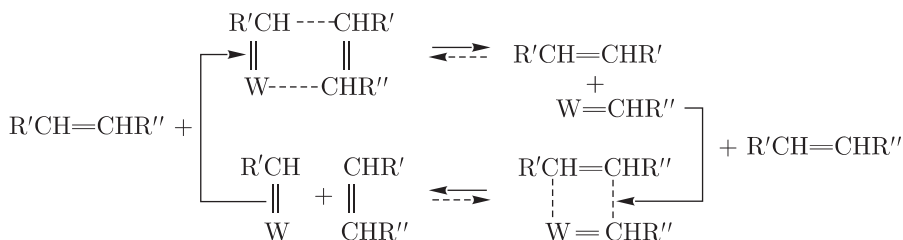
Реакция протекает в координационной сфере переходных металлов (лучше всего Re, W, Mo), в которой кратные связи олефина теряют стабильность, что сопровождается статическим обменом алкилиденовых групп. Процесс термонеutralен, что указывает на его энтропийный характер. Имеющаяся к настоящему времени обширная литература, в том числе обзоры и монографии [493–496], свидетельствуют о широчайших перспективах и о возможностях использования реакции метатезиса для получения непредельных соединений различных классов, синтез которых иными методами затруднен или вообще невозможен.

В промышленных процессах метатезиса олефинов нашли применение контакты, представляющие собой нанесенные на Al_2O_3 , SiO_2 или алюмосиликаты оксиды переходных металлов: MoO_3 , WO_3 , Re_2O_7 или $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3$ — типичные гетерогенные катализаторы. Эти катализаторы, как правило, получают пропиткой носителя аммонийными солями соответствующих кислот ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4ReO_4 , $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) с последующим прокаливанием при высоких температурах.

Однако существо происходящего на начальной стадии взаимодействия молекул субстрата с оксидами переходных металлов отражает разработанный оригинальный способ формирования карбеновых комплексов Mo на поверхности SiO_2 [497]:

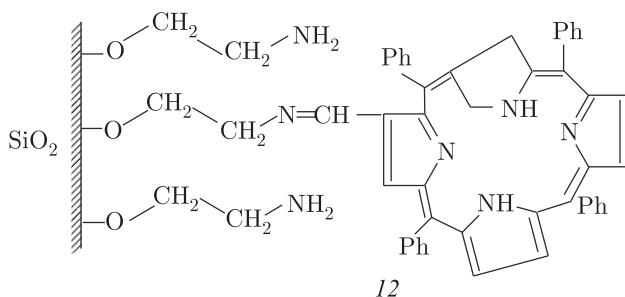
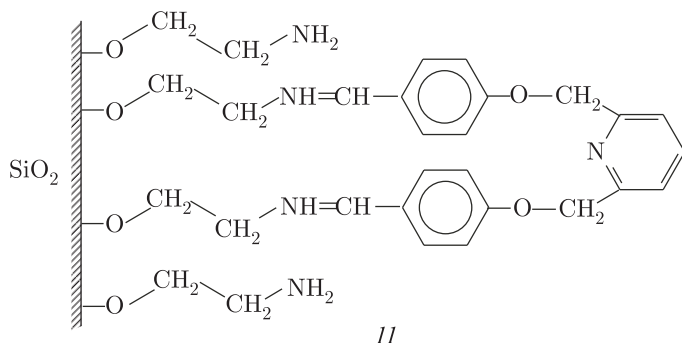


Механизм протекающего процесса метатезиса олефинов включает образование на поверхности носителя в качестве активного интермедиата металлциклобутанового комплекса, как это описано для W-содержащего контакта [498]:



Активность и селективность процесса можно регулировать подбором соответствующего металла, растворителя, температурой осуществления реакции.

8.5.8. Активация связей C—X и X—X (X=O, N, S, Hal). Ограниченное число исследований в области активации связей C—X не дает возможности достаточно широких обобщений о взаимосвязи эффективности ГМК и различных условий и способов формирования таких контактов, лигандного окружения и природы металла, структуры активного центра и т. п. Однако принципиально важные результаты, достигнутые к настоящему времени, необходимо обсудить. Речь идет прежде всего о создании контактов, активных в окислении гидразина молекулярным кислородом, на основе комплексов Cu^{2+} и Co^{2+} с бензолазо-8-гидроксихинолином [499]. Зафиксирована также способность закрепленных на модифицированном аэросиле комплексов Fe^{III} и Co^{II} с макроциклическими лигандами (11 и 12) к активации связей C—O—C, вызывающей жидкофазное окисление дибензилового эфира [500]. Синтезируемый на основе FeCl_3 комплекс более прочно связан с γ -аминопропильными группами поверхности, а CoCl_2 — с амино- и азометиновыми группами. Взаимодействие 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и его Fe^{III} - и Co^{II} -комплексов с γ -аминопропильными группами поверхности приводит к образованию шиффовых оснований:



Хотя число исследований, посвященных каталитическим превращениям соединений, содержащих связь $C-X$ ($X=O, N, S$), весьма ограничено, все же прослеживается значительное сходство общих закономерностей, определяющих взаимосвязь эффективности ГМК с составом, распределением активных центров, природой активного металла или привитых к поверхности носителей лигандов и т. п. в реакциях гидрирования, активации связи $C=C$ и иных реакциях олефинов. Так, меньшая агрегация частиц сульфида металла в катализаторах, полученных прививкой комплексов $[Mo(\eta^3\text{-аллил})_4]$ или $[W(\eta^3\text{-аллил})_4]$ к Al_2O_3 или SiO_2 , способствует большей эффективности контактов в гидрогенолизе тиофена по сравнению с пропиточными молибденовыми или вольфрамовыми гетерогенными контактами на основе тех же носителей [501, 502]. Каталитическая активность фталоцианиновых комплексов Co^{II} и Cu^{II} , инкапсулированных в матрицу цеолита Y , в реакции бутилмеркаптана с H_2 с образованием исключительно бутана и H_2S существенно выше по сравнению с аналогичными ГМК на основе $PcNi$ [503]. На эффективность гидрогенолиза связи $C-S$, как и активацию связи $C=C$, под каталитическим воздействием ГМК оказывает влияние не только лигандное окружение металла, но и способ формирования катализатора. При этом следует учитывать процессы, протекающие в ходе образования активных центров. Сульфидная фаза, образующаяся на поверхности Al_2O_3 при взаимодействии субкарбонила Mo ($Mo(CO)_5$) и H_2S с выделением CO и H_2 , из-за большей дисперсности заметно превосходит по активности в гидрогенолизе тиофена сходную активную поверхность, получаемую путем пропитки носителя MoS_2 [504].

Реакция каталитического окисления сульфид-иона в присутствии различных хелатов Co с соединениями типа N, N', N'', N''' -, N, N', S, S' - и N, N', O, O' , иммо-

билизированных на γ -аминопропилсиликагеле, весьма чувствительна к наличию сопряженных цепей в лиганде, что проявляется при сравнении активности ГМК, содержащих связанный с металлом ароматический макролиганд или открытую сопряженную цепь [505].

К реакциям, более эффективно протекающим на ГМК по сравнению с их гомогенными аналогами, относится и гидродегалогенирование *n*-бромтолуола и *гем*-дигалопроизводных фенилциклопропана. Активными катализаторами этой реакции являются иммобилизованные на amino- и аминифосфиновых силикагелях комплексы Pd и Rh (перенос водорода от пропанола и NaBH_4) [506]. Комплексы Rh при использовании в качестве донора водорода 2-пропанола обеспечивают парциальное дегалогенирование только одного из атомов галогена, тогда как в присутствии NaBH_4 протекает полное удаление галогена в *гем*-замещенных производных. При этом дегалогенирование Br происходит легче, чем Cl.

Степень и легкость гидродегалогенирования *n*-бромтолуола в условиях обсуждаемой реакции определяется не только составом и структурой азотсодержащего лиганда, привитого к поверхности носителя, но и закрепляемого металлокомплекса. Иммобилизованный на γ -аминопропилсиликагеле $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ катализирует образование толуола из *n*-бромтолуола существенно эффективнее, чем ацетонитрильный или родийгексафторацетатный комплекс [507]. Менее активен в гидродегалогенировании *n*-бромтолуола и ГМК на основе полимера, содержащего 3(5)-метилпиразол или имидазол.

Несмотря на отмеченную малочисленность публикаций, связанных с активацией связей $\text{C}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{N}, \text{S}, \text{Hal}$), результаты исследований в этой области выглядят весьма перспективными для создания ГМК и процессов на их основе при решении экологических проблем. Высказанное соображение вполне убедительно подтверждают данные по использованию инкапсулированных в цеолит фталоцианиновых комплексов металлов, в присутствии которых удается с высокой эффективностью гидрировать бутилмеркаптан до бутана и сероводорода.

8.5.9. Оптимизация условий проведения каталитических реакций в присутствии ГМК. Оптимизация условий осуществления каталитической реакции для достижения высоких скоростей и селективности процесса предполагает регулирование множества факторов. В частности, речь идет о подборе растворителя и температуры, размера частиц и пор неорганического носителя, скорости перемешивания, концентрации субстрата (давления для газов) и т. д. В случае ГМК число изменяемых параметров еще больше — можно варьировать природу металла, лигандов, а также строения металлокомплекса. Оптимизация каталитического процесса по всем переменным относится к весьма трудоемким задачам [508]. Вполне отчетливое представление о трудности обсуждаемой задачи возникает, если учесть, что оптимизация эксперимента по 15 переменным требует выполнения 2^{15} ($32\,768$) опытов. Благодаря матричному двухуровневому подходу Плакетта — Бермана поиск оптимальных условий проведения реакции с учетом *n* переменных может быть ограничен *n* + 1 опытом [508–510].

Несмотря на неоднократно упоминавшиеся преимущества ГМК перед другими типами катализаторов, широкого внедрения ГМК в химическую и нефтехимическую промышленность вопреки прогнозам 30-летней давности не произошло. Причины этого кроются в серьезных недостатках, присущих ГМК. Главный из них — это сложность и трудоемкость синтеза закрепленных на поверхности металлокомплексов, что обуславливает высокую стоимость таких катализаторов. За-

частую оказывается дешевле вести процесс в периодическом режиме и отделять гомогенный катализатор от продуктов реакции и непрореагировавшего сырья, чем использовать ГМК. Кроме того, стабильность действия ГМК часто оказывается недостаточной, а их регенерация невозможной. Тем не менее в малотоннажных синтезах дорогих продуктов, таких как фармацевтические препараты и оптически активные соединения, ГМК находят применение. Поэтому основной тенденцией развития гетерогенного металлокомплексного катализа является разработка максимально простых способов синтеза ГМК методом сборки на поверхности. Другая тенденция — использование адсорбированных металлокомплексов, в том числе и на углеродных носителях [511]. Рассматривая значение идей гетерогенизации металлокомплексов для развития науки о катализе, необходимо отметить, что ГМК позволили навести мосты между металлокомплексным и классическим катализом на металлах, выявить общность механизмов превращения органических соединений на этих двух типах катализаторов. Заметим также, что потребности синтеза ГМК дало импульс к развитию синтетических методов химии привитых поверхностных соединений.

8.6. Химия поверхности и биоматериалы: управление адсорбцией биополимеров и адгезией клеток

Искусственные биоматериалы, как минеральной, так и органополимерной природы, широко используются в современной биотехнологии и медицине (табл. 8.10). Успешное функционирование большинства перечисленных биоматериалов и биомедицинских устройств в значительной степени зависит от процессов, происходящих на их поверхностях, а точнее, на межфазной границе, образующейся при попадании биоматериала в организм. Первое, что происходит при контакте инородного объекта, каковым является биоматериал для организма, с биологической жидкостью — это адсорбция белков на его поверхности и последующие процессы, происходящие на поверхности биоматериала в организме, будут определяться именно свойствами этого адсорбционного слоя.

Изучению механизма адсорбции биополимеров на различных поверхностях посвящено огромное число экспериментальных и теоретических работ и написано значительное количество обзорной литературы и книг. Для ознакомления с последними достижениями в данной области см. [518–521]. Несмотря на интенсивные исследования в силу исключительной сложности процесса многие аспекты механизма адсорбции белков являются спорными и не вполне разрешенными. Согласно общепринятым представлениям [515], начальными процессами неспецифической сорбции белков являются гидрофобные взаимодействия между поверхностью и гидрофобными участками белка. Первичная адсорбция в значительной степени обратима и связь белка с поверхностью несильная. Однако вслед за первичной адсорбцией может последовать частичная денатурация и разворачивание белковой глобулы, что приводит к увеличению силы взаимодействия белка с поверхностью и необратимости адсорбции. Для реальных биологических жидкостей, содержащих сотни белков и других веществ, ситуация значительно усложняется благодаря конкурентным адсорбционным и постадсорбционным взаимодействиями, что усложняет исследование и описание происходящих процессов.

Согласно [515], взаимодействие клеток с поверхностью, например при контакте клеточной суспензии с биоматериалом, в очень упрощенном виде включает в себя три последовательных процесса. На первой стадии происходит адсорбция белков,

Таблица 8.9

Материалы, используемые в медицине и биотехнологии [512–514]

Материал	Область применения
Пироуглерод	Сердечные клапаны
Оксид алюминия, оксид циркония	Замена суставов
Титан, оксид алюминия, фосфат кальция	Зубные имплантанты и керамики
Титановые сплавы	Замена суставов, скрепление костей
Биостекло (композит состава $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$)	Замена небольших костей, позвонков, зубные имплантанты
Гидроксиапатит	Исправление костных дефектов
Нитинол	Стенки сосудов
Полиуретан	Искусственное сердце
Дакрон, тефлон	Искусственные сухожилия и связки
Полидиметилсилоксан / силикон	Имплантанты груди, подбородка, носа Искусственная кожа, катетеры
Полиэтилен	Тазобедренные суставы
Полигидроксиметилметакрилат	Мягкие контактные линзы
Цианоакрилат	Хирургический клей
Полипропилен, нейлон	Хирургические швы
Полиметилметакрилат	Контактные линзы, костный цемент
Полигликолевая кислота	Рассасывающиеся швы
Полиэтилентерефталат	Сосудистые клапаны
Полистирол	Искусственные ткани

присутствующих в культуральной среде. Вторая стадия состоит в адгезии клеток и их распространении по поверхности. На третьей стадии происходит «реконструкция поверхности» [516], которая заключается в модифицировании поверхности материала белками и углеводами, производимыми клеткой. Белки, промотирующие адгезию клеток, т. н. белки адгезины, содержат в своем составе следующую пептидную последовательность: Arg-Gly-Asp (RGD). К таким белкам относятся фибронектин, витронектин, остеопонтин, коллаген, тромбоспондин, фибриноген и фактор фон Виллебранда [559]. RGD-Последовательность в белках адгезинах «распознается» структурными рецепторами — интегринами. Считается [559], что адсорбция белков адгезинов и последующее связывание рецепторов интегринов лежит в основе механизмов, обеспечивающих сцепление клетки с поверхностью, миграцию, ориентацию, дифференциацию и, возможно, размножение клеток.

Химическое модифицирование поверхности, позволяя в принципе конструировать поверхность с заданной структурой и составом поверхностных групп, является мощным инструментом для создания материалов с требуемыми адсорбционными и адгезионными свойствами. Хорошо охарактеризованные органические монослои силанов или тиолов, закрепленные на гладких подложках, представляют собой идеальную систему для исследования роли химии поверхности и механизмов ад-

сорбции на молекулярном уровне [514]. Для исследования адсорбции биополимеров на гладких подложках наиболее приспособлены методы эллипсометрии [549], поверхностного плазмон-резонанса [514], ИК-спектроскопии [549], пьезокварцевого микровзвешивания [567] и др. Данные методы позволяют исследовать адсорбционное равновесие как в статических условиях, так и в потоке, а также, что весьма ценно, кинетику адсорбции биополимеров в реальном времени *in situ*, не прерывая процесса адсорбции. Для изучения адсорбированных клеток используются методы сканирующей электронной и оптической микроскопии.

Биоинертные поверхности. Одна из важнейших задач при разработке биоматериалов состоит в получении так называемых биоинертных поверхностей, т. е. поверхностей, на которых отсутствует неспецифическая адсорбция белков. Биоинертные поверхности необходимы для создания материалов, которые бы не загрязнялись при контакте с организмом, что важно, например, для катетеров и медицинских зондов. Биоинертность важна также для эффективной работы биосенсоров, разделительных мембран и др. В данном направлении ведутся интенсивные исследования и достигнуты впечатляющие результаты. Среди наиболее хорошо исследованных поверхностных групп, ингибирующих адсорбцию биополимеров, находятся полиэтиленгликоль, фосфорилхолин и полиуглеводы (рис. 8.27).

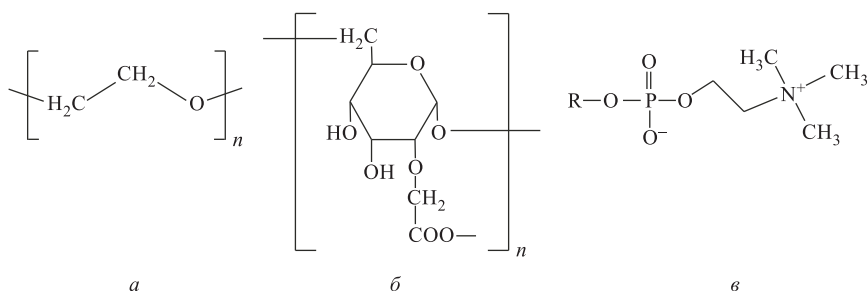


Рис. 8.27. Функциональные группы, присутствие которых на поверхности снижает неспецифическую адсорбцию биополимеров и адгезию клеток: а — полиэтиленгликоль, б — поликарбоксиметилдекстран, в — фосфоринхолин

Вероятно, наиболее хорошо исследованными являются поверхности, содержащие химически привитые цепи полиэтиленгликоля — ПЭГ [517, 522, 558]. Прививку ПЭГ можно осуществлять методом сборки, например обрабатывая аминопропильные поверхности ПЭГ-изоцианатом [523, 524], или обработкой поверхности кремния либо стекла соответствующим кремнийорганическим производным ПЭГ [525, 526] (рис. 8.28). Для прививки на золото используют соответствующие тиолсодержащие производные ПЭГ [531, 549]. На полимерных подложках ПЭГ можно закреплять путем прививочной полимеризации [517, 557]. Как было показано во многих работах [523–525, 527, 552–555, 557], закрепление ПЭГ-цепей приводит к поверхностям, которые практически не адсорбируют белки, различные клетки, а также бактерии.

Механизм биоинертности ПЭГ-поверхностей был изучен в теоретических работах Де Жена и Андраде с сотр. [515, 528, 529]. Согласно этим исследованиям, ПЭГ-поверхности в значительной степени гидратированы благодаря взаимодействиям

Поверхности, содержащие полисахаридные группы, также весьма успешно противостоят биоадгезии и росту тканей, например, покрытия на основе гепарина в настоящее время применяют для покрытия внутриглазных линз. Однако литературные данные по адсорбции биополимеров на полисахаридных поверхностях противоречивы. В работах [538, 539, 542, 547] сообщалось о существенном снижении адсорбции на полисахаридных поверхностях, тогда как в работе [540] было показано, что полисахариды способствуют адгезии морских микроорганизмов. В работах [541, 546] на примере иммобилизованных карбометоксиметилированных декстранов было показано, что адсорбционные свойства определяются способом закрепления молекул и слабо зависят от наличия ионогенных групп (степени замещенности карбоксиметильными группами) и молекулярной массы декстрана. Более свободное закрепление цепей полидекстрана к поверхности (меньшее число точек привики) приводит к поверхностям с меньшей неспецифической адсорбцией белков. Интересно отметить, что свойствами биоинертности обладают не только высокомолекулярные, но и низкомолекулярные углеводы. Как было показано в работе [543], прекрасными биоинертными свойствами обладают закрепленные на золоте плотные монослои тиолов, содержащие маннозные концевые группы.

В работе [572] исследовали адгезию нормальных и раковых клеток к поверхностям, полученным прививкой производных алгиновой кислоты к полистиролу. Одна группа образцов содержала привитую алгиновую кислоту (Alg), а вторая группа образцов (AlgPla) была получена обработкой Alg в мягких условиях в радиочастотной плазме. Подобная обработка в плазме лишь незначительно изменяет структуру и состав поверхности (РФЭС), однако принципиально изменяет сродство к клеткам: а именно, клетки не адсорбируются на образцах Alg и достаточно интенсивно адсорбируются на AlgPla. Примечательно, что Alg и AlgPla в равной степени гидрофильны, т.е. обладают сходными углами смачивания воды, а также сходными зависимостями сила – расстояние, полученными методом АСМ и характеризующими наличие «диффузного» слоя воды на их поверхности. Полученные результаты, по мнению [572], свидетельствуют о важности «тонких конформационных и структурных эффектов» для биоадсорбционных свойств поверхностей.

Наличие гидрофобных или заряженных групп на поверхности, как правило, приводит к росту неспецифической адсорбции белков. Адсорбция человеческого иммуноглобулина G (hIgG) и бычьего альбумина (BSA) исследовалась на монослоях тиолов на золоте с различными концевыми группами [544]. Адсорбция hIgG уменьшалась в ряду функциональных групп: $\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{COO}^- > \text{NH}_2 > \text{OH} > (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$. Для BSA был получен следующий ряд: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{COO}^- > \text{NH}_2 > \text{OH} > (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$. Неспецифическая адсорбция белков на ПЭГ-монослое составляла $\sim 0,5 \text{ нг/см}^2$, что приблизительно в 1000 раз меньше, чем на гидрофобной поверхности (CH_3). На рис. 8.29 приведены зависимости неспецифической адсорбции для ряда белков, полученные для смешанных гидрофильно-гидрофобных монослоев, содержащих алкильные и ПЭГ-группы. Как видно, адсорбция резко увеличивается для поверхностей с долей CH_3 -групп более $\sim 60\%$.

Хотя во многих исследованиях отмечалось, что наличие гидрофобных групп на поверхности приводит к росту неспецифической адсорбции [561], однозначной корреляции между адсорбционными свойствами и величиной поверхностной энергии, оцениваемой по данным смачивания, не наблюдается. В работе [550] исследовали адсорбцию фибриногена и адгезию тромбоцитов для монослоев различных алкилтрихлорсиланов, закрепленных на полидиметилсилоксане (ПДМС), который пред-

варительно был окислен в плазме до образования тонкой пленки оксида кремния. Контактные углы смачивания воды на исследованных поверхностях и результаты по адсорбции приведены в табл. 8.10. Как видно, наименьшей тромбогенностью (наибольшей гемосовместимостью) обладает исходный немодифицированный полидиметилсилоксан — материал с ярко выраженными гидрофобными свойствами. Напротив, гидрофильные поверхности, содержащие карбоксильные и сульфогруппы, проявляют наибольшую тромбогенность. Высокая активность ионизованных поверхностей, вероятно, объясняется наличием отрицательного заряда, обусловленного диссоциацией кислотных групп при pH крови ($\sim 7,4$). Поверхности, содержащие алкильные, фторалкильные и олигоэтиленгликольные группы, имеют промежуточные тромбогенные свойства. По мнению авторов [550], низкая адсорбция белков на поверхности ПДМС связана с относительно высокой подвижностью молекул поверхности. В пользу данной гипотезы говорит и уменьшение адсорбции фибриногена с уменьшением длины алкильной цепи в моно слоях алкилсиланов [551]. Влияние длины привитой алкильной цепи на адгезию и поведение клеток на поверхности также было отмечено в работе [570], в которой

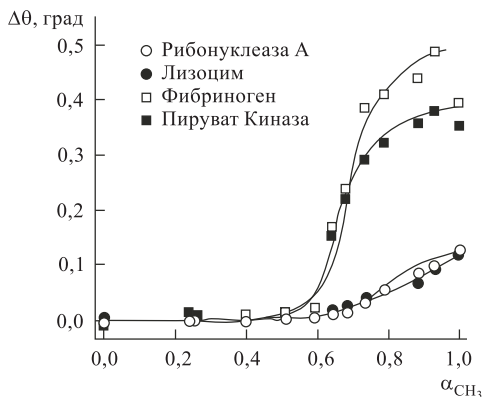


Рис. 8.29. Адсорбция белков увеличивается с ростом доли гидрофобных групп на поверхности смешанных монослоев $HSC_{11}H_{23}$ и $HS(CH_2)_{11}-(OCH_2CH_2)_6OH$ на золоте [556].

Таблица 8.10

Тромбогенные свойства монослоев функционализированных трихлорсиланов

Поверхность	Угол смачивания воды, град	Адсорбция фибриногена ($мкг/см^2$) после 20 мин контакта образца с кровью	Число клеток (тромбоцитов) на площади $1000 мкм^2$ после 20 мин контакта образца с кровью
$ПДМС^{OX}-O_3Si(CH_2)_{10}COOH$	59 ± 4	8	7000
$ПДМС^{OX}-O_3Si(CH_2)_{11}S(CH_2)_2SO_3H$	50 ± 2	10	6500
$ПДМС^{OX}-O_3Si(CH_2)_{11}S(CH_2)_2(OCH_2CH_2)_4OH$	54 ± 3	3	2000
$ПДМС^{OX}-O_3Si(CH_2)_2CF(CF_3)CF_2CF(CF_3)_2$	109 ± 4	0,6	1000
$ПДМС^{OX}-O_3Si(CH_2)_{15}CH_3$	104 ± 1	0,7	500
ПДМС / полидиметилсилоксан	108 ± 1	0,04	250

исследовались взаимодействия макрофагов и других клеток с поверхностью стекла, обработанного алкилхлорсиланами.

Цитированные результаты, на наш взгляд, убедительно демонстрируют, что такие «характеристики» поверхности, как гидрофильность и гидрофобность, совершенно недостаточны для описания модифицированных поверхностей применительно к их взаимодействию с биологическими объектами. Понятно, что адсорбционные свойства зависят также и от динамических свойств привитых молекул, степени кристалличности монослоев, наличия разупорядоченных доменов, их распределения и т. п. Влияние данных параметров поверхности на адсорбцию биополимеров и клеток практически не исследовано, и можно предположить, что это направление будет бурно развиваться в ближайшее время.

Сравнительный анализ биоинертности монослоев, содержащих различные концевые группы, может быть сделан на основании данных табл. 8.11. Все данные табл. 8.11 получены для хорошо охарактеризованных однокомпонентных монослоев ω -функционализированных органотиолов на золоте, что позволяет проводить непосредственный анализ влияния природы функциональной группы на адсорбционные свойства поверхности. Как видно, в верхней части табл. 8.11 (высокая неспецифическая адсорбция белков) сосредоточены «неполярные» функциональные группы, в нижнюю часть таблицы (низкая неспецифическая адсорбция белков) попадают «полярные» функциональные группы, однако, как уже отмечалось выше, однозначной корреляции адсорбционных свойств с гидрофобностью поверхности не наблюдается. По мнению [545], для достижения биоинертных свойств поверхности должны выполняться следующие четыре требования: 1) гидрофильность, 2) электронейтральность, 3) наличие групп акцепторов водородной связи и 4) отсутствие групп доноров водородной связи. Однако имеются исключения. Как отмечают сами авторы [545], низкая адсорбция белков наблюдалась и для поверхностей, содержащих доноры водородной связи (манноза). По мнению авторов, ключевым свойством, определяющим биоинертность поверхности, является взаимодействие привитых групп с водой, но механизм этого действия остается в значительной степени невыясненным.

Таблица 8.11

Адсорбция белков фибриногена и лизоцима на монослоях органотиолов на золоте*

Органотиольный модификатор	Величина адсорбции, % монослоя		Литература
	Фибриноген	Лизоцим	
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{CN}$	115	50	[554]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OPh}$	110	75	[554]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{CF}_3$	100	100	[554]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	100	100	[554]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{CONHCH}_3$	80	10	[554]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OCH}_3$	75	10	[554]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	35–50	1	[532], [554]

В работе [556] исследовали адсорбционные свойства монослоев, содержащих различные ионогенные группы. Как видно из данных табл. 8.12, однокомпонентные

Таблица 8.12

Адсорбция белков фибриногена и лизоцима на монослоях органотиолов на золоте, содержащих цвиттер-ионные группы [556]

Органотиольный модификатор	Ионная сила буфера, мМ	Величина адсорбции, % монослоя	
		Фибриноген	Лизоцим
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}^- \text{Na}^+$	170	80	40
	10	120	98
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$	170	70	44
	10	29	н.о.*
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)(\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)$	170	23	17
	10	49	27
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}^-$	170	6	6
	10	88	54
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}^- \text{Na}^+ + \text{HS}(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$ <p style="text-align: center;">(1:1)</p>	170	1	1
	10	3	1

* Данные не определены.

поверхности, содержащие концевые одноименно заряженные группы (сульфо- или четвертичный амин), характеризуются значительной неспецифической адсорбцией белков. Двухкомпонентные (смешанные) поверхности, содержащие положительно (кватернизованный амин) и отрицательно (сульфо) заряженные группы в соотношении 1:1, практически не адсорбируют белки, приближаясь по свойствам к лучшим биоинертным поверхностям на основе олигоэтиленгликоля. Интересно, что однокомпонентные поверхности, приготовленные с использованием модификаторов, содержащих цвиттер-ионные группы (фосфорилхолин и сульфамин), адсорбируют значительное количество белков, т. е. не обладают биоинертными свойствами. Еще одной особенностью однокомпонентных цвиттер-ионных поверхностей, отличающей их от двухкомпонентных цвиттер-ионных поверхностей, является сильно выраженная зависимость их адсорбционных свойств от ионной силы раствора (табл. 8.12).

Как полагают авторы [556], данный принцип может быть использован для создания материалов, которые являются биоинертными только при определенных условиях.

Управление адгезией клеток и бактерий. Значительный исследовательский интерес связан с использованием химического модифицирования для управления взаимодействием клеток с поверхностью. Один из широко применяемых подходов состоит в микроструктурировании поверхности, т.е. создании на поверхности определенного «рисунка» [564]. Методы создания различных микроструктур на поверхности подробно рассмотрены в разд. 5.9. Наиболее часто для создания микроструктур с целью управления взаимодействия клеток с поверхностью используются методы микроконтактной печати и фотолитографии.

В одной из ранних работ на эту тему [563] было продемонстрировано влияние химического модифицирования поверхности на адгезию и рост *mammalian cells*, а также на возможности управлять этими процессами. Исследованные поверхности содержали два типа привитых групп — этилендиаминовые и перфторалкильные, распределенные по поверхности в соответствии с определенным «рисунком», создаваемом методами фотолитографии. Клетки *hippocampal neurons* крысы и *aortic endothelial cells* свиньи (*in vitro*) адсорбировались и росли на поверхности, покрытой аминогруппами, тогда как перфторалкильная поверхность ингибировала клеточный рост. Оказалось, что можно осуществлять клеточный рост в заданном направлении по поверхности или по определенному «рисунку», полученному на стадии фотолитографического модифицирования поверхности. В работах [565–567] исследовано взаимодействие клеток с гидрофильно-гидрофобными микроструктурированными поверхностями, полученными методом микроконтактной печати. Клетки преимущественно адсорбировались на гидрофобных участках (CH_3) поверхности, вероятно, благодаря адсорбции белков адгезинов, а на гидрофильных (ПЭГ) участках поверхности адсорбция клеток была подавлена. С применением данного подхода можно «выстраивать» клетки в ряды шириной 10–100 мкм или «заключать» клетки на изолированные островки размером в одну клетку; можно получать ансамбли клеток, находящихся на определенном расстоянии друг от друга, задавать форму клетки и др.

Иной подход в управлении клеточной адгезией состоит в закреплении на поверхности биологически активных компонентов, промотирующих адгезию клеток (RGD [568] или GRGD (Gly-Arg-Gly-Asp) [558]), факторов клеточного роста [569]. В работе [559] исследовали адгезию клеток на бинарной поверхности, содержащей EG_3OH группы и группы EG_6OGRGD . Адгезия инициируется уже при мольной доле GRGD групп 10^{-5} , максимальная скорость размножения клеток наблюдалась для поверхностей с мольной долей GRGD более 10^{-3} . Взаимодействие клеток с поверхностью было обратимым, клетки могли быть вытеснены с поверхности в раствор при добавлении RGD-содержащего лиганда.

В работе [573] авторы продолжили исследование лучших биоинертных монослоев, полученных в [545, 556] (табл. 8.11 и 8.12), на предмет адгезии бактерий и клеток. Изучена адсорбция *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* и *bovine capillary endothelial cells*. Достаточно неожиданно полученные результаты свидетельствуют об «отсутствии или о незначительной корреляции между способностью поверхности противостоять адсорбции белков и клеточной адгезией». Также адгезия бактериальных клеток не коррелирует с адгезией *mammalian cells*. По мнению [573], низкая адсорбция белков не является достаточным условием для предотвращения адгезии клеток.

Кинетика адсорбции / адгезии клеток крови при взаимодействии цельной крови с гидрофобизованным стеклом (обработка гексаметилдисилазаном) и гидрофильным немодифицированным стеклом была подробно изучена в работе [560]. Количество адсорбированных клеток на поверхности определяли методом микроскопии после обработки образца мечеными антителами, специфичными к определенной группе клеток. Оказалось, что самыми первыми на поверхности адсорбируются тромбоциты. Остальные клетки (лейкоциты, нейтрофилы, моноциты и лимфоциты) обнаруживаются на поверхности лишь спустя несколько десятков минут. Кинетика процессов осаждения клеток достаточно сложна, временные зависимости количества адсорбированных клеток немонокотонны и имеют максимумы, что, вероятно, отражает конкурентные взаимодействия при взаимодействии клеток с поверхностью. Например, для адсорбции тромбоцитов на немодифицированном стекле кинетическая кривая имеет два максимума для времени контакта 2 мин и 8 ч, а после 48 ч контакта тромбоцитов на поверхности не наблюдается вовсе. В случае модифицированного стекла наибольшая адсорбция тромбоцитов наблюдается соответственно после 8 мин и 24 ч контакта, а после 48 ч контакта адсорбция резко снижается, но полностью не исчезает. В целом для тромбоцитов, лейкоцитов, нейтрофилов и моноцитов количество клеток, адсорбирующихся на силанизированном стекле, выше, чем на немодифицированном стекле. Для лимфоцитов наблюдалась обратная ситуация — адгезия на немодифицированном стекле выше, чем на модифицированном.

Предотвращение адгезии клеток весьма важно для обеспечения нормальной работы биосенсоров. Осаждение слоя биополимеров и клеток на поверхности сенсора при контакте с кровью и другими биологическими жидкостями искажает показания сенсора, затрудняет диффузию определяемых компонентов к рабочей поверхности, приводит к уменьшению срока службы сенсора и т. п. В работе [571] приведен обзор основных подходов, использующих химическое модифицирование внешней мембраны, покрывающей активный элемент сенсора, и направленных на предотвращение биозагрязнения и повышения биосовместимости сенсоров. Рассматриваемые методы включают закрепление на внешней мембране слоев гидрогелей (ПЭГ, полигидроксиэтилметакрилат), фосфолипидов, полиперфторсульфоновой кислоты, целлюлозы, гепарина и др.

Значительный практический интерес представляет разработка поверхностей, обладающих бактерицидными свойствами. В работе [562] выяснено, что закрепление N-алкилпиридиновых групп на поверхности стекла приводит к поверхностям, проявляющим бактерицидные свойства по отношению к *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*. На алкилпиридиновых поверхностях выживает в 100 раз меньше бактерий, чем на стекле, обработанном аминопропитриэтоксисилазаном.

Список литературы

1. Сердан А. А., Лисичкин Г. В. // Концентрирование следов органических соединений (Проблемы аналитической химии. Т. X.) — М.: Наука, 1990. С. 28.
2. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. — М.: Мир, 1987. 462 с.
3. Йорк Г. // Руководство по современной тонкослойной хроматографии. — М.: Науч.совет по хроматографии РАН, 1994. С. 5.
4. Berezkin V. G., Drugov Yu. S. Gas Chromatography in Air Pollution Analysis. — Amsterdam: Elsevier, 1991. 221 p.
5. Другов Ю. С., Родин А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. — СПб.: Анатолия, 2002. 755 с.
6. Aue W. A., Teli P. M. // J. Chromatogr. 1971. V. 62. P. 15.
7. Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографический анализ газов. — СПб.: Анатолия, 2001. 465 с.
8. Westberg H. H., Rasmussen R. A., Holdren M. // Anal. Chem. 1974. V. 46. P. 1812.
9. Киселев А. В., Лисичкин Г. В., Никитин Ю. С. и др. // ЖФХ. 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
10. Melcher R. G. et al. // Amer. Industr. Hyg. Assoc. J. 1978. V. 39. P. 349.
11. Лурье А. А. Хроматографические материалы: справ. изд. — М.: Химия, 1978. 255 с.
12. Другов Ю. С., Беликов А. В., Дьякова Г. А., Тульчинский В. М. Методы анализа загрязнений воздуха. — М.: Химия, 1984. 384 с.
13. Chemical Hazards in the Workplace. Measurement and Control (ASS Symp./Ser. 149) / Ed. by C. Gangadhar. — Washington, 1981.
14. Majors R. E. // LC-GC Int. 1993. V. 6. P. 6.
15. Van Horne K. C. Sorbent extraction technology. — Harbor City (Cal.), 1985.
16. Концентрирующие патроны Диапак. Описание. Принцип действия. Методики применения. — М.: СП БиоХимМак, 1991. 20 с.
17. Инструкция по применению специальных патронов Диапак. — М.: ЗАО БиоХимМак СТ, 2000. 9 с.
18. Староверов С. М. и др. // ЖВХО. 1979. Т. 24. № 3. С. 296.
19. Мильченко Д. В. Автореф. дисс... канд. хим. наук. — М.: Хим. ф-т МГУ, 1987. 22 с.
20. Паничев С. А., Сердан А. А., Николаев А. Л. А. с. № 684374 (СССР). — Открытия. Изобрет., 1979. № 33.
21. Лисичкин Г. В., Анкиев В. В., Сердан А. А. и др. // Тр. Дальневост. н.-и. гидрометеорол. ин-та. 1980. Вып. 92. С. 15.
22. Majors R. E. // LC-GC Int. 1986. V. 4. P. 972, 980, 982, 984.
23. Bidlingmeyer B. A. // Liq. Chromatogr. Mag. 1984. V. 2. P. 578.
24. Greyson I. Carbon, Nitrogen and Sulphur Pollutants and their Determination in Air and Water. — N.Y.: Marcel Decker, 1990. 338 p.
25. Allard B. et al. The handbook of environmental chemistry. Water pollution. — Heidelberg: Springer Verlag, 1996. V. 5. 264 p.
26. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды: органические микропримеси. Практ. руководство / Пер. с англ. ред. Исидоров В. А. — СПб.: ТЕЗА, 2000. 250 с.
27. Aue W. A., Kapila S., Hastings C. R. // J. Chromatogr. 1972. V. 73. № 1. P. 99.
28. Schanwecker P., Frei R. W., Erni F. // Ibid. 1977. V. 136. № 1. P. 63.
29. Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В., Староверов С. М. и др. // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Физ. хим. — М.: Наука, 1981. Т. 3. С. 224.

30. Попов И. И., Федоров К. Н., Орлов В. М. Морская вода: справ. руководство. — М.: Наука, 1979. С. 43.
31. Otsuki A., Takaru T. // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. № 7. P. 833.
32. Оборудование, принадлежности и материалы для хроматографии. — М.: ЗАО БиохимМак СТ, 2002. 34 с.
33. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Сборник методических указаний МУК 4.1.646-96. — М.: Минздрав России, 1997. 112 с.
34. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Сборник методических указаний МУК 4.1.737-99-4.1.754-99. Вып. 2. — М.: Минздрав России, 1999.
35. Rossner B., Schwedt G. // *Fr. Z. Anal. Chem.* 1983. Bd. 315. № 7. P. 610.
36. Сердан А. А. Дисс... канд. хим. наук. — М.: Хим. ф-т МГУ, 1983. 211 с.
37. Green D. R., Le Pape. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 504.
38. Waters Associates. — Milford, Massachusetts 01757/(617) 478-2000. 1983. 29 p.
39. Руководство по современной тонкослойной хроматографии. — М.: Науч. совет по хроматографии РАН, 1994. 312 с.
40. Хроматография в биологии и медицине. Тезисы докладов I Всес. конференции. Москва. 1983 г. — М.: Наука, 1983. 303 с.
41. Муйдинов М. Р., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М. // IV Всес. конф. по химии фторорганических соед. Тез. докл. — М.: 1982. С. 127.
42. Давранов А. А., Кирюхин, Муйдинов М. Р. и др. // *Химия высоких энергий.* 1988. Т. 22. № 5. С. 423.
43. Давранов А. А., Кирюхин, Муйдинов М. Р. и др. // *Высокомолек. соединения.* Сер. Б. 1988. Т. 30. С. 727.
44. Давранов А. А., Кирюхин, Муйдинов М. Р. и др. // *Химия высоких энергий.* 1989. Т. 23. № 4. С. 323.
45. Сабуров В. В., Муйдинов М. Р., Туркин С. И. и др. А. с. СССР № 1830710. 1988.
46. Муйдинов М. Р., Сабуров В. В., Туркин С. И. А. с. СССР № 1839325. 1988.
47. Сабуров В. В., Муйдинов М. Р., Туркин С. И. и др. А. с. СССР № 1839326. 1988.
48. Муйдинов М. Р., Сабуров В. В., Туркин С. И. и др. А. с. СССР № 4449702/31-26. 1988.
49. Сабуров В. В., Муйдинов М. Р., Гурьянов и др. // *ЖФХ.* 1991. Т. 65. № 10. С. 2692.
50. Катаев А. Д., Сабуров В. В., Машинистова И. Б. и др. // *ЖФХ.* 1994. Т. 68. № 10. С. 1770.
51. Муйдинов М. Р. Рос. пат. № 2104695. 1998.
52. Яшин Я. И., Яшин А. Я. // *Ж. аналит. хим.* 2001. Т. 56. № 3. С. 231.
53. SUPELCO Chromatography Products Int. 1996. P. A3-A-148.
54. HEWLETT-PACKARD Chemical Analysis Consumables and Accessoires, 1998/1999. 520 p.
55. Agilent Technologies (Innovating the HP Way) Consumables and Accessoires Catalog, 2000/2001. 596 p.
56. VARIAN Chromatography and Spectroscopy Supplies, 2001/2002. 654 p.
57. Определение массовой концентрации микотоксинов в продовольственном сырье и продуктах питания. Подготовка проб методом твердофазной экстракции. Методические указания МУК 4.1.787-99. — М.: Минздрав России, 1999. 30 с.
58. Rossi O. C. et al. // *Chim. and Ind. (Milano).* 1960. V. 42. № 7. P. 724.
59. Abel E. W. et al. // *J. Chromatogr.* 1966. V. 22. № 1. P. 23.
60. Aue W. L., Hastings C. R. // *Ibid.* 1969. V. 42. № 2. P. 319.
61. Sebestian I., Halasz I. // *Chromatogr.* 1974. V. 7. № 8. P. 371.
62. Aue W. A., Hastings C. R., Kapila S. // *Advances in Chromatography* / Ed. by A. Zlatkis. — Texas: Univ. of Houston, 1973. P. 87.
63. Aue W. A., Hastings C. R., Gerhardt K. O. // *J. Chromatogr.* 1974. V. 98. № 1. P. 45.

64. Bonded stationary phases in chromatography / Ed. by E. Grushka. — Ann Arbor. Mich. Ann Arbor Sci. 1974. 237 p.
65. Лурье А. А. Хроматографические материалы / Справ. — М.: Химия, 1978. 440 с.
66. А. с. СССР № 857855. 1979.
67. Роущина Т. М. Дисс... докт. хим. наук. — М.: Хим. ф-т МГУ, 2001. 465 с.
68. Roshchina T. M., Shonia N. K., Kazmina A. A. et al. // J. Chromatogr. A. 2001. V. 931. № 1–2. P. 119.
69. Фадеев А. Ю., Мингалева П. Г. // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1996. Т. 37. № 6. С. 588.
70. Roshchina T. M., Gurevich K. B., Fadeev A. Y. // Abstracts of 71st Colloid & Surface Science Symposium. Delaware. USA, 1997. P. 390.
71. Roshchina T. M., Gurevich K. B., Fadeev A. Y., Lisichkin G. V. // Extended Abstracts of Internat. Conf. «Silica: from S (Synthesis) to A (Application)». — Mulhouse: France, 1998. P. 765.
72. Roshchina T. M., Gurevich K. B., Fadeev A. Y. et al. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 844. P. 225.
73. Gurevich K. B., Roshchina T. M., Shonia N. K. et al. // Abstracts of Second International Conference on Silica. — Mulhouse: France, 2001. P. 161.
74. Роущина Т. М., Гончаров А. В., Полякова Н. В. // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1992. Т. 33. № 4. С. 335.
75. Roshchina T. M., Shoniya N. K., Burobina A. V. // Extended abstracts of 23rd Biennial Conference on Carbon. Pennsylvania State University. State College. Pennsylvania. USA, 1997. P. 1246.
76. Роущина Т. М., Астахов А. Л., Гуревич К. Б., Лисичкин Г. В. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 10. С. 1839.
77. Gurevich K. B., Roshchina T. M., Shonia N. K. et al. // Ads. Sci. Technol. 2001. V. 19. № 4. P. 291–301.
78. Gurevich K. B., Roshchina T. M. // Extended Abstracts of 1st International Conference on Inverse Gas Chromatography. — London: England, 2001. P. 237.
79. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Химия, 1986. 248 с.
80. Гидрофобизация / Под ред. С. П. Ничипоренко. — Киев: Наукова думка, 1973. 237 с.
81. Пащенко А. А., Свицерский В. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии. — Киев: Техника, 1988. 136 с.
82. Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю. // РХЖ. 1996. Т. 40. № 3. С. 65.
83. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. — М.: Химия, 1974. 888 с.
84. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976. 232 с.
85. Новое в химии и технологии соединений фтора / Под ред. Н. Исикава. — М.: Мир, 1984. 592 с.
86. Исикава Н., Кобояси Е. Фтор. Химия и применение. — М.: Мир, 1982. 280 с.
87. Фадеев А. Ю., Ерошенко В. А. // РХЖ. 1995. Т. 39. № 6. С. 93.
88. Фадеев А. Ю., Ерошенко В. А. // Коллоидн. ж. 1996. Т. 58. № 5. С. 692.
89. Vernon F., Edwards G. T. // J. Chromatogr. 1975. V. 11. P. 73.
90. Dhanesar S. C., Poole C. F. // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 1462.
91. Dhanesar S. C., Poole C. F. // Ibid. 1983. V. 55. № 13. P. 2148.
92. Berendsen G. E., Pikaart K. A., De Galan L., Olieman C. // Anal. Chem. 1980. V. 52. № 12. P. 1990.
93. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. — М.: Мир, 1989. 399 с.
94. Yoshino N., Yamamoto Y., Seto T. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 472.
95. Yoshino N., Yamamoto Y., Hamano K., Kawase T. // Ibid. 1993. V. 66. P. 1754.
96. Yoshino N., Kondo Y., Yamauchi T. // J. Fluorine Chem. 1996. V. 79. P. 87.

97. *Yoshino N., Yamauchi T., Kondo Y. et al.* // *Reactiv. Functional Polym.* 1998. V. 37. P. 271.
98. *Kamiusuki T., Monde T., Nemoto F. et al.* // *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 852. № 2. P. 475.
99. *Chem. Abstr.* 1996. V. 124. 359510 Maisch A. // *LaborPraxis.* 1996 V. 20. № 4. P. 66,68,70,72–73; 1999. V. 130. 351359.
100. *Уминская Н. Н., Шадрина Н. Е., Корсаков В. Г.* // *Ж. аналит. хим.* 1985. Т. 40. С. 1088.
101. *Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И.* *Твердые носители в газовой хроматографии.* — М.: Химия, 1975. С. 26.
102. *Давыдов В. Я., Мандругин А. А., Морозова Ю. Г. и др.* // *ЖФХ.* 1992. Т. 66. № 3. С. 736.
103. *Рощина Т. М., Ланин С. Н., Авдеева О. В., Власенко Е. В.* // *ВМУ. Сер. 2. Хим.* 1994. Т. 35. № 5. С. 406.
104. *Давыдов В. Я., Рощина Т. М., Хрусталева Н. М., Мандругин А. А.* // *ЖФХ.* 1993. Т. 67. № 12. С. 2428.
105. *Пальм В. А.* *Основы количественной теории органических реакций.* — Л.: Химия, 1977. 356 с.
106. *Roshchina T. M., Khrustaleva N. M., Davydov V. Y., Mandrugina A. A.* // *Extended Abstracts of International conference on filled polymers and fillers. EUROFILLERS 95.* — Mulhouse: France, 1995. P. 167.
107. *Давыдов В. Я., Мандругин А. А., Рощина Т. М. и др.* // *ВМУ. Сер. 2. Хим.* 1993. Т. 34. № 4. С. 361.
108. *Рощина Т. М., Давыдов В. Я., Тимошик М. С. и др.* // Там же. 1998. Т. 39. № 4. С. 236.
109. *Majors R.E.* // *J. Chromatogr. Sci.* 1980. V. 18. № 10. P. 488.
110. *Berendsen G. E., Pikaart K. A., de Galan L.* // *J. Liq. Chromatogr.* 1980. V. 3. № 10. P. 1437.
111. *Kirkland J. J., van Straten M. A., Claessens H. A.* // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 797. № 1–2. P. 111.
112. *Wirth M. J., Fatunmbi H. O.* // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. № 6. P. 822.
113. *Li Li, Carr P. W., Evans J. F.* // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 868. № 2. P. 153.
114. *Neue U. D., Phoebe C. H. et al.* // *Ibid.* 2001. V. 925. № 1–2. P. 49.
115. *Киселев А. В., Лисичкин. Г. В., Никитин. Ю. С. и др.* // *ЖФХ.* 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
116. *Engelhardt H., Dreyer B., Schmidt H.* // *Chromatogr.* 1982. V. 16. № 1. P. 11.
117. *Verzele M., Mussche P.* // *J. Chromatogr.* 1983. V. 254. № 1. P. 117.
118. *Gonnet C., Bory C., Lachatre G.* // *Chromatogr.* 1983. V. 16. № 5. P. 242.
119. *Rustamov I., Farcas T., Ahmed F. et al.* // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 913. № 1–2. P. 49.
120. *Vailaya A., Horvath C.* // *Ibid.* 1998. V. 829. № 1–2. P. 1.
121. *Miyabe K., Guiochon G.* // *Ibid.* 2000. V. 903. № 1–2. P. 1.
122. *Miyabe K., Sotoura S., Guiochon G.* // *Ibid.* 2001. V. 919. № 2. P. 231.
123. *Kele M., Guiochon G.* // *Ibid.* 1999. V. 855 № 2. P. 423.
124. *Kele M., Guiochon G.* // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 869. № 1–2. P. 181.
125. *Kele M., Guiochon G.* // *Ibid.* 2001. V. 913. № 1–2. P. 89.
126. *Хохлова Т. Д.* Автореф... докт. дисс. — М.: Хим. ф-т МГУ, 2001. 47 с.
127. *Berek D.* // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 950. № 1–2. P. 75.
128. *Кудрявцев Г. В., Староверов С. М.* // *ЖВХО.* 1989. Т. 34. № 3. С. 308.
129. *Buchmeiser M. R.* // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 918. № 2. P. 233.
130. *Староверов С. М. и др.* // III Всес. симп. по молекулярной жидкостной хроматографии. — Рига: Ин-т орг. синтеза АН Латв. ССР, 1984. С. 125.
131. *Melander W. R., Horvath C.* // *J. Chromatogr.* 1980. V. 201. P. 211.
132. *Oelrich E., Preusch H., Wilhelm* // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1980. V. 3. № 6. P. 269.

133. *Davankov V. A., Bochkov A. S., Belov Yu. P.* // J. Chromatogr. 1981. V. 218. P. 547.
134. *Даванков В. А., Навратил Дэс., Уолтон Х.* Лигандообменная хроматография. — М.: Мир, 1989. 294 с.
135. *Armstrong D. W., Henry S. J.* // J. Liq. Chromatogr. 1980. V. 3. № 5. P. 657.
136. *Molnar I., Knauer H., Wilk D.* // J. Chromatogr. 1980. V. 201. P. 225.
137. А. с. СССР № 857855. 1979.
138. Оборудование, материалы и принадлежности для хроматографии. ЗАО БиоХимМак СТ. — М.: Изд-во МАКС Пресс, 2002. 34 с.
139. *Староверов С. М., Сердан А. Л., Лисичкин Г. В.* // Молекулярная жидкостная хроматография. Тез. докл. I Всес. симпозиума. Дзержинск, 15–20 окт. 1979. — Черноголовка: ОИХФ, 1979. С. 12.
140. *Davydov V. Ya. et al.* // Chromatogr. 1981. V. 14. № 1. P. 13.
141. *Davydov V. Ya., Elizalde Gonzalez M., Kiselev A. V.* // J. Chromatogr. 1981. V. 204. P. 293.
142. А. с. СССР № 936986. 1980.
143. *Лисичкин Г. В. и др.* // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 5. С. 712.
144. А. с. СССР № 928222. 1979.
145. А. с. СССР № 928223. 1980.
146. *Шония Н. К. и др.* // ЖФХ. 1984. Т. 58. № 3. С. 702.
147. *Староверов С. М., Нестеренко П. Н., Лисичкин Г. В.* // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1980. Т. 21. № 4. С. 370–373.
148. Жидкостная хроматография. Тез. докл. II Всес. симп., Звенигород, 27–30 мая 1982. — Черноголовка: ИФХ АН СССР, 1982. 112 с.
149. *Wahlund K. G., Lund U.* // J. Chromatogr. 1976. V. 122. № 2. P. 269.
150. *Бернадож С. З. и др.* // ЖБХО. 1982. Т. 27. № 5. С. 586.
151. *Crowther J. B., Fazio S. D., Hartwick R. A.* // J. Chromatogr. 1983. V. 282. № 4. P. 619.
152. *Jaroniec C. P., Gilpin R. K., Jaroniec M.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 797. № 1–2. P. 103.
153. *Silva C. R., Sales I. C., Jardim F., Airoidi C.* // Ibid. 2001. V. 913. № 1–2. P. 65.
154. *Ohta K., Morikawa H., Tanaka K. et al.* // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 359. № 3. P. 255.
155. *Ohta K., Morikawa H., Tanaka K., Haddad P. R. et al.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 804. № 1–2. P. 171.
156. *Ohta K., Morikawa H., Tanaka K.* // Ibid. 1999. V. 850. № 1–2. P. 229.
157. *Нестеренко П. Н., Нестеренко Е. П., Иванов А. В.* // ВМУ. 2001. Т. 42. № 2. С. 106.
158. *Ohta K., Tanaka K.* // J. Chromatogr. A. 1999. V. 850. № 1–2. P. 177.
159. *Ohta K., Morikawa H., Tanaka K. et al.* // Ibid. 2000. V. 884. № 1–2. P. 123.
160. *Ohta K., Morikawa H., Tanaka K. et al.* // Ibid. 2001. V. 920. № 1–2. P. 109.
161. *Ohta K.* // Ibid. 2001. V. 920. № 1–2. P. 69.
162. *Ohta K., Tanaka K., Haddad P. R.* // TRAC. 2001. V. 20. № 6–7. P. 330.
163. *Prado A. G. S., Airoidi C.* // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 432. № 2. P. 205.
164. *Kiseleva M. G., Nesterenko P. N.* // J. Chromatogr. A. 2001. V. 920. № 1–2. P. 87.
165. *Kolpachnikova M. G., Penner N. A., Nesterenko P. N.* // Ibid. 1998. V. 826. № 1. P. 15.
166. *Gubitz G., Juffmann F., Jeller W.* // Chromatogr. 1982. V. 15. № 1. P. 38.
167. *Roumeliotis P. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1982. V. 21. № 12. P. 930.
168. *Малиновский В. А., Староверов С. М., Лисичкин Г. В.* // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1984. Т. 25. № 1. С. 80.
169. *Feibush B., Cohen M. J., Karger B. L.* // J. Chromatogr. 1983. V. 282. № 1. P. 3.
170. *Pirkle W. H., Finn J. M., Schreiner J. L.* // JACS. 1981. V. 103. № 13. P. 3964.
171. *Hemetsberger H., Klar H., Ricken H.* // Chromatogr. 1980. V. 13. № 5. P. 277.
172. *Matlin S. A., Lough W. J., Bryan D. G.* // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1980. V. 3. № 1. P. 33.
173. *Kawaguchi Y. et al.* // Anal. Chem. 1983. V. 55. № 12. P. 1852.

174. *Gritti F., Felix G., Achard M. F. et al.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 897. № 1–2. P. 131.
175. *Gritti F., Felix G., Achard M. F. et al.* // Ibid. 2001. V. 913. № 1–2. P. 147.
176. *Taylor P. J., Sherman P. L.* // J. Liq. Chromatogr. 1979. V. 2. № 9. P. 1271.
177. *Chmielowiec J.* // J. Chromatogr. Sci. 1981. V. 19. № 6. P. 296.
178. *Fung Y. S., Dao K. L.* // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 300. P. 207.
179. *Sugrue E., Nesterenko P., Paull.* // Analyst. 2003. V. 128. P. 147.
180. *Элефтеров А. И., Нестеренко П. Н., Шпигун О. А.* // Ж. аналит. хим. 1996. Т. 51. № 9. С. 887.
181. *Элефтеров А. И., Нестеренко П. Н., Шпигун О. А.* // Координац. химия. 2002. Т. 28. С. 772.
182. *Нестеренко П. Н., Савельев В. И.* // Там же. 1990. Т. 45. № 6. С. 1134.
183. *Карлюк А. Д., Кудрявцев Г. В., Нестеренко П. Н., Полетаева И. Л.* // Заводская лаборатория. 1991. Т. 57. № 4. С. 12.
184. *Нестеренко П. Н., Тарасенко Д. А., Шпигун О. А.* // Ж. аналит. хим. 1994. Т. 49. № 3. С. 246.
185. *Nesterenko P. N.* // TRAC. 2001. V. 20. № 6–7. P. 311.
186. *Nesterenko P. N., Haddad P. R.* // Anal. Sci. 2000. V. 16. P. 565.
187. *Nesterenko P. N., Elefterov A. I., Tarasenko D. A., Shpigun O. A.* // J. Chromatogr. 1995. V. 706. P. 59.
188. *Иванов А. В., Нестеренко П. Н., Тессман* // ВМУ. 2000. Т. 41. С. 255.
189. *Nesterenko P. N.* // J. Chromatograph. 1992. V. 605. P. 199.
190. *Нестеренко П. Н., Пирогов А. В., Шпигун О. А.* // Заводская лаборатория. 2003. Т. 69. № 3. С. 10.
191. *Cortes H. J.* // J. Chromatogr. 1982. V. 234. P. 517.
192. *Dugay J., Jardy A., Doury B.* // Analysis. 1995. V. 23. P. 196.
193. *Шпигун О. А., Золотов Ю. А.* Ионная хроматография. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990.
194. *Haddad P. R., Jackson P. E.* // Ion chromatography. Principles and Applications. — Amsterdam: Elsevier Press, 1990.
195. *Nesterenko P. N.* // J. High. Res. Chrom. 1991. V. 14. № 11. P. 767.
196. *Нестеренко П. Н., Шпигун О. А., Золотов Ю. А.* // ДАН СССР. 1992. Т. 324. С. 107.
197. *Нестеренко П. Н., Копылов Р. В., Тарасенко Д. А. и др.* // Там же. 1992. Т. 326. С. 838.
198. *Kiseleva M. G., Kebets P. A., Nesterenko P. N.* // Analyst. 2001. V. 126. № 12. P. 2119.
199. *Blasius E., Janzen K. P., Simon H., Zender J., Fresenius'.* // Z. Anal. Chem. 1985. V. 320. P. 435.
200. *Lauth M., Gramain P.* // J. Chromatogr. 1987. V. 395. P. 153.
201. *Lauth M., Gramain P.* // React. Polym. 1986. V. 4. P. 257.
202. *Lauth M., Gramain P.* // J. Liq. Chromatogr. 1985. V. 8. P. 2403.
203. *Kimura K., Harino H., Nakajima M., Shono T.* // Chem. Lett. 1985. P. 747.
204. *Nakajima M., Kimura K., Hayata E., Shono T.* // J. Liq. Chromatogr. 1984. V. 7. P. 2115.
205. *Nakajima M., Kimura K., Shono T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 3052.
206. *Nakajima M., Kimura K., Shono T.* // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 463.
207. *Jezorek J. R., Freiser H.* // Ibid. 1979. V. 51. P. 366.
208. *Jones P., Nesterenko P. N.* // J. Chromatogr. 1997. V. 789. P. 413.
209. *Нестеренко П. Н.* Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов переходных металлов. Дисс... докт. хим. наук. — М.: МГУ, 2000.
210. *Kitagai H., Inoue Y., Yokoyama T., Suzuki T. M., Suzuki T.* // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 4070–4073.
211. *Кебец П. А., Кузьмина К. А., Нестеренко П. Н.* // ЖФХ. 2002. Т. 76. С. 1639.
212. *Nesterenko P. N., Jones P.* // Anal. Comm. 1997. V. 34. P. 7.
213. *Nesterenko P. N., Jones P.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 804. P. 223.

214. *Nesterenko P. N., Ivanov A. V.* // *Mendeleev Commun.* 1994. P. 174.
215. *Nesterenko P. N., Ivanov A. V.* // *J. Chromatogr.* 1994. V. 671. P. 95.
216. *Bashir W., Paull B.* // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 907. P. 191.
217. *Nesterenko P. N., Jones P.* // *Ibid.* 1997. V. 770. № 1–2. P. 129.
218. *DenBleyker K. T., Arbogast J. K., Sweet T. R.* // *Chromatogr.* 1983. V. 17. P. 449.
219. *Slebioda M., Wodecki Z., Kolodziejczyk A. M., Nowicki W.* // *Chem. Anal. (Warsaw).* 1994. V. 39. P. 149.
220. *Faltynski K. H., Jezorek J. R.* // *Chromatogr.* 1986. V. 22. P. 5.
221. *Иванов А. В., Нестеренко П. Н.* // *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.* 1999. Т. 42. № 2. С. 122.
222. *Нестеренко П. Н., Юферова И. Б., Кудрявцев Г. В.* // *ЖВХО.* 1989. Т. 34. № 3. С. 426.
223. *Нестеренко П. Н., Тихомирова Т. И., Фадеева В. И., Юферова И. Б., Кудрявцев Г. В.* // *Ж. аналит. хим.* 1991. Т. 46. № 6. С. 1108.
224. *Voloschik I. N., Litvina M. L., Rudenko B. A.* // *J. Chromatogr.* 1994. V. 671. P. 51.
225. *Voloschik I. N., Litvina M. L., Rudenko B. A.* // *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 671. P. 205.
226. *Watanesk S., Schilt A. A.* // *Talanta.* 1986. V. 33. P. 895.
227. *Simonzadeh N., Schilt A. A.* // *Ibid.* 1988. V. 35. P. 187.
228. *Simonzadeh N., Schilt A. A.* // *J. Coord. Chem.* 1989. V. 20. P. 117.
229. *Нестеренко П. Н., Смирнов И. П., Брыкина Г. Д., Большова Т. А.* // *ВМУ. Сер. 2. Хим.* 1991. Т. 32. № 4. С. 358.
230. *Elefterov A. I., Kolpachnikova M. G., Nesterenko P. N., Shpigun O. A.* // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 769. P. 179.
231. *Нестеренко П. Н., Большова Т. А.* // *ВМУ. Сер. 2. Хим.* 1990. Т. 31. С. 167.
232. *Bashir W., Paull B.* // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 942. P. 73.
233. *Bashir W., Paull B.* // *Ibid.* 2001. V. 910. P. 301.
234. *Nesterenko P. N., Jones P.* // *J. Liq. Chromatogr. and Related Techniques.* 1996. V. 19. P. 1033.
235. *Элефтеров А. И., Нестеренко П. Н., Шпигун О. А.* // *Ж. аналит. хим.* 1996. Т. 51. № 9. С. 887.
236. *Elefterov A. I., Nosal S. N., Nesterenko P. N., Shpigun O. A.* // *Analyst.* 1994. V. 119. P. 1329.
237. *Волощук И. Н., Руденко Б. А., Литвина М. Л.* // *Ж. Аналит. Хим.* 1994. Т. 49. С. 1290.
238. *Voloschik I. N., Litvina M. L., Rudenko B. A.* // *J. Chromatogr. A.* 1995. V. 706. P. 315.
239. *Bonn G., Reiffenstuhll S., Jandik P. J.* // *Chromatogr.* 1990. V. 499. P. 669.
240. *Haidekker A., Huber C. G.* // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 921. P. 217.
241. *Risner C. H., Jezorek J. R.* // *Anal. Chim. Acta.* 1986. V. 186. P. 233.
242. *Thompson H. W., Jezorek J. R.* // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 78.
243. *Glennon J. D., Srijaranai S.* // *Analyst.* 1990. V. 115. № 5. P. 627.
244. *Garcia-Valls R., Hrdlicka A., Perutka J. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2001. V. 439. P. 247.
245. *Nesterenko P. N., Zhukova O. S., Shpigun O. A., Jones P.* // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 813. P. 47.
246. *Nesterenko P. N., Shaw M. J., Hill S. J., Jones P.* // *Microchem. J.* 1999. V. 62. № 1. P. 58.
247. *Shaw M. J., Hill S. J., Jones P., Nesterenko P. N.* // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 876. P. 127.
248. *Сумская Н. Р., Холин Ю. В., Зайцев В. Н.* // *ЖФХ.* 1998. Т. 71. С. 905.
249. *Hsu J. C., Chang C. H., Liu C. Y.* // *Fr. J. Anal. Chem.* 1998. V. 362. P. 514.
250. *Docoslis A., Rusinski L. A. et al.* // *Coll. Surf. B. Bioint.* 2001. V. 22. № 4. P. 267.
251. *Борисова В. Н., Мchedlishvili В. В., Нахатян Л. А.* Синтетические макропористые кремнеземные сорбенты в хроматографии биополимеров. — М.: ОНТИТЭИ. Микро-биопром, 1979. 58 с.
252. *Тенников М. В. и др.* // *Коллоидн. ж.* 1979. Т. 41. № 2. С. 301.

253. Хохлова Т. Д. Автореф. дисс... докт. хим. наук. — М.: МГУ, Хим. ф-т, 2001. 46 с.
254. Shao X., Shen Y., O'Neill K., Bradshaw J. S., Lee M. L. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 866. № 1. P. 1.
255. Xindu G., Carr P. W. // J. Chromatogr. 1983. V. 269. № 2. P. 96.
256. Eltekov Yu. A. et al. // Chromatogr. 1973. V. 6. № 4. P. 187.
257. Regnier F. E., Noel R. // J. Chromatogr. Sci. 1976. V. 14. № 4. P. 316.
258. Pfannkoch E., Lu K. C., Regnier F. E., Barth H. G. // Ibid. 1980. V. 18. № 9. P. 430.
259. Киселев А. В. и др. // ДАН СССР. 1983. Т. 272. № 5. С. 1158.
260. Bischoff R., McLaughlin L. W. // J. Chromatogr. 1983. V. 270. № 1. P. 117.
261. Мchedlishvili Б. В. и др. Труды института им. Пастера. — Л.: 1976. Т. 47. С. 43.
262. Becker N., Unger K. K. // Chromatogr. 1979. V. 12. P. 539.
263. Хроматография в биологии и медицине. Тез. докл. I Всес. конф. Москва. 21–25 ноября 1983 г. — М.: Наука, 1983. 303 с.
264. Small D. A. P., Atkinson T., Lowe C. R. // J. Chromatogr. 1981. V. 216. P. 175.
265. Lakhari H., Okano T., Nurdin N. et al. // Biochim. et Biophys. Acta / General Subjects. 1998. V. 1379. № 3. P. 303.
266. Mizobe M., Kondo F., Toyoshima C., Kumamoto K. et al. // J. Vet. Med. Sci. 1996. V. 58. № 6. P. 495.
267. Alpert A. J., Regnier F. E. // J. Chromatogr. 1979. V. 185. № 2. P. 375.
268. Vanecek G., Regnier F. E. // Anal. Biochem. 1982. V. 121. № 2. P. 156.
269. Miyabe K., Guiochon G. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 866. № 2. P. 147.
270. Эльберт Л. В., Красильников И. В., Мchedlishvili Б. В. и др. // Вопр. вирусологии. 1981. № 1. С. 72.
271. А. с. СССР № 942427. 1978.
272. Dalglish C. E. // J. Chem. Soc. 1952. P. 3940.
273. Pirkle W. H., House D. W., Finn J. M. // J. Chromatogr. 1980. V. 192. P. 143.
274. Kip J., Van Haperen P., Kraak J. C. // Ibid. 1986. V. 356. P. 423.
275. Nesterenko P. N., Krotov V. V., Staroverov S. M. // J. Chromatogr. A. 1994. V. 667. P. 19.
276. Кротов В. В., Староверов С. М., Нестеренко П. Н., Лисичкин Г. В. // ЖОХ. 1986. Т. 57. С. 1187.
277. Кротов В. В., Староверов С. М., Нестеренко П. Н., Лисичкин Г. В. // Там же. 1985. Т. 56. С. 2460.
278. Gubitz G., Mihellyes S., Kobinger G., Wutte A. // J. Chromatogr. A. 1994. V. 666. P. 91.
279. Oi N., Kitahara H., Kira R. // J. Chromatogr. 1992. V. 592. P. 291.
280. Даванков В. А., Навратил Дж. У., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. — М.: Мир, 1989. 294 с.
281. Sousa L. R., Sogah G. D. Y., Hoffman D. H., Cram D. J. // JACS. 1978. V. 100. P. 4569.
282. Tanaka M., Kawaguchi Y., Nakae M. Y. et al. // J. Chromatogr. 1984. V. 299. P. 341.
283. Fujimura K., Kitagawa M., Takayanagi H., Ando T. // Ibid. 1985. V. 350. P. 371.
284. Fujimura K., Suzuki S., Hayashi K., Masuda S. // Anal. Chem. 1990. V. 62. P. 2198.
285. Armstrong D. W. US Patent. № 4539399. 1985.
286. Tanaka M., Kawaguchi Y., Niinae T., Shono T. // J. Chromatogr. 1984. V. 314. P. 193.
287. Armstrong D. W., Stalcup A. M., Hilton M. L. et al. // Anal. Chem. 1990. V. 62. P. 1610.
288. Berthod A., Liu Y., Bagwill C., Armstrong D. W. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 731. P. 123.
289. Armstrong D. W., Tang Y., Chen S. et al. // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 1473.
290. Hermansson J. J. // Chromatogr. 1983. V. 269. P. 71.
291. Allenmark S., Bomgren B., Boren H. // J. Chromatogr. 1983. V. 264. № 1. P. 63.
292. Miwa T., Miyakawa T. // J. Chromatogr. 1988. V. 457. P. 227.
293. Thelohan S., Jadaud P., Wainer I. W. // Chromatogr. 1989. V. 28. № 11/12. P. 551.
294. Miwa T., Ichikawa M., Tsuno M. et al. // Chem. Pharm. Bull. 1987. V. 35. P. 682.

295. *Miwa T., Miyakawa T., Kayano M., Miyake Y.* // J. Chromatogr. 1987. V. 408. P. 316.
296. *Kalbe J., Hoecker H., Berndt H.* // Chromatogr. 1989. V. 28. № 3/4. P. 193.
297. *Isaksson R., Pettersson C., Pettersson G. et al.* // TRAC. 1994. V. 13. P. 431.
298. *Allenmark S.* // J. Liq. Chromatogr. 1986. V. 9. № 2/3. P. 425.
299. *Thompson R. A., Andersson S., Allenmark S.* // J. Chromatogr. 1989. V. 465. P. 263.
300. *Kurganov A. A., Tevlin A. B., Davankov V. A.* // Ibid. 1983. V. 261. P. 223.
301. *Stuurman H. W., Koehler J., Schomburg G.* // Chromatogr. 1988. V. 25. P. 265.
302. *Ruffing F. J., Lux J. A., Roeder W., Schomburg G.* // Ibid. 1988. V. 26. P. 19.
303. *Blaschke G., Broker W., Fraenkel W.* // Angew. Chem. 1986. V. 98. P. 808.
304. *Saigo K., Chen Y., Kubota N. et al.* // Chem. Lett. 1986. P. 515.
305. *Saigo K., Chen Y., Yonezawa N. et al.* // Ibid. 1985. P. 1891.
306. *Saotome Y., Miyazawa T., Endo T.* // Chromatogr. 1989. V. 28. P. 505.
307. *Sinibaldi M., Carunchio V., Messina A.* // Analisis. 1988. V. 16. P. 92.
308. *Okamoto Y., Honda S., Hatada K., Yuki H.* // J. Chromatogr. 1985. V. 350. P. 127.
309. *Yashima E., Okamoto Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. V. 68. P. 3289.
310. *Препаративная жидкостная хроматография* / Под ред. Б. Бидлингмейера. — М.: Мир, 1990. 360 с.
311. *Коликов В. М., Мчедlishvili Б. В.* Хроматография биополимеров на макропористых кремнеземах. — Л.: Наука, 1986. 190 с.
312. *Krasilnikov I., Borisova V. N.* // J. Chromatogr. 1988. V. 446. P. 211.
313. *Аленмарк С. Г.* Хроматографическое разделение энантиомеров. — М.: Мир, 1991. 268 с.
314. *Negawa M., Shoji F.* // J. Chromatogr. 1992. V. 113. P. 590.
315. *Староверов С. М., Нестеренко П. Н., Лисичкин Г. В.* // ЖОХ. 1979. Т. 49. В. 11. С. 2487.
316. *Staroverov S. M., Lisichkin G. V., Styskin E. L.* // Chromatogr. 1986. V. 21. № 3. P. 165.
317. *Staroverov S. M., Serdan A. A., Lisichkin G. V.* // J. Chromatogr. 1986. V. 364. P. 377.
318. *Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.* Концентрирование микроэлементов. — М.: Химия, 1982. С. 164.
319. *Нестеренко П. Н., Козырева Г. В., Иванов В. М. и др.* // Тез. докл. I Всес. совещ. по химии, анализу и технологии золота и серебра. 6–8 июля 1983. Новосибирск. С. 107.
320. *Кудрявцев Г. В., Бабайцева Т. В., Тихомирова Т. И., Фадеева В. И.* // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1985. Т. 26. № 6. С. 579.
321. *Змиевская И. Р., Фадеева В. И., Тихомирова Т. И., Кудрявцев Г. В.* // Ж. аналит. хим. 1988. Т. 43. № 3. С. 680.
322. *Лосев В. Н., Трофимчук А. К., Барцев В. М., Кудрина Ю. В.* // Теорет. и эксп. хим. 2000. Т. 36. № 3. С. 188.
323. *Воронина Р. Д., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В., Рунов В. К.* // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 2. С. 505.
324. *Юферова И. Б., Тихомирова Т. И., Фадеева В. И.* // Ж. аналит. хим. 1989. Т. 44. № 6. С. 1068.
325. *Алимарин И. П., Жукова Л. Н., Рунов В. К. и др.* // Ж. аналит. хим. 1991. Т. 46. № 4. С. 695.
326. *Gendre G., Haerdi W., Lindner H. R., Schreiber B., Frei R. W.* // Inter. J. Environ. Anal. Chem. 1977. V. 5. P. 63.
327. *Vovk I., Franko M., Gibkes J., Prosek M., Bicanic D.* // J. Planar. Chromatogr. Mod. TLC. 1997. V. 10. № 4. P. 258.
328. *Bergveld P.* // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1970. V. 17. P. 70.
329. *Лисичкин Г. В., Тертых В. А., Нестеренко П. Н.* // ЖВХО. 1991. Т. 36. С. 697.
330. *Власов Ю. Г.* // Ж. аналит. хим. 1992. Т. 47. С. 114.

331. Cobben P. L. H. M., Egberink R. J. M., Bomer J. et al. // Sens. Actuators. B. 1992. V. 6. P. 304.
332. Kimura K., Sunagawa T., Yokoyama M. // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 2379.
333. Kimura K., Sunagawa T., Yajima S. et al. // Ibid. 1998. V. 70. C. 4309.
334. Oehme I., Prattes S., Wolfbeis O. S., Mohr G. J. // Talanta. 1998. V. 47. P. 595.
335. Zevin M., Reisfeld R., Oehme I., Wolfbeis O. S. // Sens. Actuators. B. 1997. V. 39. P. 235.
336. Moses P. R., Wier L. W., Murray R. W. // Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 1882.
337. Moses P. R., Wier L. W., Lennox J. C. et al. // Ibid. 1978. V. 50. P. 576.
338. Elliott C. M., Murray R. W. // Ibid. 1976. V. 48. P. 1247.
339. Malins C., Fanni S., Glever H. G. et al. // Anal. Comm. 1999. V. 36. P. 3.
340. Rottman C., Turniansky A., Avnir D. // J. Sol-gel. Sci. 1998. V. 13. P. 17.
341. Elbniri Z., Chevalier Y., Chovelon J. M., Jaffrezic-Renault N. // Talanta. 2000. V. 52. P. 495.
342. Elbniri Z., Chovelon J. M., Jaffrezic-Renault N., Chevalier Y. // Sens. Actuators. B. Chem. 1999. V. 58. P. 491.
343. Sudholter E. J. R., Van der Wal P. D., Kowronska-Ptasinska M. S. et al. // Sens. Actuators. 1989. V. 17. P. 189.
344. Sudholter E. J. R., Van der Wal P. D., Kowronska-Ptasinska M. S. et al. // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 230. P. 59.
345. Sakai Y., Sadaoka Y., Matsuguchi M. et al. // Sens. Actuators. 1989. V. 16. P. 359.
346. Drost S., Endres H. E., Obermeier E. // Proceedings of the 2-nd International Meeting on Chemical Sensors. Bordeaux. 1986. — Bordeaux, 1986. P. 439.
347. Harper G. B. // Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 348.
348. Saari L. A., Seitz W. A. // Ibid. 1982. V. 54. P. 821.
349. Offenbacher H., Wolfbeis O. S., Furlinger E. // Sens. Actuators. 1986. V. 9. P. 73.
350. Wolfbeis O. S., Offenbacher H., Kroneis H., Marsoner H. // Microchim. Acta. 1984. V. 1. P. 153.
351. Urbano E., Offenbacher H., Wolfbeis O. S. // Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 427.
352. Weaver M. R., Harris J. M. // Ibid. 1989. V. 61. P. 1001.
353. Ross J. F., Webb W. C. // Proceedings of the 2-nd International Meeting on Chemical Sensors. Bordeaux. 1986. — Bordeaux, 1986. P. 661.
354. Lobnik A., Oehme I., Murkovic I., Wolfbeis O. S. // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 367. P. 159.
355. Leventis N., Elder I. A., Rolison D. R. et al. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 2837.
356. Bataillard P., Clechet P., Jaffrezic-Renault N. et al. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 1759.
357. Perrot H., Jaffrezic-Renault N., Clechet P. // Ibid. 1990. V. 137. P. 598.
358. Barrero J. M., Moreno-Bondí M. C., Perez-Conde M. C., Camara C. // Talanta. 1993. V. 40. P. 1619.
359. Jaffrezic-Renault N., Chovelon J. M., Perrot H. et al. // Sens. Actuators. B. Chem. 1991. V. 5. P. 67.
360. Rocher V., Jaffrezic R., Perrot H. et al. // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 256. P. 251.
361. Zhang Z., Mullin J. L., Seitz W. R. // Ibid. 1986. V. 184. P. 251.
362. Shakhsher Z. M., Seitz W. R. // Anal. Chem. 1990. V. 62. P. 1758.
363. Endres H. E., Mickle L. D., Kosslinger C. et al. // Sens. Actuators. B. 1992. V. 6. P. 285.
364. Smardzewski R. R. // Talanta. 1988. V. 35. P. 95.
365. Taib M. N., Andres R., Narayanaswamy R. // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 330. P. 31.
366. Ditzler M. A., Doherty G., Sieber S., Allston R. // Ibid. 1982. V. 142. P. 305.
367. Фадеев А. Ю., Аleshin Ю. К., Лисичкин Г. В. // ЖФХ. 1994. Т. 68. С. 540.
368. Фадеев А. Ю., Филатов А. Л., Лисичкин Г. В. // Докл. РАН. 1994. Т. 336. С. 786.
369. Pandey P. C., Upadhyay S., Pathak H. C., Pandey C. M. D. // Electroanalysis. 1999. V. 11. P. 950.

370. Pandey P. C., Upadhyay S., Pathak H. C. // Ibid. 1999. V. 11. P. 59.
371. Guilbault G. // Ion-Selective Electrodes. — Budapest: Acad. Kiado. 1989. P. 103.
372. Andres R. T., Narayanaswamy R. // Talanta. 1997. V. 44. P. 1335.
373. Koch S., Woias P., Meixner L. K. et al. // Biosens. Bioelectron. 1999. V. 14. P. 413.
374. Andres R. T., Narayanaswamy R. // Analyst. 1995. V. 120. P. 1549.
375. Хартми Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. — М.: Мир, 1989.
376. Помогайло А. Д. Катализ иммобилизованными комплексами. — М.: Наука, 1991. 448 с.
377. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. — М.: Химия, 1981.
378. Ермаков Ю. И., Захаров В., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. — Новосибирск: Наука, 1980.
379. Джеймс. Гомогенное гидрирование / Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.
380. Collman J. P., Hegedus L. S. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. — California: University Science Books, 1980. Ch. 6.
381. Webb G. // Catalysis. Chem. Soc. Spec. Rep. 1978. V. 2. P. 145.
382. Okano T., Tsukiyata K., Konishi H., Kiji J. // Chem. Lett. 1982. P. 603.
383. Kochloeff K., Liebelt W., Knoezinger H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. P. 510.
384. Moreto J. M., Albaiges J., Camps F. // Catalysis Heterogeneous and Homogeneous / Ed. by B. Delmon, G. Jannes. — Amsterdam: Elsevier, 1975. P. 339.
385. Yermakov Yu. I., Startsev A. N., Burmistrov V. A., Kuznetsov B. N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 14. P. 155.
386. Носкова Н. Ф., Марусич Н. И. // Труды Института органич. катализа и электрохимии АН КазССР. 1973. Т. 4. С. 48.
387. Lausarot P. M., Vaglio G. A., Valle M. // 13th Congr. Naz. Chim. Inorg. 1980. P. 37.
388. Lausarot P. M., Vaglio G. A., Valle M. // J. Organometal. Chem. 1981. V. 204. P. 249.
389. Ward M. D., Swartz J. // J. Mol. Catal. 1981. V. 11. P. 397; JACS. 1981. V. 103. P. 5253.
390. Исаева В. И., Шарф В. З., Жуляев А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 2. С. 311.
391. Смирнова Ю. В., Исаева В. И., Шарф В. З. // Там же. 1994. № 8. С. 1497.
392. Sharf V. Z., Isaeva V. I. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 75. (PC). P. 2281.
393. Юффа А. Я., Мазаев Н. Н., Лебедева Н. Н. и др. // ЖБХО. 1989. Т. 34. № 3. С. 424.
394. Wilson M. E., Whitesides G. M. // JACS. 1978. V. 100. P. 306.
395. Лисичкин Г. В. // ЖБХО. 1989. Т. 34. № 3. С. 291.
396. Kolb I., Cerny M., Hetfles J. // React. Kinet. Catal. Lett. 1977. V. 7. № 3. P. 1992.
397. Takaishi N. E. A. // JACS. 1976. V. 98. № 17. P. 5400.
398. Сарка М. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1977. V. 42. № 12. P. 3410.
399. Координационное совещание по асимметрическому катализу. Тез. докл. Боржоми. Май 1982. — Тбилиси: Знание, 1982. С. 56.
400. Зубарева Н. Д., Клабуновский Е. И., Дорохин Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 8. С. 1769.
401. Klabunovskii E. I. // VIII FEICHEM Conference (Federation of European Chemical Societies) on Organometallic Chemistry. Veszprem-Balatonfured (Hungary), Aug. 27–Sept. 1. 1989. Abstracts. P. 18. Report L–12.
402. Коненко И. Р., Стародубцева Е., Уразбаева К. А. и др. // К и К. 1988. Т. 39. № 2. С. 211.
403. Зубарева Н. Д., Клабуновский Е. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 5. С. 1265.
404. Kuznetsova T. I., Murina I. P., Vedenyapin A. A. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 37. № 2. P. 363.
405. Hogan J. P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1970. V. 8. P. 2637.
406. Mochida I., Suetsugu K., Fuitsu H., Takescita K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 166.

407. Mochida I., Suetsugu K., Fuitsu H., Takescita K. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 1524.
408. Romanovsky B. V., Gabrielov A. G. // Mendeleev Commun. 1991. P. 14.
409. Romanovsky B. V., Gabrielov A. G. // J. Mol. Catal. 1992. V. 74. P. 293.
410. Hogan J. P., Banks R. L. // Pat. USA № 2825721. 1958; Chem. Abs. V. 52. 8621h. 91958.
411. Clark A. // Catal. Rev. 1970. V. 3. P. 145.
412. Schulze K. // Pat. BRD № 2734928. 1979; Chem. Abs. 1979. V. 90. 169325.
413. Beck D. D., Lunsford J. H. // J. Catal. 1981. V. 68. P. 121.
414. Karapinka G. L. // Pat. USA № 3709873. 1973; Chem. Abs. 1973. V. 78. 85087.
415. Karol F. J., Karapinka G. L., Wu C. et al. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1972. V. 10. P. 2621.
416. Karol F. J., Johnson R. N. // Ibid. 1975. V. 13. 1607.
417. Carrick W. L., Turbett R. J., Karol F. J. et al. // Ibid. 1972. V. 10. P. 2609.
418. Karol F. J., Munn W. L., Goeke G. L. et al. // Ibid. 1978. V. 16. P. 771.
419. Moroz B. L., Semikolenova N. V., Nosov A. V. et al. // J. Mol. Catal. A-Chem. 1998. V. 130. № 1–2. P. 121.
420. Ермаков Ю. И., Лазуткин А. М., Демин Э. А. и др. // К и К. 1972. Т. 13. С. 1422.
421. Maksimov N. G., Nesterov G. A., Zacharov V. A. et al. // React. Kinet. Lett. 1978. V. 8. P. 81.
422. ICI Ltd. // Японск. пат. 801475511. 1980.; Chem Abs. 1981. V. 94. 122879.
423. Manriquez J. M., McAluster D. R., Sanner R. D., Bercaw J. E. // JACS. 1978. V. 100. № 9. P. 2716.
424. Фурман Д. Б., Жуковский С. С., Харитонова В. А. и др. // Материалы Всесоюзного совещания. Новосибирск. 1977. АН СССР. Сиб. отд. Ин-т Катализа. С. 151.
425. Фурман Д. Б., Волчков Н. В., Махлис Л. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 573.
426. Фурман Д. Б., Волчков Н. В., Махлис Л. А. и др. // Там же. 1983. С. 2693.
427. Фурман Д. Б., Волчков Н. В., Махлис Л. А. и др. // Там же. 1983. С. 573.
428. Фурман Д. Б., Волчков Н. В., Кудряшев А. В. и др. // VI Всес. конференция. Материалы конференции. Алма-Ата. 1983.
429. Фурман Д. Б., Кудряшев А. В., Иванов А. О. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. Т. 3. С. 507.
430. Смирнов В. В., Левицкий М. М., Невская С. М., Бучаченко А. Л. // Там же. 1997. № 1. P. 209.
431. Левицкий М. М., Кокорин А. И., Смирнов В. В. и др. // Там же. 1998. № 10. С. 1946.
432. Фурман Д. Б., Иванов А. О., Оленин А. Ю. и др. // Там же. 1990. Т. 39. № 3. С. 516.
433. Ковальчук В. И., Микова Н. М., Савицкий А. Ф. и др. // Там же. 1995. № 4. P. 632.
434. Беренцвейг В. В., Чан Бик Нга, Баринаева Т. В., Лисичкин Г. В. // К и К. 1984. Т. 25. № 6. С. 1477.
435. Беренцвейг В. В., Чан Бик Нга, Баринаева Т. В. и др. // Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 1. С. 68.
436. Akopyants Y. G., Borisenkova S. A., Kaliya O. L. et al. // J. Mol. Catal. 1993. V. 83. № 1–2. P. 1.
437. Захаров А. Н., Романовский Б. В., Лука Д., Соколов В. И. // Металлорганич. хим. СССР. 1988. Т. 1. № 1. С. 64.
438. Захарова О. М., Романовский Б. В. // ВМУ. Сер. хим. 1980. Т. 21. С. 438.
439. Романовский Б. В. // Там же. 1979. Т. 20. № 3. С. 284.
440. Romanovsky B. V., Gabrielov A. G. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1992. V. 72. P. 443.
441. Юффа А. Я., Маценко Г. П., Беренцвейг В. В. // К и К. 1990. Т. 31. № 3. С. 614.
442. Мингалев П. Г., Садикова З. А., Кузнецов М. В., Филиппова Т. В. // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 3. С. 244.

443. Евмененко Н. П., Филиппова А. П., Колотуша Р. П., Зятковский В. М. // К и К. 1987. Т. 28. № 4. С. 861.
444. Колотуша Р. П., Белякова Л. А., Тертых В. А. // Применение опт. спектроскопии в адс. и кат. (рез. докл. на всес. сем.). — Л., 1988. С. 18.
445. Moroz B. L., Moudrakovski I. L., Likholobov V. A. // J. Mol. Catal. A-Chem. 1996. V. 112. № 2. P. 217.
446. Matschenko G. P., Berentsveig V. V., Vorontsova N. V., Yuffa A. Y. // Kinet. Catal. 1991. V. 32. № 3. P. 630.
447. Скворцов Н. К., Волошина Н. В., Молдавская Н. А., Рейхфельд В. О. // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 8. С. 1831.
448. Zakharov A. // Mendelev Comm. 1991. V. 80. P. 45.
449. Huybrechts D. R. C., Parton R. F., Jacobs P. A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1991. V. 60. P. 225.
450. Parton R. F., Peere G. J., Neys P. E. et al. // J. Mol. Catal. A. 113. 1996. P. 445.
451. Balkus K. J. J., Eissa M., Lavado R. // JACS. 1995. V. 117. P. 10753.
452. Parton R. F., Bezoukhanjva C. P., Grobet P. J., Jacobs P. A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 83. P. 371.
453. De Vos D. E., Knops-Gerrits P. P., Vanoppen D. L., Jacobs P. A. // Supramol. Chem. 1995. V. 6. P. 49.
454. Sarnesski J. E., Michos D., Thorp H. H. // Tetr. Lett. 1991. V. 32. P. 1153.
455. Knops-Gerrits P. P., De Vos D. E., Thibaut-Starzuck F., Jacobs P. A. // Nature. 1994. V. 369. P. 543.
456. Knops-Gerrits P. P., Thibaut-Starzuck F., Jacobs P. A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1411.
457. Knops-Gerrits P. P., Vankelecom I. F. J., Beatse E., Jacobs P. A. // Catal. Today. 1996. V. 32. P. 63.
458. Iliev V., Andreev A., Wohrle D., Schulz-Ekloff G. // J. Mol. Catal. 1991. V. 66. P. 5.
459. Thibaut-Starzuck F., Van Puymbroeck M., Parton R. F., Jacobs P. A. // Ibid. A. 1996. V. 109. P. 75.
460. Pereira C., Kokotailo G. T., Gorte R. J. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 705.
461. Cox S. D., Stucky G. D. // Ibid. 1991. V. 95. P. 710.
462. Bein T., Enzel P. // Angew. Chem. 1989. V. 101. P. 1737.
463. Blanking J. R., Millar G. J., Bowmaker G. A., Cooney R. P. // J. Raman. Spectr. 1993. V. 24. P. 523.
464. Enzel P., Bein T. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. P. 1326.
465. Semikolenov V. A., Moroz B. L., Likholobov V. A., Yermakov Yu. I. // React. Kinet. Catal. Lett. V. 18. P. 341.
466. Fu H., Luo Y., Yang Z. et al. // Youji Huaxue. 1981. V. 6. P. 421; Chem. Abs. 1982. V. 96. 85009.
467. Ichikawa M., Sekizawa K., Shikakura, Kawai M. // J. Mol. Catal. 1981. V. 11. P. 167.
468. Ishikawa M. // J. Catal. 1979. V. 59. P. 67.
469. Hartwell G. E., Garrou P. E. // Pat. USA № 4144191. 1979; Chem. Abs. 1979. V. 90. 203478.
470. Dow Chem. Co. // Японск. пат. № 80109447. 1980; Chem. Abs. 1979. V. 90. 203478.
471. Rony P. R., Roth J. F. // J. Mol. Catal. 1975. V. 1. P. 13.
472. Moroz B. L., Semikolenov V. A., Likholobov V. A., Yermakov Yu. I. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 1286.
473. Krzywicki A., Pannetier G. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1975. P. 1093.
474. Chuvin A. I., Moroz B. L., Zaikovskii V. I. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 733.
475. Moroz B. L., Shumilo O. N., Paukshtis E. A. et al. // Homogen. and Heterogen. Catalysis / Ed. by Yu. I. Yermakov, V. A. Likholobov. — Utrecht: VNU Science Press, 1986. P. 1127.

476. Semikolenov V. A., Moroz B. L., Likholobov V. A., Yermakov Yu. I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 18. P. 341.
477. Likholobov V. A., Moroz B. L. // Hydroformylation / Ed. by G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. Handbook on Heterogeneous Catalysis. — Weinheim: VCH, 1997. V. 5. P. 2231.
478. Нефедов Б. К., Сергеева Н. С., Зуева Т. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 3. С. 582.
479. Scurell M. S. // J. Mol. Catal. 1981. V. 10. P. 57.
480. Ballivet-Tkatchenko R. G., Chau N. D., Mozzanega H. et al. // Amer. Chem. Soc., Symp. Ser. 1981. V. 152. P. 187.
481. Липидус А. Л., Крылова А. Ю., Кондратьев Л. Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 9. С. 1432.
482. Липидус А. Л., Крылова А. Ю., Кондратьев Л. Т. // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 3. С. 397.
483. Lazar K., Schau Z., Guczi L. // J. Mol. Catal. 1982. V. 17. № 2. P. 205.
484. Deeba M., Scott J. P., Barth R., Gates B. C. // J. Mol. Catal. 1981. V. 71. P. 373.
485. Vanhoue D., Makambo P., Blanchard M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 605.
486. Ichikawa M., Shikakura K. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1981. V. 7B. P. 925.
487. Ichikawa M. // Chem. Tech. 1982. V. 12. P. 674.
488. Hemmerich R., Keim W., Roeper M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 428.
489. Hugues F., Smith A. K., Taarit Y. B. et al. // Ibid. 1980. P. 68.
490. Hugues F., Besson B., Basset J. M. // Ibid. 1980. P. 719.
491. Hugues F., Bussiere P., Basset J. M. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1981. V. 7A. P. 418.
492. Hugues F., Besson B., Bussiere P. et al. // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1982. V. 192. P. 255.
493. Mol J. C. // Adv. Cat. 1975. V. P. 131.
494. Фельдблом В. Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. — М.: Химия, 1978. 208 с.
495. Маковецкий К. Л. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 5. С. 379.
496. Ivin K. J., Mol J. C. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. — London: Acad. Press, 1985.
497. Tarasov A. L., Shelimov B. N., Kazansky V. B., Mol J. C. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. V. 115. № 1. P. 219.
498. Herrison J. -L., Chauvin Y. // Makromol. Chem. 1971. V. 141. P. 161.
499. Котляр С. С., Янишпольский В. В., Тертых В. А. // Теор. эксп. хим. 1989. Т. 25. № 1. С. 108.
500. Камалов Г. Л., Заколюдажная О. В., Манолова А. В. и др. // ЖОХ. 1994. Т. 64. № 6. С. 994.
501. Yermakov Yu. I., Startsev A. N., Kuznetsov B. N. et al. // J. Mol. Catal. 1981. V. 11. P. 205.
502. Исаева В. И., Дых З. Л., Лафер Л. И. и др. // Изв. РАН. 1992. № 1. С. 49.
503. Захарова О. М., Романовский Б. В. // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1980. Т. 21. С. 438.
504. Антошин Г. В., Детюк А. Н., Серых А. И., Вассерберг В. Э. // Научн. основы пригот. и технол. катализаторов. Минск. 1989. С. 13. (Резюме докладов 2-й всесоюзной конф.).
505. Мингалев П. Г., Садикова З. А., Фадеев А. Ю. // РХЖ. 1996. Т. 40. № 6. С. 130.
506. Довганюк В. Ф., Шарф В. З., Сагинова Л. Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 4. С. 534.
507. Довганюк В. Ф., Шарф В. З., Сагинова Л. Г. и др. // Там же. 1989. № 3. С. 777.
508. Plackett R. L., Burman J. P. // Biometrika. 1946. V. 33. P. 305.
509. Шахназаров С. Л., Кафаров В. В. // Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. — М.: Высш. шк., 1985.

510. Katzer J. R. // In: Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes / Ed. by Prins R., Sijthoff and Noordhoff. — The Netherlands, 1980. P. 49.
511. Лисицын А. С. // Дисс... докт. хим. наук. — Новосибирск: ИК СО РАН, 2002.
512. Ratner B. D., Hoffmann A. S., Schoen F. J., Lemons J. E. Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine. — N.Y.: Acad. Press, 1996.
513. Hench L. L. // JACS. 1998. V. 81. P. 1705.
514. Ostuni E., Yan L., Whitesides G. M. // Coll. Surf. B: Biointerfaces. 1999. V. 15. P. 3.
515. Andrade J. D., Hlady V. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 79. P. 1.
516. Hakomori S., Fukuda M., Sekiguchi K., Carter W. G. // Extracellular Matrix Biochemistry. / Ed. by K. A. Piez, A. H. Reddi. — NY.: Elsevier, 1984.
517. Poly (ethylene glycol) Chemistry and Biological Applications / Ed. by J.M. Harris, S. Zalipsky. — Washington DC.: ACS, 1997.
518. Nakanishi K., Sakiyama T., Imamura K. // J. Biosci. Bioeng. 2001. V. 91. P. 233.
519. Physical Chemistry of Biological Interfaces. / Ed. by A. Baszkin, W. Norde. — N.Y.: Marcel Dekker, 2000.
520. Bhaduri A., Das K. P. // J. Dispersion Sci. Technol. 1999. V. 20. P. 1097.
521. Claesson P. M., Blomberg E., Froberg J. C. et al. // Adv. Coll. Int. Sci. 1995. V. 57. P. 161.
522. Protein- and Cell-Repellant Surfaces. / Ed. by K. Park. // Coll. Surf. B. 2000. V. 18.
523. Jenney C. R., Anderson J. M. // J. Biomedical Mat. Res. 1999. V. 44. P. 206.
524. Sofia S. J., Premnath V., Merrill E. W. // Macromol. 31. 1998. V. 15. P. 5059.
525. Lee S. W., Laibinis P. E. // Biomater. 1998. V. 19. P. 1669.
526. Papra A., Gadegaard N., Larsen N. B. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 1457.
527. Zhang M. Q., Desai T., Ferrari M. // Biomater. 1998. V. 19. P. 953.
528. Jeon S. I., Lee L. H., Andrade J. D., de Gennes P. G. // J. Coll. Int. Sci. 1991. V. 142. P. 149.
529. Jeon S. I., Lee L. H., Andrade J. D. // Ibid. 1991. V. 142. P. 159.
530. Prime K. L., Whitesides G. M. // Science. 1991. V. 252. P. 1164.
531. Mrskich M., Whitesides G. M. // Poly (ethylene glycol) Chemistry and Biological Applications. / Ed. by J.M. Harris, S. Zalipsky. — Washington DC.: ACS, 1997. P. 361.
532. Doiuchi T., Nakaya T., Imoto M. // Macromol. Chem. 1974. V. 175. P. 1945.
533. Kojima M., Ishihara K., Watanabe A., Nakabayashi N. // Biomater. 1991. V. 12. P. 121.
534. Ishihara K., Ueda T., Nakabayashi N. // Polym. J. 1990. V. 22. P. 355.
535. Ishihara K., Nomura H., Mihara T. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 1998. V. 39. P. 323.
536. Singh A., Schnur J. M. // Polymers for Adv Technologies. 1993. V. 5. P. 358.
537. Lewis A. L. // Coll. Surf. B: Biointerfaces. 2000. V. 18. P. 261.
538. Lofas S., Johnson B. J. // Chem. Soc. Chem. Comm. 1990. P. 1526.
539. Osterberg E., Bergstrom K., Holmberg K. et al. // Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1993. V. 77. P. 159.
540. Frank B. P., Belfort G. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 6234.
541. McLean K. M., Johnson G., Chatelier R. C. et al. // Coll. Surf. B: Biointerfaces. 2000. V. 18. P. 221.
542. Frazier R. A., Matthijs G., Davies M. C. et al. // Biomater. 2000. V. 21. P. 957.
543. Luk Y.-Y., Kato M., Mrskich M. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 9604.
544. Silin V., Weetall H., Vanderah D. J. // J. Coll. Int. Sci. 1997. V. 185. P. 94.
545. Ostuni E., Chapman R. G., Holmlin R. E. et al. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 5605.
546. McArthur S. L., McLean K. M., Kingshott P. et al. // Coll. Surf. B: Biointerfaces. 2000. V. 17. P. 37.
547. Massia S. P., Stark J., Letbetter D. S. // Biomater. 2000. V. 21. P. 2253.
548. Prime K. L., Whitesides G. M. // JACS. 1993. V. 115. P. 10714.
549. Tengvall P., Lundstrom I., Liedberg B. // Biomater. 1998. V. 19. P. 407.
550. Silver J. H., Lin J.-C., Lim F. et al. // Ibid. 1999. V. 20. P. 1533.

551. Silver J. H., Hergenrother R. W., Lin J.-C. et al. // J. Biomed. Mat. Res. 1995. V. 29. P. 535.
552. Szleifer I. // Biophys. J. 1997. V. 72. P. 595.
553. Deng L., Mrksich M., Whitesides G. M. // JACS. 1996. V. 118. P. 5136.
554. Chapman R. G., Ostuni E., Yan L., Whitesides G. M. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 6927.
555. Mrksich M., Sigal G. B., Whitesides G. M. // Ibid. 1995. V. 11. P. 4383.
556. Holmlin R. E., Chen X., Chapman R. G. et al. // Ibid. 2001. V. 17. P. 2841.
557. Water in Biomaterials Surface Science / Ed. by M. Morra. — Chichester: John Wiley & Sons, 2001.
558. Roberts C., Chen C. S., Mrksich M. et al. // JACS. 1998. V. 120. P. 6548.
559. Ruoslahti E., Pierschbacher M. D. // Science. 1987. V. 238. P. 491.
560. Yayapour N., Nygren H. // Coll. Surf. B: Biointerfaces. 1999. V. 15. P. 127.
561. Sigal G. B., Mrksich M., Whitesides G. M. // JACS. 1998. V. 120. P. 3464.
562. Tiller J. C., Liao C.-J., Lewis K., Klibanov A. M. // PNAS. 2001. V. 98. P. 5981.
563. Stenger D. A., Georger J. H., Dulcey C. S. et al. // JACS. 1992. V. 114. P. 8435.
564. Ito Y. // Biomater. 1999. V. 20. P. 2333.
565. Shinghvi R., Kumar A., Lopez G. P. et al. // Science. 1994. V. 264. P. 296.
566. Chen C. S., Mrksich M., Huang S. et al. // Ibid. 1997. V. 276. P. 1425.
567. Schumacher R. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990. V. 29. P. 329.
568. Sims J. R., Karp S., Ingber D. E. // J. Cell. Sci. 1992. V. 103. P. 1215.
569. Ito Y., Liu S. Q. // Biomater. 1991. V. 12. P. 449.
570. Jenney C. R., Anderson J. M. // J. Biomedical Mat. Res. 1999. V. 46. P. 11.
571. Wisniewski N., Reichert M. // Coll. Surf. B: Biointerfaces. 2000. V. 18. P. 197.
572. Morra M., Cassinelli C. // Ibid. 2000. V. 18. P. 249.
573. Ostuni E., Chapman R. G., Liang M. N. et al. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 6336.

Вопросы и задания к главе 8

1. Для повышения гидролитической стабильности кремнезема его покрывают слоем оксида алюминия или оксида циркония. Предложите схему получения такого носителя.

2. Для выделения из молотого носителя мелких фракций обычно применяют метод седиментации из жидкостей. Какие характеристики жидкости необходимо учитывать для подбора оптимальной?

3. Считаете ли вы целесообразной установку фильтров с модифицированными оксидными носителями, содержащими комплексообразующие группы, на водопроводной станции с целью очистки воды от ионов тяжелых металлов?

4. Содержание кобальта в морской воде составляет примерно $8 \cdot 10^{-8}$ г/л. Рассчитайте количество морской воды, которое необходимо прокачать через комплексообразующий сорбент для получения тонны кобальта.

5. По какому параметру активные угли, обладающие высокой сорбционной емкостью, дешевизной и универсальностью действия, уступают кремнеземам, химически модифицированным алкильными или фторуглеродными группами?

6. Чем объясняется увеличение числа методик определения микропримесей с применением твердофазной экстракции по сравнению с другими экстракционными методами?

7. Влияет ли на сорбционные свойства функционализированных кремнезёмов увеличение толщины привитого слоя до 3–5 монослоев? Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

8. В каких случаях необходимо производить сорбционную очистку анализируемого образца, а в каких — концентрирование микроколичеств определяемых компонентов?

9. Известно, что привитый слой оксидных носителей, модифицированных спиртами, является гидролитически нестабильным. Предложите возможные виды применения подобных поверхностно-модифицированных материалов.

10. К каким эффектам приводит создание полимерного покрытия на аминопропил- и бромпропилкремнеземах? Как при этом изменяются объемы удерживания, теплоты сорбции?

11. Как известно, при увеличении удельной поверхности носителя данного зернения содержание углерода в образце модифицированного носителя сначала растет, а затем перестает изменяться. Носитель с какой удельной поверхностью лучше всего подходит для приготовления хроматографических сорбентов?

12. Одной из распространенных фаз в ГЖХ является сквалан $C_{30}H_{62}$, адсорбированный на поверхность твердого носителя. Определите толщину слоя сквалана на поверхности для образца, содержащего 20 % масс. сквалана (удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность сквалана $0,81 \text{ г/мл}$)

13. Какими преимуществами в ГХ обладают сорбенты с химически привитыми фазами по сравнению с сорбентами с нанесенными неподвижными фазами?

14. Как изменяется в ГХ полярность сорбента, если на него химически прививать или адсорбционно наносить полиэтиленгликоли увеличивающейся молекулярной массы?

15. Почему в ВЭЖХ обычно применяют сорбенты с зернением около 5 мкм, тогда как обычный размер зерна сорбентов для ГЖХ минимум на порядок больше?

16. Почему применение сферических сорбентов в ВЭЖХ перспективней, чем применение частиц неправильной формы?

17. В настоящее время в качестве носителей для изготовления ВЭЖХ-сорбентов предпочитают использовать сверхчистые кремнеземы. В чем состоит их преимущество перед обычными кремнеземами (плотность прививки модификатора в обоих случаях одинакова)?

18. Примерно до середины 80-х годов XX века основным типом носителей для приготовления аффинных сорбентов являлись полиуглеводы (целлюлоза, агароза и т. п.). Однако с тех пор применение кремнезема в качестве носителя резко выросло. Обсудите возможные причины этого.

19. Какие сложности могут возникнуть при использовании сорбентов на основе кремнезема в качестве ионообменников?

20. Почему катионообменник в ионной ВЭЖХ должен иметь низкую плотность прививки кислотных групп?

21. Оцените различие в ионообменной емкости сульфокатионитов на основе сульфированного полистирола и сульфированного фенилкремнезема, приняв, что каждое фенильное ядро в обоих случаях содержит одну сульфогруппу, а удельная поверхность кремнезема составляет $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

22. Почему только гидрофильностью и гидрофобностью поверхности нельзя охарактеризовать модифицированную поверхность на биоинертность?

23. Чем объясняется тот факт, что после 48 ч контакта тромбоцитов с поверхностью немодифицированного стекла их адсорбции вовсе не наблюдается, хотя кинетическая кривая имеет два максимума: для времени контакта (2 мин и 8 ч)?

24. Каким основным требованиям должен удовлетворять сорбент, обладающий способностью разделять с высокой эффективностью стереоизомеры?

25. Почему при иммобилизации аминокислот по эпоксигруппам незначительное протекание поверхностной реакции и присутствие непрореагировавших гидроксильных групп оказывают незначительное влияние на энантиоселективность?

26. Перечислите основные требования к сорбентам для промышленной препаративной хроматографии.

27. Объясните, почему в промышленных препаративных процессах хроматографические колонны требуется часто переупаковывать.

28. Объясните, почему эксклюзионная (ситовая) хроматография вирусных суспензий в промышленном масштабе наиболее просто осуществима на сорбентах на основе силикохромов или макропористых стекол, а не на полимерных сорбентах.

29. Почему для получения катализаторов окисления нецелесообразно использовать органополимерные носители?

30. Какие трудности возникают при получении кластерных ГМК?

31. Почему ГМК пока не нашли применения в крупнотоннажных процессах нефтехимии?

32. Какими преимуществами перед пластифицированными полимерными мембранами обладают чувствительные элементы химических сенсоров на основе органически модифицированных кремнезёмов (ормосилы)?

33. Предложите покрытие для поверхности просто регенерируемых сенсоров, реагирующих а) на оксиды азота и серы, б) на амины и аммиак, в) на непредельные углеводороды.

34. Какие капилляры для капиллярного электрофореза лучше применять: химически модифицированные монослоем привитых органических групп или ковалентно-закрепленным полимерным покрытием? Ответ обоснуйте.

35. Величина электроосмотического потока, измеренная для кварцевого капилляра, тщательно промытого в течение часа 1М HCl, а затем водой, составляет $8,0 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Какой станет величина ЭОП после обработки внутренней поверхности капилляра триметилхлорсиланом в условиях образования плотного монослоя?

Глава 9

ГЕТЕРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СОРБЕНТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

9.1. Классификация гетероповерхностных сорбентов

Модифицирование поверхности пористых материалов с целью придания им новых свойств привлекает внимание исследователей в связи с тем, что модифицированные материалы находят широкое применение в таких современных областях науки, техники и технологии, как хроматография, селективная сорбция, электрохимия, микроэлектроника, биотехнология, физико-химическая медицина.

Наибольшее распространение для модифицирования получили кремнеземы из-за наличия на их поверхности реакционноспособных групп, доступности кремнезёмов с разными размерами пор и разной удельной поверхностью, а также в связи с относительно хорошей изученностью этих носителей. Кремнеземы и их структура рассмотрены ранее в гл. 2. Гидроксильные группы на поверхности кремнезёма [1] или другого оксидного носителя (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 и др.) бывают свободными или связанными друг с другом водородными связями; на них могут быть адсорбированы молекулы воды или других соединений. Перед химическим модифицированием исходную поверхность надо освободить от адсорбированных загрязнений путем отмывки кислотой, прокаливанием на воздухе и гидроксилированием, то есть кипячением в деионизированной воде в течение многих часов. Перед самым модифицированием адсорбированную воду откачивают в вакууме в течение нескольких часов при температуре 150–180 °С.

Следует особо остановиться на некоторых характеристиках пористой структуры носителя (например, кремнезёма), что, как будет показано ниже, весьма существенно для получения гетероповерхностных сорбентов с заданными свойствами.

Известно, что частицы пористого силикагеля состоят из агломератов маленьких непористых микросфер [2]. Поры в частицах кремнезёма представляют собой пространство между этими агрегатами микросфер и самими микросферами, и, следовательно, структурно-геометрические характеристики кремнезёмного носителя (удельная поверхность, диаметр и объём пор) зависят от размеров и плотности упаковки микросфер или их агрегатов. Если диаметры пор одинаковы по всему объёму частицы, то распределение пор очень узкое, а если присутствуют поры разных диаметров, то кривая распределения может не иметь четкого максимума или иметь несколько максимумов. Это обстоятельство очень важно для ВЭЖХ.

Анализы смесей, содержащих резко различающиеся по молекулярным массам молекулы, например, лекарственные препараты и их метаболиты в биологических жидкостях, мономеры и относительно низкомолекулярные соединения в полимерах при контроле технологических процессов их получения и т. д. могут быть выполнены методом ВЭЖХ. При этом трудности, связанные с наличием в пробе крупных молекул (белков, промышленных полимеров), вынуждают исследователей удалять эти молекулы из пробы, иначе они адсорбируются на доступной им поверхности и быстро выводят колонку из строя. Все попытки «отмыть» колонку буферными

растворами с различной ионной силой и рН или органическими растворителями не приводят к успеху. В этом случае необходимо использовать специальные методики пробоподготовки для защиты колонки, которые предполагают либо предварительное осаждение и выделение этих молекул из пробы еще до ввода ее в хроматограф, либо их удаление непосредственно в хроматографической системе, например, с помощью предколонки. Можно предотвратить адсорбцию крупных молекул, солюбилизовав их ион-парными реагентами или поверхностно-активными веществами. Перечисленные методы трудоемки и зачастую приводят к снижению эффективности хроматографического разделения. Многостадийная пробоподготовка сильно увеличивает время анализа и нежелательна еще и из-за опасности внесения загрязнений в пробу и потери анализируемых компонентов пробы, что приводит к дополнительным погрешностям в их определении.

Для того, чтобы стал возможен прямой ввод в хроматографическую колонку сложных проб, содержащих резко различающиеся по молекулярным массам компоненты, внешняя поверхность сорбента должна быть инертна по отношению к крупным молекулам в пробе. Однако определение лекарственных препаратов, как правило, выполняется на гидрофобных сорбентах, на которых белковые молекулы необратимо сорбируются и денатурируются, забивая поверхность и пространство между частицами сорбента. Давление на входе в колонку растет, и ее дальнейшая эксплуатация становится практически невозможной. В то же время для белков инертна гидрофильная поверхность, покрытая, например, гидроксильными или аминогруппами. Поэтому нужно, чтобы сорбент, предназначенный для определения лекарственных препаратов при прямом вводе биологических жидкостей в хроматографическую колонку, имел на внешней поверхности гидрофильное покрытие, а внутри пор содержал покрытие из гидрофобных групп. При этом крупные молекулы не должны проникать в поры, т.е. диаметр пор должен быть меньше, чем гидродинамический диаметр крупных молекул. В этом случае будет действовать эксклюзионный эффект для крупных молекул, и они будут выходить из колонки практически без разделения за время, меньшее «мертвого» времени колонки; для молекул, проникающих в поры, будут действовать обычные механизмы адсорбционной, распределительной или ионообменной хроматографии.

Проведение все более сложных анализов с помощью ВЭЖХ, внедрение ВЭЖХ в научные исследования, контроль технологических процессов и клиническую практику потребовали создания набора модифицированных сорбентов, имеющих разные модифицирующие слои на внешней и внутренней поверхностях. При использовании таких сорбентов стал возможен прямой ввод в аналитическую хроматографическую колонку смесей, содержащих одновременно компоненты высокой и низкой молекулярной массы.

Данная глава посвящена проблеме получения и исследования гетероповерхностных сорбентов (ГС) для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Такие сорбенты в литературных источниках имеют различные названия: «обращенная фаза на внутренней поверхности» (internal surface reversed-phase, ISRP), «экранированная гидрофобная фаза» (shielded hydrophobic phase, SHP), «полупроницаемая поверхность» (semipermeable surface, SPS), материалы с двухсортной поверхностью, или «двухзонный материал» (dual zone material, DZM), гетерофункциональные сорбенты, «мультифазы», или «фазы смешанной функциональности» (mixed-functional phases, MFP) и «дифильные сорбенты» (diphilic sorbents, DS). По нашему мнению, понятие «гетероповерхностные сорбенты» включает в себя все вышеперечисленные разновидности, однако концепция гетерофункциональных сорбентов, в

которых на одной и той же поверхности находятся группы различной полярности, отличается от концепции остальных ГС, в которых имеются по крайней мере две различные по химической природе поверхности.

Что представляют собой гетероповерхностные сорбенты? Для простоты предположим, что внешней поверхностью пористого материала является видимая поверхность, а внутренней — поверхность пор. Обе поверхности могут быть химически модифицированы и, более того, могут отличаться друг от друга. В этом случае можно создать различные гетероповерхностные материалы, в частности, хроматографические сорбенты, у которых химическая природа внутренней и внешней поверхностей различна. Существуют различные методы получения таких сорбентов, описанные в обзорах [3–6].

Мы рассмотрим существующие методы получения гетероповерхностных сорбентов. В этих методах используются различные принципы получения гетероповерхностей, а именно: принцип удаления внешнего пептидного модифицирующего покрытия с помощью ферментов (метод Пинкертона) [7, 8] — геометрический принцип; принцип использования различий в скоростях реакций некоторых модификаторов с поверхностью кремнезема [10] или различий в скоростях диффузии реагентов внутрь пор — кинетико-диффузионный принцип. Кроме того, рассмотрим различные методы защиты пространства пор экраном из микрочастиц или слоем полимера [11, 12] (в этом случае также используется геометрический принцип). На рис. 9.1 представлен разрез частицы гетероповерхностного сорбента.



Рис. 9.1. Разрез частицы пористого кремнезема с двухсортными гетероповерхностями

Таким образом были получены сорбенты с гидрофильно-органогидрофильными модифицирующими слоями или, наоборот, гидрофобные сорбенты с модифицированной внешней и немодифицированной внутренней поверхностями, с проницаемым экраном из привитых к поверхности или сшитых между собой микрочастиц. Этот экран защищает внутренний гидрофильный или органогидрофильный модифицирующий слой или ионообменные группы ионообменного сорбента от контакта с большими молекулами пробы [13]. Можно также создать промежуточный сорбент с группами различной функциональности на внешней и внутренней поверхностях, которые можно изменять в желаемом направлении, модифицируя только внешние или только внутренние функциональные группы с помощью соответствующих химических реакций. Остановимся подробнее на методах получения гетероповерхностных сорбентов.

Первые работы по синтезу гетероповерхностных сорбентов, полученных модифицированием по отдельности внешней или внутренней поверхности частиц пористого сорбента, появились в 1985 г. [7, 8, 10]. В этих работах были использованы геометрический [7, 8] и кинетико-диффузионный [10] принципы формирования гетероповерхностей.

9.2. Сорбенты Пинкертона

В работах [7, 8] Т. Пинкертон и Ш. Хейджестам предложили и описали способ получения сорбента для ВЭЖХ, который содержал обращенную фазу только на внутренней поверхности частиц, а внешняя поверхность являлась гидрофильной и инертной к белкам (ISRP-сорбенты). Способ получения таких сорбентов очень изыскан. Первоначально всю поверхность частиц кремнезема (диаметр частиц 5 мкм, диаметр пор $d_p = 8$ нм) покрывали слоем глицерилпропильных [7, 14] или аминопропил-N-глицидольных привитых групп (≈ 300 мкмоль/г) [15], затем активировали карбонилдимидазолом [16] и модифицировали дипептидом, глицил-L-фенилаланином (Gly-L-Phe, GF), или трипептидом, глицил-L-фенилаланил-L-фенилаланином (Gly-L-Phe-L-Phe, GFF) [7, 14]. Таким образом все поверхности частиц внутри и снаружи оказывались гидрофобными, поскольку концевые фенилаланильные группы обладают гидрофобными свойствами. После этого внешнюю поверхность обрабатывали С-концевым ферментом карбоксипептидазой А [17], которая специфически воздействовала на свободные карбоксильные группы, особенно на входящие в состав ароматических аминокислот. Фенилаланильные группы удалялись количественно, но привитые группы глицина оставались, придавая внешней поверхности гидрофильный характер. Так как молекула карбоксипептидазы А имеет массу 35 000 дальтон и эффективный радиус вращения несколько больше 3 нм, то в поры диаметром менее 6 нм она проникнуть не может. Поэтому внутри пор оставалось нетронутое гидрофобное покрытие, а внешняя поверхность становилась гидрофильной. При использовании химотрипсина для расщепления амидной связи С-концевой аминокислоты с аминопропильным покрытием были также получены сорбенты с покрытиями внутри пор: N-трет-бутоксикарбонил-L-Phe, N-бензоил-L-Phe и фенилпропионовой кислотой [15]. Позднее Хагинака (Haginaka) с сотр. аналогичным путем, используя полимиксинацилазу, синтезировали сорбент с внутренней аминопропил-N-октильной поверхностью [18]. В обоих случаях свободные аминопропильные группы на внешней поверхности были модифицированы глицидолом для придания им большей совместимости с белками вводимых проб.

Подобный метод получения гетероповерхностного сорбента использован в работе [19]. В качестве исходного кремнезема брали силикагель КСК-2 со средним диаметром пор 12 нм, пептид глицил-L-лейцин и фермент папаин. Схема синтеза приведена на рис. 9.2.

Интересно отметить обнаруженную селективность сорбента GFF при разделении белков молекулярной массы порядка 20 000. При этом времена удерживания зависят от состава элюента (рН и концентрации фосфатного буферного раствора, количества органической добавки) [20], что свидетельствует о доступности внутренней поверхности пор для молекул такого размера.

Описанные сорбенты называют «сорбентами с обращенной фазой на внутренней поверхности» (internal surface reversed-phase — ISRP) или сорбентами Пинкертона (Pinkerton) по имени автора, впервые их описавшего. Им составлено несколько

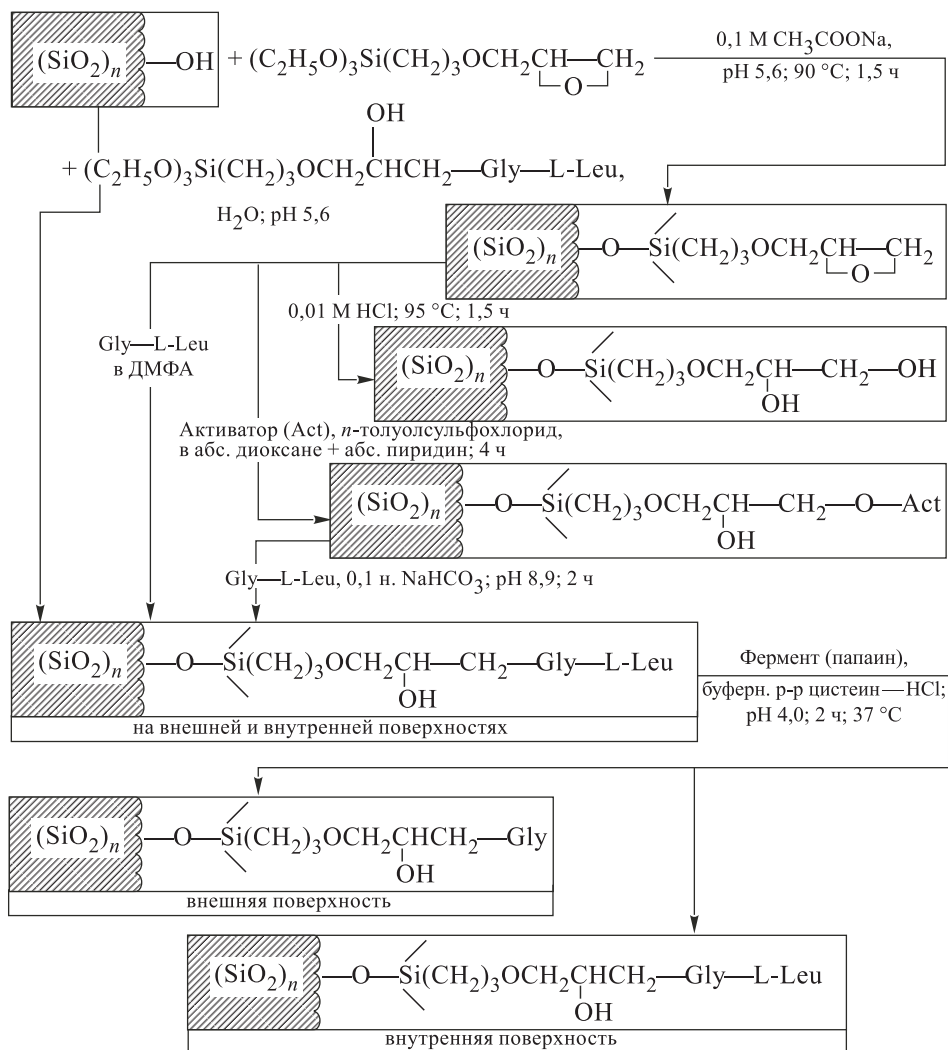


Рис. 9.2. Схема синтеза гетероповерхностного сорбента с использованием фермента (папаин) и пептида (глицил-L-лейцин)

обзоров [21–23] по синтезу и применению ISRP-сорбентов, где можно также найти ссылки по практическому применению колонок Пинкертон для анализа крови и мочи на содержание лекарственных препаратов, аминокислот, полипептидов и различных метаболитов на серийных колонках Pinkerton GFF-S5-80 («Regias Chemical»). Однако такие сорбенты все же адсорбируют часть белков необратимо, колонка постепенно засоряется, и давление в системе начинает превышать максимальный рабочий предел. Это, по-видимому, связано с наличием существенных дефектов на поверхности частиц и возможной неоднородностью модифицирующего покрытия, что приводит к денатурации белков пробы при прохождении через

колонку. Актуальность данной проблемы подтверждают специальные публикации [24, 25], посвященные методикам регулярного обслуживания ISRP-колонок для вымывания накапливающихся белков. По сообщениям авторов, колонка выдерживает между промывками несколько сот анализов, но при условии применения дополнительных процедур для предварительной очистки пробы. Обычно системы с колонками Пинкертона включают в большинстве случаев небольшую предколонку с такими же или более крупными частицами ISRP-сорбента.

Здесь следует отметить важность исходной структуры носителя. Если диаметр пор носителя примерно равен или меньше диаметра молекул фермента, то эти молекулы не могут проникать вглубь пор и удалять те фрагменты привитых групп, которые доступны им на внешней поверхности. Понятно, что при узком распределении пор по размерам лишь небольшая часть общей поверхности будет приходиться на внешнюю, доступную молекулам фермента поверхность. При уширении распределения пор в сторону больших диаметров на внешнюю поверхность будет приходиться все большая часть общей поверхности. Если принять частицу за сферу определенного диаметра d_p (нм), то для сферических частиц пористого кремнезема удельная площадь поверхности $S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) составит $S_{уд} = 6/d_p\rho$, где ρ — плотность вещества.

Таким образом, для сферических кремнеземных частиц диаметром 10 мкм и при кажущейся плотности $0,3 \text{ г}/\text{см}^3$ внешняя поверхность частиц равна $2 \text{ м}^2/\text{г}$ [26]. Обычно доля внешней поверхности не превышает 1–2 % для кремнеземных частиц с диаметром 5–10 мкм и с диаметром пор примерно 10 нм при узком распределении.

В работах [7, 8] для получения сорбента применяли силикагель с диаметром пор не более 8 нм. После модифицирования поры имели максимальный диаметр не более 5,2 нм, поэтому белки не проникали в поры и не удерживались на внешней поверхности частиц, за счет чего элюировались из колонки за время, меньшее, чем t_0 .

9.3. Двухзонные сорбенты

Данная концепция предусматривает создание «двухзонных материалов» (dual zone material [10, 27]), основанное на различиях в кинетике иммобилизации для двух модифицирующих реагентов. Вначале на мелкопористый силикагель (10 мкм, $d_p = 6$ нм) прививали небольшое количество гидрофильного реагента с «ультрабыстроуходящей» N-метилацетамидильной группой. Высокая скорость реакции опережала диффузию реагента внутрь пор, так что иммобилизация происходила в основном на внешней поверхности. Затем сорбент обрабатывали октадецилдиметилхлорсиланом, что создавало гидрофобную октадецилсилильную поверхность внутри пор. Таким образом носитель был полностью защищен от проникновения белка в поры по эксклюзионному механизму и от сорбции на внешней поверхности, благодаря ее гидрофильной природе. Несмотря на то, что этот подход был представлен более 15 лет назад, в литературе отсутствуют примеры его использования.

9.4. Сорбенты с полиэтиленгликольной защитой

Другой подход, предложенный Гишем с сотр. [28, 29], заключается в обработке обращенно-фазового (фенильного) сорбента (5 мкм, $d_p = 10$ нм) окисью полиэтилена с образованием на внешней поверхности полимерной сетки полиэтиленгликоля (ПЭГ), являющей собой своеобразный гидрофильный экран или «щит» («shield»).

Как и в предыдущем случае, внутренняя поверхность сорбента предохраняется по эксклюзионному механизму, а гидрофильная полимерная сетка предотвращает сорбцию белков на внешней поверхности. Такие колонки выпускаются серийно фирмой «Супелко» («Supelco»), США под названием Hisep SHP (Shielded Hydrophobic Phase columns). Нужно заметить, что полимерная сетка должна быть не особенно густой, иначе будут возникать затруднения при диффузии даже небольших молекул внутрь пор и при их выходе в межчастичное пространство. Это может привести к снижению эффективности разделения низкомолекулярных компонентов. Подробный обзор по применению таких колонок можно найти в работе [30].

9.5. Цвиттер-ионные динамически модифицированные обращенно-фазовые сорбенты

Динамически модифицированные обращенно-фазовые сорбенты, не будучи гетероповерхностными сорбентами по своей сути, в некоторых случаях помогают решать задачи, для которых разработаны гетероповерхностные сорбенты. Цвиттерионным динамически модифицированным сорбентом (ЦДМС) является гидрофобный сорбент, например октадецилсиликагель (ОДС), обработанный раствором амфотерного поверхностно-активного вещества. Поверхность матрицы получаемых таким образом ЦДМС покрыта слоем мицелл, состоящих из цвиттер-ионных молекул, удерживаемых на поверхности сорбента за счет гидрофобных взаимодействий.

Хроматографические свойства некоторых ЦДМС были изучены в работах Ху [31, 32]. В качестве мицеллообразователей были использованы прочно адсорбирующиеся поверхностно-активные вещества 3-((3-холамидопропил)диметиламмоний)-1-пропансульфонат (ХАПС) (рис. 9.3а) и 3-((3-холамидопропил)диметиламмоний)-2-гидрокси-1-пропансульфонат (ХАГПС) (рис. 9.3б).

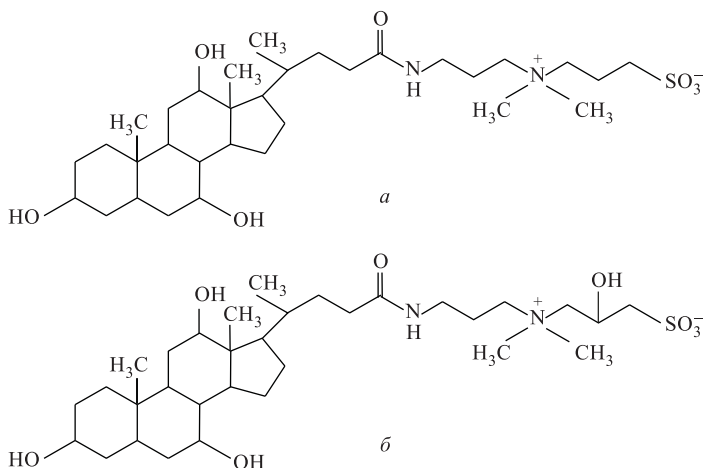


Рис. 9.3. а) Структура ХАПС; б) структура ХАГПС

В качестве матрицы использовали широко доступные обращенно-фазовые октадецилсилильные сорбенты (ОДС). Наличие противоположно заряженных групп в структуре ЦДМС обеспечивало ионообменные свойства и разделение анионов с

катионами щелочных и щелочноземельных металлов, аминокислот и, как выяснилось позднее, препятствовало сорбции белковых макромолекул. В своих работах Ху (Hu) с сотр. [31, 32] обращают внимание на возможность определения некоторых неорганических ионов (NO_2^- , NO_3^- , I^- , SCN^-) в слюне при прямом вводе. После отбора через целлюлозный фильтр пробу анализируют на микроколонке Develosil ODS-5 (15 см \times 0,35 мм), предварительно насыщенной раствором мицелл ХАПС в течение 20 мин., после чего, по утверждению авторов, колонка в течение полугода устойчива к сорбции белков пробы при элюировании 10 мМ фосфатным буферным раствором. Здесь следует заметить, что требования к устойчивости цвиттер-ионного покрытия весьма обоснованны, так как наличие каких-либо более сильных, чем дипольные и квадрупольные, взаимодействий ПАВ с адсорбированными молекулами повлекло бы за собой денатурацию и последующую прочную сорбцию белков пробы на сорбенте и, следовательно, засорение колонки.

Таким образом, описанный выше метод динамического модифицирования, демонстрируя принципиальную возможность анализа биологических жидкостей при прямом вводе пробы в аналитическую колонку (когда пробоподготовка подразумевает очистку от механических примесей), обладает рядом недостатков. Кроме того что колонка нуждается в регулярном насыщении, постепенное вымывание модифицирующего реагента ухудшает воспроизводимость результатов, причем степень вымывания зависит от целого ряда факторов (состава элюента, температурного режима, природы компонентов вводимой пробы). Наконец, невозможно селективно модифицировать только внешнюю поверхность сорбента, оставляя неизменной поверхность внутри пор, недоступную для белков по стерическим соображениям.

9.6. Сорбенты с «полупроницаемой» поверхностью

Упомянем еще об одном варианте создания ПЭГ-экрана. Авторы работ [5, 33] предложили использовать для создания колонок с «полупроницаемой поверхностью» (semipermeable surface columns) динамическое модифицирование обычных обращенно-фазовых (C_8 и C_{18}) крупнопористых (30 нм) сорбентов неионогенными поверхностно-активными веществами типа Твин (Tween) или Бридж (Brij) различных серий (варьируя значения $m = w + x + y + z$ (10–100) и n (12–18)) (рис. 9.4).

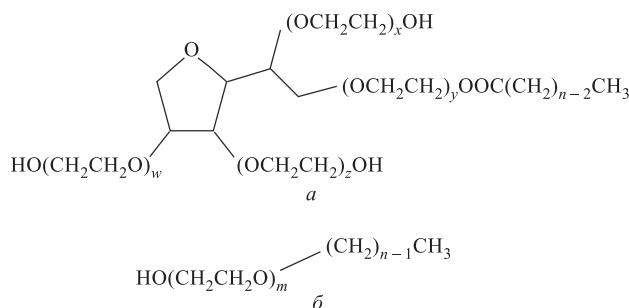


Рис. 9.4. Структура ПАВ Твин (а) и Бридж (б)

При этом предполагается ассоциация гидрофобных фрагментов ПАВ с алкильной поверхностью, причем защитный ПЭГ-слой образуется не только на внешней

поверхности, но создает эффективную защиту во всем объеме широких пор частицы. Вместе с тем, создаваемый экран довольно непрочен: после 44 ч промывки 50 мМ фосфатным буферным раствором ($\text{pH} = 6,5$) с добавкой пропанола (97:3) смывается около 55 % молекул ПАВ, и выход белков при анализе плазмы падает до 92 %. Как можно заметить, этот метод является гибридным между созданием ПЭГ-сеточного экрана и динамическим цвиттерийным ХАПС-модифицированием. При попытке ковалентной иммобилизации ПАВ на силикагеле образующееся смешанное алкил-ПАВ-покрытие при том же соотношении алкил / ПАВ не обеспечивало ожидаемого выхода белка, что, вероятно, связано с недостаточной однородностью алкильного покрытия неподвижной фазы.

9.7. Смешанные иммобилизованные фазы

Примерно в то же время была предложена концепция создания сорбентов «смешанной функциональности» (mixed-functional phase). Например, в работе [34] описан следующий метод синтеза. На микропористом (5,5 нм) силикагеле с 3-глицидоксипропильным покрытием с низкой плотностью прививки на оставшиеся силанольные группы прививали гидрофобные углеводородные группы (фенил-, бутил-, или октилтриметоксисилильные). Оксирановый цикл далее гидролизовали для образования диольных групп среди гидрофобного окружения покрытия. Полученные сорбенты были использованы для определения ряда лекарственных препаратов в сыворотке крови с прямым вводом пробы при элюировании 100 мМ фосфатным буферным раствором ($\text{pH} = 6,5$) с добавкой ацетонитрила (17:3). Но эти сорбенты нуждались в частой регенерации сильным элюентом для удаления накапливающегося сорбированного белка. Для улучшения свойств сорбент обрабатывали в водной подкисленной среде 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом с целью частичной полимеризации и создания гидрофильной наружной «сетки», что подтверждалось уменьшением эффективного диаметра пор до 3,9 нм. Эффективность колонки при этом уменьшалась до 12000 теор.тарелок / м, однако было показано, что характеристики колонки остаются удовлетворительными после 500 анализов. В последующей работе [35] подробнее рассматриваются возможности смешанной фенил / 2,3-дигидроксипропильной фазы на силикагеле с диаметром пор 9 нм для анализа сыворотки крови с прямым вводом пробы. Здесь уместно вспомнить о возможности применения силикагелей, модифицированных глицерильными группами на алкильной (C_3 , C_6 и C_{11}) «ножке». Авторы [36] использовали такие сорбенты для определения карбамазепина, фенобарбитала и фенитоина в сыворотке крови прямым вводом пробы и отметили, что выход белка достаточно высок в случае C_3 и C_6 , в то время как покрытие с большим содержанием углерода (C_{11}) уже задерживает значительную часть белка вводимой пробы.

9.8. Гетероповерхностные сорбенты с защитным экраном из микрочастиц

В работе [19] принцип получения пространственно разделенных между собой поверхностей разной функциональности на пористых носителях был осуществлен следующим способом. На внешней поверхности заранее однородно модифицированных кремнеземных частиц химически закрепляли плотный слой непористых микрочастиц неорганической или биологической природы, имеющих на поверхности

группы, взаимодействующие с функциональными группами, привитыми к поверхности носителя. Затем было возможно осуществлять химическое модифицирование отдельно функциональных групп на поверхности носителя и на поверхности внешних микрочастиц. Размеры микрочастиц намного меньше размеров кремнеземных частиц и сопоставимы с размерами пор в них. В результате на внешней и внутренней поверхностях получающихся частиц синтезируемого сорбента образуются два разных типа функциональных групп. Один — на внутренней поверхности, под экраном из закрепленных микрочастиц — состоит из оставшихся неизменными первоначальных функциональных групп, а второй — на внешней поверхности — состоит из органических соединений, закрепленных на поверхности микрочастиц. Дальнейшее модифицирование осуществляется поверхностной сборкой по внешним и внутренним функциональным группам до получения необходимых модифицирующих слоев на внешней и внутренней поверхностях. Такой метод синтеза позволяет получать совершенно различные внешние и внутренние модифицирующие слои и способен значительно расширить ассортимент возможных комбинаций этих слоев.

Микрочастицы подбираются таким образом, чтобы их размеры были примерно равны размерам глобул самых маленьких макромолекул и, вместе с тем, чтобы размер микрочастиц был несколько больше размеров пор исходного носителя. В этом случае микрочастицы блокируют все доступные макромолекулам пробы исходные функциональные группы на внешней поверхности носителя и оставляют эти группы без изменений на очень большой доле внутренней поверхности, в порах частиц носителя.

Размер микрочастиц подбирается следующим образом. Если молекулярная масса самых маленьких макромолекул равна M , то диаметр клубков d_s этих макромолекул в растворе составляет $d_s \approx (M/4)^{1/2}$ [37]; тогда диаметр микрочастиц $D_{\text{мр}}$ должен составлять $D_{\text{мр}} > d_s$. Диаметры отверстий d_h между закрепленными микрочастицами (если считать их сферами одного размера) будут находиться в пределах $D_{\text{мр}} > d_h > 0,155D_{\text{мр}}$, учитывая, что $d_h = [(1/\cos \alpha) - 1]D_{\text{мр}}$, где $\alpha = 90^\circ(1 - 2/n)$, n — число контактирующих между собой микрочастиц.

Если на следующей стадии обработать получившиеся частицы суспензией микрочастиц, диаметр которых примерно в 2 раза меньше диаметра первоначальных микрочастиц, то теоретически между микрочастицами не должно остаться отверстий диаметром d_h более $0,41D_{\text{мр}}$.

Далее следует превратить функциональные группы на внутренней поверхности полученных частиц в необходимый модифицирующий слой для разделения нужного класса соединений, молекулы которых способны проникать в поры через отверстия в экранирующем покрытии из микрочастиц. Функциональные группы, оставшиеся на микрочастицах и, следовательно, на внешней поверхности полученных частиц сорбента, нужно преобразовать в привитый слой, инертный к макромолекулам анализируемой пробы.

В качестве микрочастиц, предназначенных для иммобилизации на внешней поверхности исходных кремнеземных частиц, был выбран аэросил. Микрочастицы аэросила представляют собой непористые сферы, размеры которых могут находиться в пределах от 2,5 до 150 нм. Промышленность выпускает аэросил с удельной поверхностью от 50 до 1000 м²/г, и при таком разнообразии легко подобрать необходимый для данной цели образец.

Для химического модифицирования был использован аэросил марки А-300 (удельная поверхность 300 м²/г) с размерами частиц около 10 нм и силикагель Силасорб Si-600 (удельная поверхность 530 м²/г, $d_h = 4-8$ нм). Для создания

модифицирующих слоев на поверхности аэросила и исходного носителя использовали γ -аминопропилтриэтоксисилан (γ -АПТЭС) и γ -бромпропилтрихлорсилан (γ -БПТХС). После модифицирования кремнезема и аэросила проводили реакцию иммобилизации аминоаэросила на частицах бромпропилсиликагеля. Схематически этот процесс представлен на рис. 9.5.

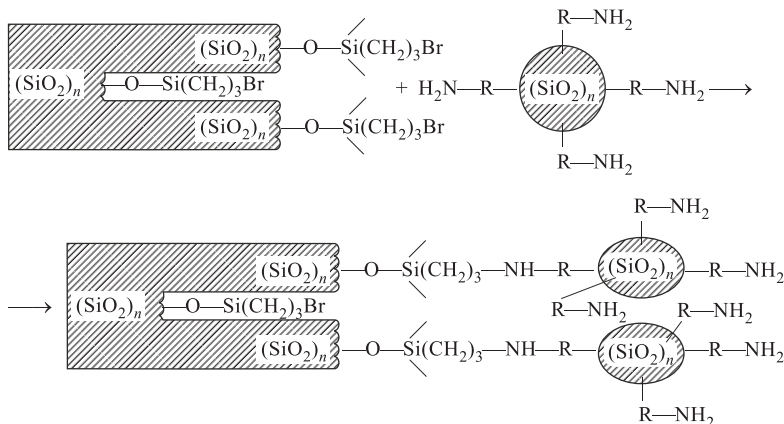


Рис. 9.5. Иммобилизация микрочастиц аминоаэросила на пористых частицах бромпропилсиликагеля

Средой для проведения реакции иммобилизации являлся 0,1 М раствор бикарбоната натрия. Для создания плотного монослоя аминоаэросила реакционную смесь обрабатывали ультразвуком. В отличие от механического перемешивания, под действием ультразвукового поля в жидкости (кавитации, акустических течений, звукового давления и др.) на поверхности кремнезема образуется очень тонкий диффузный граничный слой. Вследствие этого интенсифицируется массообмен, возрастает глубина проникновения суспензии микрочастиц аминоаэросила в поры бромпропилкремнезема (так называемый звукокапиллярный эффект), что позволяет блокировать все участки поверхности исходной кремнеземной частицы, доступные микрочастицам аэросила, а следовательно, и макромолекулам. Наконец, под действием звукокапиллярного эффекта и интенсивных микропотоков происходит разрушение агрегатов аэросила и их диспергирование до отдельных микрочастиц.

При иммобилизации аминоаэросила происходит образование химических связей между микрочастицами аминоаэросила и бромпропилсиликагеля с появлением вторичных аминогрупп. Их наличие доказывали методом УФ- и ЭПР-спектроскопии после обработки образцов тетрацианохинодиметаном (ТЦХДМ).

Характерно, что заметное образование вторичных аминогрупп происходит только при воздействии ультразвука на реакционную смесь, содержащую аминоаэросил и бромпропилкремнезем.

Таким образом были подготовлены частицы, содержащие на внешней поверхности один тип реакционноспособных групп, а на внутренней, в порах частиц — другой. В дальнейшем можно придать конструируемому сорбенту самые разнообразные свойства. Такой же промежуточный сорбент, но с обратным размещением реакционноспособных групп, был получен следующим способом. 1) Обработка Силасорба Si-600 реагентом γ -АПТЭС (в абсолютном толуоле при 90 °С, 1,5 ч); 2) мо-

дифицирование аэросила А-380 ($D_{\text{мр}} \approx 8$ нм) реагентом γ -БПТХС (периодический ультразвук, абсолютный толуол, 100 °С, 13 ч); 3) полученный бромпропилаэросил закрепляли на поверхности аминосиликагеля, используя реакцию алкилирования по аминогруппам (периодический УЗ, ацетонитрил, 90 °С, 5 ч).

Для получения сорбентов, предназначенных для разделения низкомолекулярных компонентов в смесях с синтетическими полимерами, был использован другой способ. 1) Сначала поверхность частиц силикагеля обрабатывали глицидоксипропилтриэтоксисилом (ГОПТЭС) (0,1 М NaOAc, pH = 5,5, 90 °С, 1,5 ч); 2) затем проводили гидролиз эпокси групп, закрепленных на поверхности силикагеля (0,01 М HCl, 90 °С, 1,5 ч); 3) активировали диольные группы тозилхлоридом (пиридин в ацетоне, 0 °С, 16 ч); 4) по доступным тозилатным группам, то есть только по внешней поверхности, прививали аминаэросил (периодический УЗ, пиридин, комнатная температура, 20 ч).

Полученные в результате проведенных реакций активные группы на внешней и внутренней поверхностях можно превратить в необходимые для конкретной задачи модифицирующие слои. Так, при реакции Br-групп с алкиламинами, содержащими в алкильной цепи от 6 до 12 атомов углерода, алкильные модифицирующие покрытия получаются только на внутренней поверхности, в порах, так как алкиламины не реагируют с аминогруппами на внешней поверхности. Поэтому после отмывки непрореагировавших алкиламинов аминогруппы на внешней поверхности можно использовать для модифицирования этой поверхности в желаемом направлении.

Для получения внутреннего модифицирующего покрытия с нитрильными группами можно использовать цианистый калий. Если вместо цианистого калия использовать диэтиламин, то в порах получается аминированное модифицирующее покрытие (реакционная среда — этанол, 70 °С, 8 ч).

Следующей стадией модифицирования полученных частиц является изменение внешней поверхности с закрепленными на ней аминогруппами. В качестве реагента используют ГОПТЭС, который взаимодействует с первичными аминогруппами, но не взаимодействует с привитым слоем (с бромпропильными, алкильными и цианпропильными группами) на внутренней поверхности.

Для получения сорбента с аминогруппами внутри и диольными группами снаружи сначала проводили модифицирование внешней поверхности, а потом внутренней.

В противоположном варианте, когда внутри частиц закреплены аминопропильные группы, а снаружи — микрочастицы бромпропилаэросила, сорбент с аминогруппами на внутренней поверхности и с алкильными группами на внешней получали обработкой частиц *n*-гептиламином.

Сорбент с диольными группами на внутренней поверхности и с алкильными на внешней получали следующим образом: сначала по аминогруппам на поверхности аэросила, оставшимся свободными после реакции прививки аминаэросила на тозилированный силикагель, прививали хлорангидрид нонановой кислоты, а тозилные группы с поверхности пор снимали при обработке полученных частиц раствором бикарбоната натрия в воде (pH = 8,0).

При закреплении микрочастиц аминированного аэросила на поверхности частиц бромпропилкремнезема или бромпропилаэросила на аминопропилкремнеземе должны образоваться химические связи между модифицированными аэросилом и кремнеземом, то есть возникнуть вторичные аминогруппы. Их наличие доказывали методами УФ- и ЭПР-спектроскопии образцов после их обработки тетраци-

анохинодиметаном (ТЦХДМ) в хлороформе (рис. 9.6.). Это соединение образует



Рис. 9.6. Образование продукта замещения ТЦХДМ с первичной аминогруппой

с первичными аминогруппами продукты замещения, а со вторичными — интенсивно окрашенные ион-радикальные соли, которые имеют существенные различия в электронных спектрах диффузного отражения и дают характерные сигналы в спектрах ЭПР (рис. 9.7).

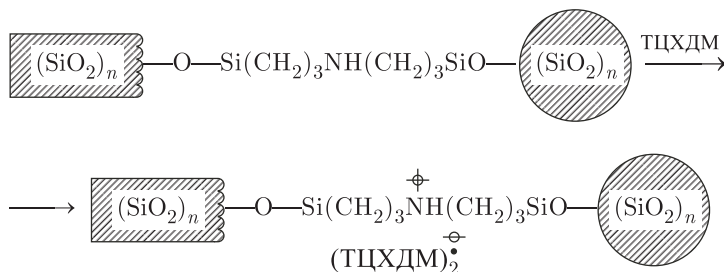


Рис. 9.7. Образование ион-радикальной соли ТЦХДМ с вторичной структурой

На рис. 9.8 приведены электронные спектры образцов, обработанных ТЦХДМ в хлороформе, из которых видно, что после иммобилизации аминоаэросила образуются вторичные аминогруппы, подтверждающие образование химических связей между микрочастицами аминоаэросила и частицами бромпропилкремнезема.

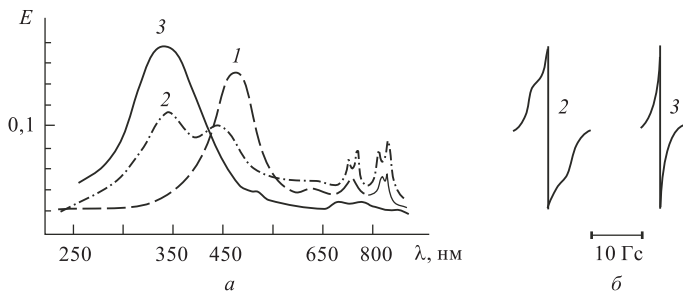


Рис. 9.8. (а) Электронные спектры: (1) — аминоаэросила; (2) — аминоаэросила, иммобилизованного на бромпропилкремнеземе; (3) — кремнезема с привитыми вторичными аминогруппами после реакции с гексиламином. Все — после обработки ТЦХДМ в хлороформе.

(б) ЭПР-спектры образцов

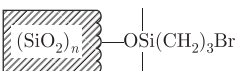
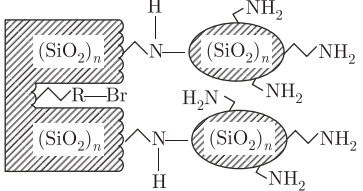
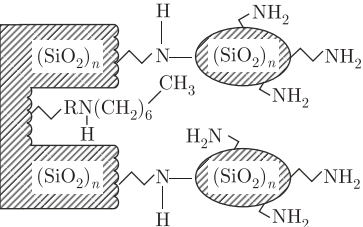
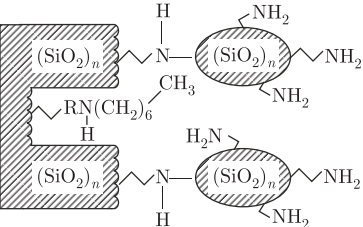
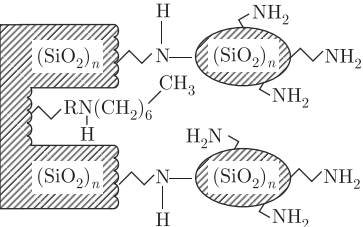
Как видно из рис. 9.8, после обработки гексиламином существенно увеличивает интенсивность полосы, характеризующей вторичные аминогруппы, но вместе с тем сохраняется полоса 430 нм, указывающая на имеющиеся в иммобилизованном аминоаэросиле первичные аминогруппы. В спектре сорбента, у которого отсутствует стадия обработки аминоаэросилом (3), полоса 430 нм не наблюдается.

Аналогичные результаты получены при иммобилизации бромпропилаэросила на поверхности аминокремнезема. Характеристические максимумы поглощения ион-радикальной соли ТЦХДМ со вторичными аминогруппами обнаружены в областях 360 и 625 нм, а максимум поглощения монозамещенного ТЦХДМ, образующегося в результате реакции с первичными аминогруппами, лежит в области 430 нм. В спектре ЭПР, наряду с уширенной частью (монозамещенный ТЦХДМ), где ширина полосы более 15 Гс, заметен обменный синглет с шириной около 2 Гс, соответствующий ион-радикальной соли ТЦХДМ со вторичными аминогруппами на внутренней поверхности сорбента после обработки гексиламином (см. рис. 9.6б).

Протекание процесса изменения внешней поверхности частиц с иммобилизованными микрочастицами аэросила после обработки γ -глицидоксипропил-триэтоксисилоаном (ГОПТЭС) контролировали по данным электронной спектроскопии образцов и по изменению адсорбционных свойств и структурно-геометрических характеристик сорбентов. Как видно из полученных данных, при синтезе дифильного сорбента (алкильное покрытие в порах и диольные группы на внешней поверхности аэросильного экрана) на первых стадиях модифицирования объем пор V_p и удельная поверхность $S_{уд}$ закономерно уменьшаются, что связано с появлением на поверхности сорбента привитого слоя и увеличением его толщины при сборке внешнего модифицирующего слоя. При обработке ГОПТЭС в водном буферном растворе сорбента с иммобилизованным аминоаэросилом изменения V_p и $S_{уд}$ очень значительны. Приняв во внимание данные по увеличению содержания углерода в сорбенте после последней стадии (табл. 9.1), можно сделать вывод

Таблица 9.1

Содержание углерода в процентах для сорбентов после их обработки γ -ГОПТЭС в различных условиях

Носитель	Поверхность	Условия обработки ГОПТЭС	% C
KCC-3		Необработанный	3,6
		Водный буферный раствор, pH 5,6	4,2
		Необработанный	3,6
		Водный буферный раствор, pH 5,6	7,5
Si-600		Абс. диметилформамид	5,2
		Необработанный	6,8
		Водный буферный раствор, pH 5,6	12,6
		Необработанный	6,4
		Водный буферный раствор, pH 5,6	11,2
		Необработанный	6,4

либо о появлении слоя большой толщины внутри пор, либо о значительном уменьшении устьев пор из-за образования полимерного слоя на иммобилизованном аминоаэросиле.

На рис. 9.9 приведены данные по распределению пор по размерам в процессе синтеза дифильного сорбента, отражающие изменения V_n и $S_{уд}$.

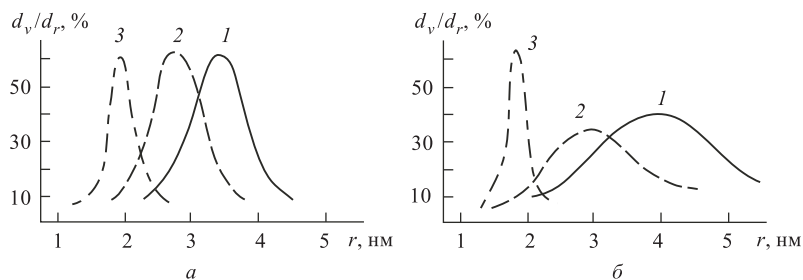


Рис. 9.9. Распределение пор по размерам на основе КСС-3(а) и Si-600(б). Сорбенты: (1) — с привитыми бромпропильными группами; (2) — с иммобилизованным аэросилом; (3) — гетероповерхностный сорбент после всех стадий обработки

При исследовании хроматографических свойств конечного сорбента установлено, что хроматографические колонки, заполненные этим сорбентом, сохраняют высокую эффективность и селективность разделения. Отсюда следует, что внутренний привитый слой доступен молекулам небольшой молекулярной массы и сохраняет свои свойства после последней стадии модифицирования. Таким образом, можно сделать вывод, что гидрофильный слой из привитого и гидролизованного ГОПТЭС образуется на поверхности иммобилизованного аминоаэросила, и происходит связанное с этим уменьшение устьев пор.

В табл. 9.2 приведены данные элементного анализа и титрования аминогрупп на Силасорбе Si-600 по мере иммобилизации на его поверхности различных групп методом поверхностной сборки.

Таблица 9.2

Поверхностная концентрация алкилбромидов на кремнеземе с аминпропильными группами и продуктов его дальнейшей обработки алкилбромидами

Образец	% C	Концентрация пропильных групп на 1 нм ²	Концентрация гептильных групп на 1 нм ²
Si-600 + аминпропильные группы	4,19	1,37	—
Si-600 + аминпропильные группы + бромпропилаэросил	4,30	1,43	—
Si-600 + аминпропильные группы + бромпропилаэросил + <i>n</i> -гептиламин	4,60	1,43	0,05

Процентное содержание углерода после последовательного модифицирования кремнезема увеличивается, что свидетельствует о прививке новых групп на поверхность носителя.

Привитые на поверхность кремнезема аминогруппы титровали раствором 0,01 М соляной кислоты в растворе хлорида натрия, используя способность аминогрупп присоединять один протон. Вывод о количестве аминогрупп, привитых к кремнезему, сделан из расчета, что на каждую аминогруппу приходится одна молекула кислоты.

На основании проведенных исследований можно заключить, что микрочастицы модифицированного аэросила химически связываются с поверхностью модифицированных частиц кремнезема. Это позволяет получить частицы с различными функциональными группами на внешней и внутренней поверхностях и в дальнейшем видоизменять внутренние и внешние модифицирующие слои в желаемом направлении.

Методом эксклюзионной хроматографии с использованием полистирольных стандартов различной молекулярной массы (от 510 до 3 300 000 дальтон) определен предел эксклюзии на колонках с синтезированными гетероповерхностными сорбентами. Из градуировочного графика зависимости логарифма молекулярной массы от времени удерживания (рис. 9.10) видно, что предел эксклюзии для обоих гетероповерхностных сорбентов (внешняя поверхность алкильная) близок и находится в области $10 \pm 0,5$ тысяч дальтон. Для сорбентов с диольной защитой внешней поверхности предел эксклюзии определяли по полиэтиленгликольным стандартам в элюенте вода–ацетонитрил (30:70). Предел эксклюзии находился в области 6–10 тысяч дальтон, но не исключено, что он зависит от исследуемого класса веществ и от состава элюента.

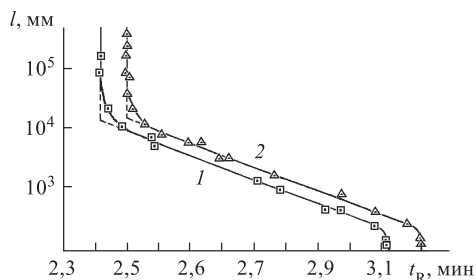


Рис. 9.10. Градуировочный график хроматографирования полистирольных стандартов на колонках с сорбентами, имеющими в порах: 1) аминное покрытие; 2) диольное покрытие

9.9. Сорбенты с иммобилизованными белками

Следующий круг сорбентов представляет собой силикагели, модифицированные различными глобулярными белками. Идея защиты сорбента белком состоит в предварительном заполнении наиболее активных сорбционных центров и участков на поверхности сорбента белковыми макромолекулами с их ковалентным закреплением и / или с последующей поперечной внутри- и межмолекулярной «сшивкой». При этом в зависимости от природы белка и от физико-химических свойств сорбента (диаметр пор, природа исходного модифицирующего покрытия и т. д.) иммобилизация происходит преимущественно или исключительно на внешней поверхности. Образующееся в результате внешнее плотное биополимерное покрытие препятствует сорбции белков вводимой пробы на наружной поверхности сорбента и мешает их проникновению в поры. Белки из таких колонок выходят по эксклюзионному механизму раньше «мертвого» времени, определенного для небольших молекул. Таким образом получается сорбент, намеренно «засоренный» белком. В результате,

как правило, в различной мере снижается эффективность и разрешение, однако это снижение предсказуемо и воспроизводимо, что в сочетании с постоянством давления в хроматографической системе делает эти сорбенты удобными в практическом применении (как и в случае экранирования полиэтиленгликолем).

9.9.1. Основные вопросы, связанные с иммобилизацией белков. При рассмотрении вопросов, связанных с иммобилизацией белков, в первую очередь необходимо отметить, что при иммобилизации белок частично денатурируется, то есть, по наиболее общему определению, изменяет в какой-то степени свои первоначальные (нативные) характеристики. Эти изменения происходят как под воздействием физико-химических условий синтеза (температура, состав и концентрация модифицирующего раствора), так и в результате ковалентной межмолекулярной сшивки. Поэтому условия синтеза гетероповерхностного сорбента, предназначенного для анализа биологических проб с прямым вводом, следует подбирать таким образом, чтобы, с одной стороны, не происходило значительных изменений нативной глобулярной структуры белка для создания максимально однородного внешнего покрытия частиц, а с другой — чтобы уже иммобилизованный белок был лишен детерминантных групп (активных центров) для устранения возможных биоспецифических взаимодействий с содержащимися в пробе белками. Хотя для иммобилизации используются преимущественно «инертные» белки (например, сывороточный альбумин), их инертность весьма относительна. Но, по крайней мере, такое допущение принимается по сравнению со специализированными белками. Примерно в половине работ, посвященных созданию селективных электродов и сорбентов при иммобилизации ферментов, последние иммобилизуются совместно с альбуминами или коллагеном, либо на их матрицы.

В то же время уже более тридцати лет известно, что «большинство найденных в природе белков при парентеральном введении в организмы другого вида действуют как антигены» [38, с. 430] и «результаты анализа продуктов гидролиза очищенных антител ... показывают, что по своему аминокислотному составу антитела очень близки (если не идентичны) нормальным сывороточным γ -глобулинам» [38, с. 438]. Измерение соотношения глобулин / альбумин проводится при рутинном анализе крови. Очевидно, что при недостаточном изменении свойств иммобилизованного белка не исключено его взаимодействие по типу антиген – антитело с γ -глобулинами плазмы крови, содержащимися в пробе. В случае анализа слюны в пробе неизбежно присутствуют ферменты, которые также могут сильно удерживаться и отрицательно воздействовать на привитые молекулы альбумина (разрушать их) в случае сохранения доступных участков с нативной структурой.

Каталитическая активность самого альбумина пока мало изучена, однако известно, что в его водном растворе в мягких условиях ($\text{pH} = 7$, при комнатной температуре) происходит метилирование полиядерных фенолов метилиодидом, в то время как в отсутствие белка реакции не наблюдается [39]. В работе [40] показана каталитическая роль альбумина при гидролизе *n*-нитрофенилацилатов, причем наибольший эффект достигается при длине ацильного радикала 8–12 атомов углерода. Реакция ингибируется в присутствии ПАВ типа Твин (Tween-20) и слабее — жирными кислотами (в ряду C_4 – C_{10}). В этих фактах нетрудно заметить сродство альбумина к жирным кислотам, о чем будет упоминаться в дальнейшем. Селективность альбумина к ионам переходных металлов подтверждается результатами работы [41], показывающими снижение токсического эффекта меди и ртути (но не кадмия) на изолированные клетки печени крыс в присутствии альбумина.

Из этого следует, что после равномерной адсорбции белковый слой необходимо обрабатывать сшивающим агентом не только для упрочнения и уплотнения защитного покрытия, но и для максимального изменения его нативной структуры так, чтобы внешняя поверхность представляла собой плотную гидрофильную полимерную сетку, по возможности полностью лишенную какой-либо ферментативной активности. Благодаря своему составу (в основном L-аминокислотному), иммобилизованные белки обладают некоторой энантиоселективностью, что может успешно использоваться для разделения оптических изомеров. В частности, в работе [42] и обзорах [43, 44] подробно обсуждаются возможности хирального разделения на неподвижных фазах, модифицированных гликопротеином, бычьим сывороточным альбумином, сывороточным альбумином человека, овомукоидами, трипсином и химотрипсином.

В этом плане интересно также замечание, сделанное авторами [45]: при разделении большого набора стереоизомеров лекарственных препаратов на колонках с овомукоидом при варьировании pH ($5 \div 7,5$) и состава (различные органические добавки) элюента (10 мМ фосфатного буферного раствора) было показано, что энантиоселективность такого сорбента существенно зависит от конформационных изменений в белковых молекулах в изучаемом диапазоне температуры $10 \div 35^\circ\text{C}$, причем селективность к хиральным изомерам кислотных веществ падает с ростом температуры, а для основных наблюдается прохождение через максимум. Этот эффект указывает на существенную зависимость pH от температуры, из чего авторы делают вывод о необходимости тщательного контроля за условиями разделения при использовании колонок с иммобилизованным белком. Здесь также уместно напомнить, что возможность конформационных изменений может быть в значительной степени подавлена плотной поперечной внутри- и межмолекулярной сшивкой белков после их иммобилизации на сорбентах.

Немного забегаая вперед заметим, что из аналогичных исследований влияния внешних факторов на энантиоселективность иммобилизованного на аминопропил-силикагеле БСА, авторы работы [46], изучавшие ранее разделение D,L-триптофана в диапазоне $0,5 \div 45^\circ\text{C}$ при элюировании 50 мМ фосфатным буферным раствором, рекомендуют оптимальное значение температуры $22,7 \pm 2,3^\circ\text{C}$ и указывают, что если при pH = 6,8 разделение практически отсутствует, то при pH = 7,4 данные энантиомеры разделяются почти полностью. В то же время при закреплении белков только на внешней поверхности (при рассмотрении гетероповерхностных сорбентов), их вклад в разделение низкомолекулярных веществ должен быть крайне мал.

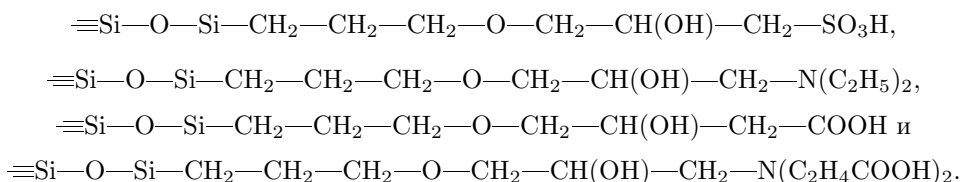
Поэтому в работах, посвященных получению энантиоселективных сорбентов [39, 40, 42–90] с помощью белков, закрепленных на поверхности носителя, должны использоваться достаточно широкопористые кремнеземы или другие пористые носители, чтобы белок занимал по возможности всю поверхность, в том числе и внутри пор. Однако в этом случае теряется смысл создания гетероповерхностных сорбентов для отделения больших молекул от меньших и разделения последних, в то время, как не проникающие в поры большие молекулы должны выходить из колонки первыми. Основное внимание в этих работах уделено разделению стереоизомеров на иммобилизованных белках или фрагментах белков, а поверхность под слоем белка, доступная только небольшим молекулам (при условии создания плотного покрытия из белков или их фрагментов), не участвует в хроматографическом разделении.

Внешняя поверхность сорбента может быть защищена любыми подходящими микрочастицами, в том числе и глобулами белков. В работах [11, 12] для этой цели использован альбумин, глобулы которого были закреплены на поверхности

заранее модифицированных силикагелей. Закрепление проводили следующим образом: на алкилированных кремнеземных частицах Силасорба С-18 («Лахема», Чехия) сорбировали глобулы человеческого или бычьего сывороточного альбумина (ЧСА или БСА) вблизи их изоэлектрической точки (гидродинамический радиус ≈ 4 нм). При воздействии ультразвука глобулы альбумина плотно адсорбировались на алкильных цепях по всей доступной поверхности, но не проникали в поры, сопоставимые по диаметру с ними или уже них. Сшивка глутаровым альдегидом позволяет зафиксировать глобулярную структуру белка и химически соединить глобулы между собой с образованием проницаемого для низкомолекулярных соединений экрана, предохраняющего алкильные группы сорбента от контакта с макромолекулами содержащихся в пробе белков. Непрореагировавшие альдегидные группы восстанавливали борогидридом натрия. В некоторых случаях по оставшимся альдегидным группам проводили прививку следующего слоя глобул альбумина, снова сшивали глутаровым альдегидом и только потом восстанавливали альдегидные группы. Таким образом, на поверхности частиц сорбента создавалась «рубашка» из сшитых между собой глобул.

Защита внешней поверхности от адсорбции белковых макромолекул была использована и в случае синтеза сорбентов на основе частиц, имеющих на внешней поверхности бромпропильные привитые группы. В последнем случае глобулы альбумина, имеющие концевые аминокислотные группы, при ультразвуковой обработке химически прививаются непосредственно к поверхности частиц.

В качестве матриц для синтеза гетероповерхностных ионообменных сорбентов [13, 20] использовали модифицированные силикагели с удельной поверхностью примерно $250 \text{ м}^2/\text{г}$ марок Диасорб-130-Сульфо (размер частиц 10 мкм), Диасорб-130-ДЕАЕ (5 мкм), Диасорб-130-Карбокси (5–6 мкм) и Диасорб-130-ИДК (6–7 мкм) (все силикагели предоставлены ЗАО «БиоХимМак СТ», Москва) с ковалентно закрепленными группами следующей структуры соответственно:



9.9.2. Иммобилизованные овомукоиды. Мукоиды, впервые обнаруженные в синовиальной суставной жидкости и стекловидном теле глаза, были выделены в отдельную группу по общему признаку: все они представляют собой ковалентно связанные белково-углеводные комплексы (по некоторым версиям термина — еще и не осаждающиеся из подкисленного раствора). Гликопротеид, выделенный из белка куриных яиц, называется овомукоидом. Он не коагулирует при нагревании и поэтому может быть сравнительно легко отделен от других белков. После удаления денатурированных яичного альбумина и яичного глобулина овомукоид осаждают из фильтрата этанолом. Овомукоид содержит около 20 % углеводов; его N-концевой аминокислотой является аланин, а C-концевой — фенилаланин. В состав углеводного компонента входят остатки N-ацетилглюкозамина, маннозы и галактозы в соотношении 7 : 3 : 1 [38, с. 296].

Идея использования силикагеля, модифицированного овомукоидом, для анализа биологических матриц с прямым вводом пробы принадлежит авторам работы [47]. Около десятка их более ранних работ описывают возможности применения

таких сорбентов для разделения энантиомеров различных лекарственных препаратов и некоторых природных физиологически активных веществ в модельных смесях либо в биологических жидкостях после специальной пробоподготовки (экстракция, предколонка и др.). В этих работах также обсуждено влияние pH, ионной силы элюента и количества органических добавок на селективность и удерживание энантиомеров [48], нюансы при варьировании условий синтеза (в том числе варианты применения различных сшивающих агентов и дополнительных модификаторов [49, 50]). Вместе с тем, уже в работе [41] сообщается о применении такого модифицированного силикагеля для определения лекарственных энантиомеров в сыворотке крови. Для приготовления сорбента использовали коммерческий аминопропилсиликагель (Ultron-NH₂, 5 мкм, 120 Å; Shinwa Chemical Industries, Kyoto, Japan), который после активации N,N-дисукцинимидилкарбонатом суспендировали в 20 мМ фосфатном буферном растворе (pH = 6,6), к которому добавляли раствор овомукоида. После перемешивания в течение 20 ч при 30 °C смесь фильтровали, сорбент промывали водой и метанолом, затем высушивали над P₂O₅ и под вакуумом при 40 °C, после чего им заполняли колонку суспензионным способом (10 см × 4,6 мм). На полученной колонке анализировали сыворотку крови. При элюировании 50 мМ фосфатным буферным раствором с добавкой метанола (17:3) выход белков крови составлял > 93,8 % при значениях pH 3, 4, 6 и 7.

В следующей работе [51] обсуждаются зависимости хроматографических характеристик от длины аминоалкильной «ножки» и физических параметров исходных сорбентов. Так, выяснено, что энантиоселективность растет с увеличением диаметра пор, в то время как для разрешения установлена очевидная обратная зависимость. С изменением длины алкильной ножки хиральное разрешение падает в ряду аминопропил-, аминобутил-, N-(4-аминобутил)-3-аминопропил- и N-(6-аминогексил)-3-аминопропилсиликагель.

Есть и другие примеры синтеза и применения кремнезёмов, модифицированных овомукоидами. Так, авторы работы [52] после активации аминогрупп N,N-дисукцинимидилкарбонатом прививали овомукоид на сорбент Unisil Q NH₂. Показана хорошая энантиоселективность для разделения изомеров дибензоил-лизина, хлорфенирамина и хлорпреналина при элюировании калий-фосфатным буферным раствором в диапазоне pH = 5,5 ÷ 6,1. В работе [53] тех же авторов сообщается о сравнении параметров разделения ранее описанного сорбента с аналогичным на основе другого коммерческого аминопропилсиликагеля LiChrosorb-NH₂. Авторы отмечают, что у второго сорбента во всех случаях удерживание выше. Для общего снижения времен удерживания кислых препаратов в элюент вводили добавки октисульфата натрия, и для основных — гидросульфат тетраметиламмония (по 5 мМ). Что касается использования таких сорбентов для анализа биологических матриц при прямом вводе пробы, то, кроме уже упомянутого примера [44], в литературе есть еще работа [54], в которой авторы использовали автоматизированную систему с переключением потоков, состоящую из колонки с иммобилизованным авидином и двух колонок с овомукоидом для определения лекарств в плазме крови.

9.9.3. Свойства бычьего сывороточного альбумина и некоторые примеры иммобилизации. Для разделения хиральных изомеров и для аффинной хроматографии были иммобилизованы еще некоторые узкоспецифичные белки, однако примеры использования этих неподвижных фаз для анализа биологических жидко-

стей при прямом вводе пробы в литературе отсутствуют. В то же время довольно часто для защиты сорбентов используются альбумины, на рассмотрении основных свойств которых как типичных для белков следует остановиться подробнее.

По классификации белков, основанной на их растворимости, принятой в 1907–1908 гг. (и используемой до сих пор), альбуминами называются белки, растворимые в воде и солевых растворах. При этом строгих границ между классами не существует. Например, четкое разграничение между альбуминами и глобулинами невозможно, если исходить только из их растворимости в воде и солевых растворах, т. к. существуют глобулины, легко растворимые в воде (псевдоглобулины) и нерастворимые в воде, свободной от солей (эуглобулины). Как альбумины, так и глобулины не имеют особенностей в смысле содержания отдельных аминокислот, как, например, у основных протаминов, богатых аргинином, или у структурных белков склеропотеинов (составляющих шерсть, кожу и т. д.), имеющих повышенное содержание глицина, аланина и пролина. Однако у этих белков физиологические функции существенно различаются.

Альбумин по классификации, основанной на функциональных различиях, относится к транспортным белкам. Он ответствен за перенос билирубина и жирных кислот [91, т. I, с. 43], поэтому должен хорошо адсорбироваться на привитых группах, проявляющих заметные дисперсионные взаимодействия, например, на алкильных или ароматических. При рассмотрении физико-химических свойств альбумина в качестве одного из главных параметров состояния используется размер и форма молекулы. В качестве альтернативных, но значительно менее универсальных параметров, могут использоваться результаты иммунологических тестов и некоторые другие, также связанные с конформационными изменениями пептидной цепи.

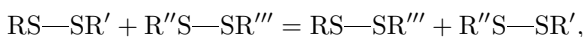
По сравнению с другими белками сывороточные альбумины изучены довольно хорошо. По своему строению молекула нативного белка близка к эллипсоиду вращения и может быть охарактеризована как молекулярный кристалл со строгой конформационной структурой полипептидной спирали — цепи, свернутой определенным образом и поддерживаемой внутримолекулярными дисульфидными цистиновыми мостиками, ионными и водородными связями между содержащимися в молекуле ионогенными группами, а также гидрофобными взаимодействиями между углеводородными фрагментами аминокислот. Следует отметить, что в структуре кристаллического белка существенную роль играют молекулы воды. Известно, например, что даже после тщательной низкотемпературной сушки вода составляет около трети массы кристаллического белка. В то же время факт отсутствия молекул воды внутри молекул глобулярных белков был доказан методом дифракции рентгеновских лучей [38, с. 176]. Это косвенно подтверждается и экспериментами по измерению скорости водородно-дейтериевого обмена, из которых следует, что лишь часть атомов водорода в группах —ОН, —NH₂ и =NH обменивается практически мгновенно, в то время как на обмен остальных атомов требуется несколько часов. В связи с этим Ф. Гауровиц [38] и некоторые другие исследователи высказывают сомнения в пригодности этого метода для изучения конформации белков и вообще в существенной роли водородных связей, равно как и солевых мостиков, в поддержании нативной конфигурации цепи.

В качестве альтернативного может служить предположение о значительном вкладе гидрофобных внутримолекулярных взаимодействий. В большой серии экспериментов [92] изучалась солюбилизация белковыми растворами алифатических и ароматических углеводов. Методами измерения вязкости и удельного опти-

ческого вращения было показано, что при солюбилизации, в частности, бензола заметно возрастает устойчивость белков к денатурации при воздействии pH и температуры. Было также отмечено, что при солюбилизации небольших количеств углеводорода наблюдается снижение величин оптического вращения у ряда белков, что связывается с улучшением симметричности глобул. Исходя из предположения о существовании гидрофобных полостей внутри глобул, по данным величин максимальной солюбилизации углеводородов гомологического ряда было измерено количество и объемы этих полостей для ряда белков. Однако согласно полученным впоследствии уточненным данным, при солюбилизации значительных количеств углеводорода происходит «слипание» макромолекул в надмолекулярные ассоциаты, и, по-видимому, гидрофобные емкости образуются как раз в межмолекулярном пространстве.

Предположению о существенном вкладе гидрофобных взаимодействий в поддержание нативной структуры противоречит факт чрезвычайной устойчивости альбуминов к действию органических растворителей: после осаждения сывороточных белков трихлоруксусной кислотой, экстракции этанолом или ацетоном и последующего диализа против воды удается выделить сывороточный альбумин с сохранением нативной структуры, что доказано химическими, иммунологическими и биохимическими методами анализа [38, с. 215].

Вероятно, основную роль в поддержании нативной конформации белковой макромолекулы играют дисульфидные связи между цистеиновыми остатками в полипептидной цепи. Так, например, молекула сывороточного альбумина содержит 17 S—S-связей и 0,5–0,7 SH-групп. Эта дробная величина связана, вероятно, с существованием в растворе белка димеров с образованием S—S-связи. С разрушением сульфидных мостиков связывают процесс необратимой денатурации белка: при сдвиге pH ниже критического значения (сульфогидрильные SH-группы стабильны только в кислых средах), при воздействии восстановителей, при длительном действии денатурирующих агентов или при сочетании этих факторов происходит необратимая денатурация вследствие обмена дисульфидными связями между цистеиновыми остатками одной молекулы по схеме



что приводит к образованию и фиксации иной конформационной структуры (например, при химической завивке волос).

Молекулу сывороточного альбумина удобнее всего аппроксимировать как эллипсоид вращения и для выражения формы и размеров использовать величины осей (далее a и b) и их соотношения a/b . Значения этих величин существенно различаются в зависимости от методов измерения и расчета и коррелируют для одинаковых условий измерения (температура, pH, концентрация и ионная сила раствора). Приняв эллипсоид вращения в качестве модели молекулы бычьего сывороточного альбумина, по данным, приведенным в [93, с. 71–73], было установлено, что в изoeлектрической точке при нулевой ионной силе молекула характеризуется отношением осей a/b , равным 3, а при ионной силе 0,05 молекула становится сферой. При любой ионной силе молекула удлиняется, если pH смещается от изoeлектрической точки. Например в 0,15 М NaCl при значениях pH = 3,45; 3,95; 6,30 и 7,40 соотношение осей a/b составляет соответственно 5,8; 3,3; 2,6 и 3,3 (рис. 9.11).

Это изменение конфигурации бычьего сывороточного альбумина в кислом растворе является очень быстрой реакцией с полупериодом менее 1 сек.

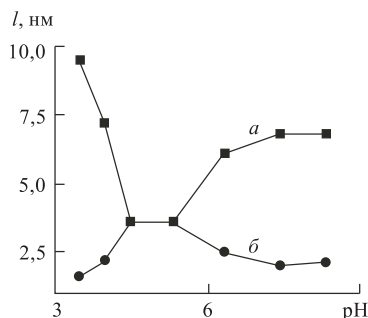


Рис. 9.11. Влияние pH на размеры конфигурации молекул бычьего сывороточного альбумина в 0,15 М NaCl. *a* и *b* — оси эквивалентного эллипсоида вращения [52]. Данные получены методом измерения поступательной диффузии и характеристической вязкости

Важно отметить, что при измерениях параметров белковой молекулы различными способами, основанными на измерениях поступательной диффузии, характеристической вязкости, двойного лучепреломления в потоке и электрическом поле, электрофоретической подвижности, светорассеяния, осмотического давления, рентгеноструктурного анализа влажных и сухих кристаллов и др., значения молекулярных масс не дают такого существенного расхождения (для бычьего сывороточного альбумина: $66\,000 \div 83\,000$), как получаемые значения для отношения осей ($a/b = 1 \div 4$ в нейтральных растворах и в кристаллах). Столь большие расхождения неудивительны, поскольку вычисления основаны на предположении, что молекулы белка являются эллипсоидами вращения. Наиболее надежно соотношения осей характеризуют величины, найденные для очень крупных белковых молекул методами электронной микроскопии непосредственно.

Определение истинной формы молекул весьма сложно, и при поиске простых моделей следует учитывать их приближенность. Например, из данных по седиментации следует, что эффективный радиус эквивалентной сферы увеличивается с 3,5 до 5,5 нм при изменении pH от 4,23 до 2,29. Одновременно суммарный заряд молекулы альбумина увеличивается с 12 до 74. Очевидно, что эффективный радиус заряженной макромолекулы при седиментации существенно превышает ее геометрический размер из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных частиц. Отталкивание одноименно заряженных фрагментов в одной макромолекуле, безусловно, должно приводить к некоторому ее «набуханию». Все это в различной степени относится и к размерам, установленным иными методами, так что под размерами белковой макромолекулы всегда подразумевается некое поле, эффективное для данного метода измерения.

По этим соображениям становится понятной важность точного определения изоэлектрической точки белка, однако, поскольку связывание различного рода ионов (особенно многовалентных и органических) значительно изменяет положение изоэлектрической точки белка, она не является постоянной величиной. Для обозначения pH чистого белка в свободной от солей воде употребляется термин изоионная точка (pI). Прямое определение этой константы трудно, а часто и невозможно, осуществить, так как многие белки в отсутствие солей нерастворимы; кроме того, проводимость обессоленных растворов крайне низка. Обычно изоионную точку определяют косвенно — путем измерения изоэлектрической точки при различных концентрациях нейтральных солей и экстраполяции к нулевой концентрации [38, с. 122]. К сожалению, в различных источниках наблюдается значительный разброс величин pI: для БСА, например, от 4,7 [94, с. 318] до 5,3 [95, с. 55].

Важной характеристикой белка в аспекте его иммобилизации является структура поверхности, которая представляет собой довольно сложную мозаику полярных и неполярных областей. В то время, как у интегральных белков биологических мембран (например, у бактериального родопсина) гидрофобная область составляет 70–80 % поверхности и имеет форму кольца, что обеспечивает совмещение молекулы

белка со всех сторон с неполярным окружением бимолекулярного липидного слоя, у глобулярных белков гидрофобные и гидрофильные участки представлены примерно поровну, и их распределение имеет более сложный характер. Значения коэффициентов молекулярной шероховатости белков зависят от метода расчета и лежат в пределах 1,7–3,0 [91, с. 25]. Очевидно, что распределение полярных и неполярных участков и топография молекулярной поверхности белков должны существенно влиять на их сорбцию на поверхности чистого и модифицированного силикагеля.

Наконец, следует рассмотреть возможность и существующие методы иммобилизации альбумина на различных поверхностях. Универсальным методом является, безусловно, прививка молекул на заранее активированную поверхность. Так, например, в [96] приводится методика, согласно которой после активации глутаровым альдегидом гидратированных полиакриламидных шариков их прибавляют к присоединяемому белку ($\approx 1\text{--}5$ мг белка в 1 мл раствора на 1 мл шариков) в 10 мМ фосфатном буферном растворе ($\text{pH} = 7,4$), содержащем 150 мМ NaCl, и перемешивают при комнатной (или при необходимости 4°C) температуре в течение ночи. Сходным образом, используя глутаровый альдегид в присутствии NaBH_3CN для иммобилизации альбумина, активировали γ -аминопропилсиликагель. На полученном сорбенте разделяли растворимые фенолы [97]. Ранее, при рассмотрении иммобилизации овомукоидов, была показана возможность предварительной активации аминопропилсиликагеля N,N-дисукцинимидилкарбонатом.

Здесь важно заметить, что прочность таких покрытий, равно как и сохранение во времени конформации глобул, можно повысить дополнительной внутри- и межмолекулярной сшивкой. Как упоминалось, это довольно распространенный прием. Благодаря своей бифункциональности и высокой реакционной способности, одним из универсальных и наиболее распространенных реагентов для этой цели является глутаровый альдегид, традиционно применяющийся в белковой химии (например, как фиксирующее вещество в электронной микроскопии [53]). Более подробно свойства глутарового альдегида рассмотрены ниже.

Глутаровый альдегид позволяет эффективно осуществлять внутри- и межмолекулярную сшивку белковых макромолекул, образуя шиффовы основания со свободными аминогруппами основных аминокислот, входящих в состав белка (таких как аргинин, лизин или гистидин). Коммерческий глутаровый альдегид (25 %-й водный раствор) содержит лишь около 3 % мономера (I) и продукты обратимой полимеризации, как показано на рис. 9.12. Шиффовы основания, образуемые в кислой среде (II и III) при $\text{pH} = 3$, неустойчивы к кислотному гидролизу, а в

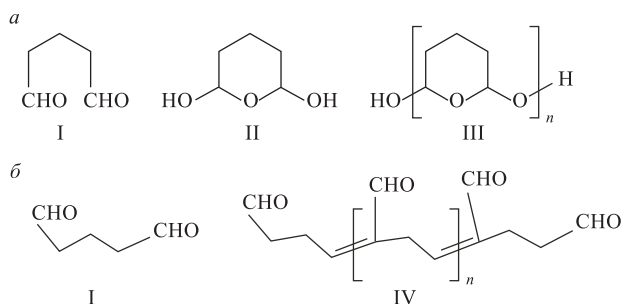


Рис. 9.12. Продукты обратимой полимеризации глутарового альдегида (I) в водном растворе в кислой (а) и щелочной (б) среде

нейтральных и слабощелочных средах (когда реагент обычно используется для модифицирования белков) образуется полимер IV, где n растет с увеличением pH до образования осадка. При $\text{pH} \approx 7$ полимер IV образует устойчивые к кислотному гидролизу шиффовы основания с участием сопряженных внутренних альдегидных групп (связи, образованные концевыми группами, неустойчивы).

Следует учитывать, что из-за вариабельности n число сшивок определить трудно, однако можно надеяться, что при достаточной длительности реакции число затронутых свободных аминогрупп будет приближаться к максимально возможному (для БСА — около 70 на молекулу). Причем для эффективной сшивки концентрацию глутарового альдегида необходимо подбирать таким образом, чтобы количество функциональных (альдегидных) групп реагента не превышало количества реакционноспособных функциональных (аминогрупп) в закрепляемом белке. По причине невозможности точного определения n и неизвестной доступности аминогрупп и расстояний между ними в белковой макромолекуле это соотношение нужно подбирать эмпирически.

Предполагая, что в процессе приготовления и хранения белкового раствора, а также при модифицировании им сорбента существует опасность заражения бактериями и разложения белка, что может привести к невоспроизводимости результатов, поставили следующий оценочный опыт. В свежеприготовленный отфильтрованный 5 %-й белковый раствор в 0,05 М фосфатном буферном растворе ($\text{pH} = 7$) был добавлен глутаровый альдегид из расчета 10 молекул (в пересчете на мономер) на одну макромолекулу белка, и после перемешивания в течение часа полученный и контрольный (без добавления альдегида) растворы были оставлены в открытом стакане на свету при температуре около 20°C . Через двое суток в контрольном растворе были отмечены явные признаки разложения: помутнение, появление пузырьков и характерного запаха, в то время как в растворе с глутаровым альдегидом эти признаки были едва заметны лишь на четвертые сутки.

По этим результатам можно видеть, что даже такая легкая сшивка делает белок значительно устойчивее, по крайней мере к действию ферментов. В то же время, такие количества модификатора практически не могут способствовать межмолекулярному взаимодействию и приводить к взаимному разрушению молекул. Во всех синтезах для консервации и упрочнения белковых глобул смешиванию с силикагелем предшествовало добавление к белковому раствору указанных микроколичеств глутарового альдегида и перемешивание в течение 1 ч [98, 99].

Закономерен вопрос о способе фиксации полученной сшивки. Во-первых, необходимо устранить непрореагировавшие альдегидные группы для предотвращения возможного химического взаимодействия покрытия частиц с компонентами пробы и друг с другом. Для этой цели можно использовать различные агенты, содержащие аминогруппы, или восстановители, например ТРИС, лизин, сульфат аммония, бисульфит или борогидрид натрия. Кинетика реакции и стабильность образующихся продуктов описаны в работе [100]. Во-вторых, некоторые образующиеся альдиминные связи неустойчивы в различных средах, поэтому также нуждаются в восстановлении. Таким образом, в качестве терминатора реакции используется борогидрид натрия. Восстановление непрореагировавших альдегидных групп и образовавшихся связей происходит быстро (20–30 мин. при 6°C) и количественно при соотношении $[\text{реагент}] / [\text{СНО-группы}] = 0,5$ моль/моль. Временное восстановление и, возможно, частичное перераспределение дисульфидных связей уже после сорбции и межмолекулярной сшивки глутаровым альдегидом не должно существенно нарушить глобулярную структуру белкового покрытия [11–13, 98, 99].

Актуальность дополнительной обработки для стабильной работы колонки становится очевидной из результатов исследований воспроизводимости хроматографического разделения при длительном использовании колонок в экстремальных для белка условиях. Так, например, в работе [55] указано, что при длительной (несколько недель) экспозиции колонок с сорбентами Serapen HEMA 1000-BSA и Serapen HEMA 1000-BIO-BSA при pH = 10 времена удерживания уменьшаются для монокарбоновых и аминокислот и увеличиваются для дикарбоновых, причем скорость этих изменений возрастает при введении в элюент пропанола или каприловой кислоты (до 3%) в качестве органических добавок. Очевидно, здесь имеет место частичная денатурация иммобилизованного белка, в результате которой изменяются некоторые стерические факторы, критически влияющие на механизм удерживания.

Авторы [56], напротив, рекомендуют для улучшения разрешения и энантиоселективности сорбентов с ковалентно иммобилизованным БСА при разделении N-бензоилпроизводных D,L-изомеров аланина и фенилаланина проводить предварительную обработку, заключающуюся в промывании колонок поочередно водой и неполярными растворителями (до 9 циклов) и завершающей промывкой 4 М раствором мочевины. В работе [57], сравнивая энантиоселективность при разделении бензоил- и дансилпроизводных аминокислот ряда сорбентов с ковалентно иммобилизованными на 4-аминопропилсиликагеле Vydac TP 101 (10 мкм) БСА, гликопротеином, овальбумином, миоглобином и лактодегидрогеназой с последующей поперечной сшивкой глутаровым альдегидом с коммерческими белоксодержащими сорбентами Resolvosil BSA и Enantiopac AGP, авторы также указывают на общее улучшение разделения после предварительной промывки органическими растворителями (такими, как метанол, ТГФ или ацетонитрил), отмечая, что лучшую селективность имеют коммерческие сорбенты. Здесь важно подчеркнуть, что при изготовлении всех сорбентов авторы применяли фиксирующую поперечную сшивку.

Перейдем к иммобилизации белков в более общем виде. Хорошо известно, что белки плазмы крови, по крайней мере млекопитающих, практически мгновенно адсорбируются из раствора на любой границе раздела фаз, в том числе на внесенной в их раствор инородной твердой поверхности. Это существенно затрудняет, например, имплантацию искусственных органов в медицинской практике. Как показывают результаты исследований [101], адсорбирующая активность полиуретана, применяемого в хирургии, в значительной степени зависит от параметров поверхности на молекулярном уровне, что требует очень тонкой регулировки соотношений при добавке сополимеров (мочевины) и других условий синтеза. Иначе уже при незначительном отклонении от этих условий полиуретановые матрицы становятся удобны для использования в качестве подложки для выращивания, например, бактериальных культур, т.е. имеют высокое сродство к белкам.

В. Н. Измайлова и П. А. Ребиндер [92, с. 70 и далее] изучали адсорбцию БСА на различных границах раздела и установили, что, если адсорбция на гидрофобных поверхностях удовлетворяет «критериальному фильтру» и хорошо описывается изотермой Лэнгмюра (что свидетельствует о преобладании взаимодействий белок – поверхность над межмолекулярными), то в случае с гидрофильной поверхностью последние уже вносят заметный вклад в процесс сорбции. Однако даже при адсорбции БСА на чистом силикагеле из 0,04 мМ натрий-фосфатного раствора при pH = 5,0 достигается значение адсорбции $4,8 \cdot 10^{-7}$ моль/м², что соответствует степени заполнения $\theta \gg 1$ (n (число монослоев) ≈ 10 –15, о способе расчета

n см. далее) при адсорбции только на внешней поверхности частиц. Очевидно, что снижению межмолекулярного отталкивания способствует проведение сорбции вблизи изоэлектрической точки. Как и в случае с любыми полиэлектролитами, эффективное поле макромолекулы можно уменьшить, экранируя заряженные группы противоионами в растворах солей. Однако приводимое авторами значение $\theta \ll 0,5$ должно относиться к широкопористому силикагелю со значительно большей доступностью внутренней поверхности для белков. К сожалению, авторы не приводят подробностей эксперимента, касающихся ионной силы растворов и параметров используемого для сорбции силикагеля. Измерения величин сорбции проводились спектрофотометрически по поглощению остающегося в растворе белка.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что достигнуть плотного белкового покрытия на силикагеле довольно легко. Тем более это должно относиться к поверхностям с развитой структурой на молекулярном и надмолекулярном уровнях, как в случае аморфного силикагеля, модифицированного полярными функциональными группами на углеводородной «ножке».

Более того, как видно из числовых характеристик, макромолекулы при адсорбции, по-видимому, претерпевают некоторые специфические изменения, обуславливающие дальнейшую сравнительно прочную многослойную сорбцию.

Таким образом, при создании на поверхности модифицированного силикагеля белкового покрытия контролируемой толщины требуется снижение адсорбционной активности альбумина, что может быть достигнуто повышением ионной силы раствора или снижением концентрации белка. В первом случае высокая концентрация противоионов улучшает экранирование полярных групп белка и на поверхности силикагеля, тем самым уменьшая прочность контактов белок–белок и белок–поверхность, поэтому для повышения прочности и однородности образующегося покрытия второй вариант, на наш взгляд, более предпочтителен.

Исходя из того, что в плазме крови содержится в общей сложности около 7 % белков, и, по многочисленным литературным данным, такая концентрация обеспечивает сверхплотное покрытие, в работе [99] использовали белковые растворы с концентрациями, не превышающими физиологические. Низкая концентрация белка к тому же понижает вероятность связывания макромолекул в объеме и присоединения надмолекулярных агрегатов к белковой поверхности сорбента в процессе фиксации белка, что может нарушать однородность покрытия.

Действительно, если применять для модифицирования белковые растворы в диапазоне 1–7 %, то удастся получить сорбенты с различным количеством иммобилизованного белка, что было подтверждено различными независимыми методами, включая хроматографические.

Для растворения белка в области концентраций, необходимых для синтеза, достаточно использовать чистую воду. Однако скорость растворения существенно увеличивается уже при небольших добавках неорганических солей. Поэтому сначала требуемое количество белка растворяли в небольшом количестве натрий-фосфатного буферного раствора, после чего раствор доводили до требуемого объема с концентрацией 3 мМ. При модифицировании плазмой крови никакие соли не добавляли.

Заманчива непосредственная сорбция белков на силикагеле (чистом или модифицированном) без предварительной активации в подходящих условиях с последующей обработкой бифункциональным сшивающим агентом для образования сплошной псевдополимерной обшивки, состоящей из скрепленных между собой белковых глобул. При этом, однако, следует учитывать, что, по данным В. Н. Из-

майловой и П. А. Ребиндера [92, с. 82–89], вблизи изоэлектрической точки (при $\text{pH} = 4,9 \div 5,0$) при низких концентрациях белка адсорбция из раствора на твердых поверхностях невысока, и время достижения максимальной адсорбции достигает нескольких часов.

Первые попытки достижения воспроизводимости анализов биологических жидкостей при прямом вводе пробы связаны именно с непосредственной белковой сорбцией на сорбенте. Так, еще в 1982 г. Х. Йошида с сотр. предложили вариант обработки колонок, заполненных обращенно-фазовым сорбентом C_{18} (20–30 мкм, $d_p = 12$ нм), путем пропускания раствора БСА или плазмы кролика в метаноле при $\text{pH} = 3$. После повторной промывки метанолом для удаления денатурированного неадсорбированного белка колонку использовали для анализа плазмы крови [102, 103]. Однако такая обработка колонок приводила к существенному снижению эффективности разделения, особенно при применении метода к мелкозернистым (5 мкм) сорбентам. Наряду с этим время жизни таких колонок было сравнительно коротким, что неудивительно, поскольку динамическое модифицирование белком проводили в неравновесных условиях, а денатурированный и химически незакрепленный белок удерживался только адсорбционными силами. Поэтому в более поздних разработках эти авторы использовали колонки, приготовленные таким образом лишь для предварительного концентрирования в системах с переключением колонок при анализе плазмы крови с прямым вводом [104, 105]. Дальнейшая работа этой группы [49] связана, в основном, с иммобилизацией авидина и овомукоидов на активированных ХМК и применением последних в сложных автоматизированных системах для анализа биологических жидкостей.

Таблица 9.3

Характеристики исследуемых сорбентов серии Сульфo

Сор- бент	Исполь- зуемый белок	Концен- трация белка, мг/мл	pH	Содержа- ние угле- рода C, %	ΔC	Число слоев бел- ка n	pI час- тиц
1*	–	–	–	2,2	0	0	1,3
2	БСА	5	4,5	2,4	0,2	2	2,3
3	БСА	20	4,5	3,8	1,6	16	3,5
4	БСА	50	4,5	5,0	2,8	29	4,5
5	Плазма крови человека	≈ 70	7,3	5,9	3,7	38	4,7

* Диасорб-130-Сульфo.

Для описания качества прививки альбумина на поверхности частиц и интерпретации данных элементного анализа (табл. 9.3) частица сорбента рассматривается как сплошная идеальная сфера радиусом R , площадью внешней поверхности

$$S = 4\pi R^2$$

и массой

$$M = V\rho = \frac{4}{3}\pi R^3\rho,$$

на поверхности которой закрепляются глобулы альбумина радиусом $r = 3,5$ нм. Таким образом, площадь, занимаемая одной глобулой при плотнейшей упаковке, равна

$$s = r^2 2\sqrt{3}.$$

Тогда число глобул, размещающихся на частице сорбента мономолекулярным слоем, составляет

$$N = \frac{S}{s} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{R}{r}\right)^2,$$

с общей массой

$$m = \frac{NM_{\text{БСА}}}{N_A},$$

где N_A — число Авогадро.

Тогда увеличение содержания углерода за счет закрепления глобул белка при малых значениях ΔC составит величину

$$\Delta C = \frac{mnk}{M + mn},$$

где n — модельное число мономолекулярных слоев альбумина, а k — массовая доля углерода в белке ($k \approx 0,53$).

Отсюда можно найти n :

$$n = \frac{M\Delta C}{(k - \Delta C)m} = \frac{\Delta C}{(k - \Delta C)} \cdot \frac{2Rr^2\rho N_A}{\sqrt{3}M_{\text{БСА}}}.$$

Полагая молекулярную массу БСА $M = 67\,000$ и плотность частицы сорбента $\rho \approx 0,8$ г/см³, получаем

$$n \approx R \cdot 10^8 \frac{\Delta C}{k - \Delta C}$$

или, например, в случае частиц диаметром 10 мкм (Диасорб-130-Сульф),

$$n \approx 10^3 \frac{\Delta C}{k - \Delta C}.$$

Таким образом, по данным элементного анализа сорбенты могут быть охарактеризованы плотностью белкового покрытия, отражаемого условным модельным числом мономолекулярных слоев n . Для серии гетероповерхностных сорбентов Диабонд-130-Сульф (на основе Диасорб-130-Сульф) данные элементного анализа с рассчитанными значениями n приведены в табл. 9.3. Сорбенты серии обозначены условными номерами, которые будут использоваться далее.

Анализ данных по элементному составу свидетельствует о сложном механизме сорбции белковых макромолекул, но из-за практически линейного характера изотермы (по функции модельного числа слоев n закрепленного белка от концентрации белкового раствора, используемого при синтезе (см. рис. 9.13)) заметной зависимости n от pH в диапазоне 4,5 ÷ 7,5 обнаружено не было. При многослойной сорбции можно говорить о кооперативных межмолекулярных взаимодействиях белок–белок, сравнимых по силе с взаимодействиями белок–поверхность. Однако это довольно сомнительно, особенно с учетом того, что используемые при расчетах величины увеличения содержания углерода ΔC лежат в пределах погрешности

метода элементного анализа. К тому же такой вид графика вполне соответствовал бы линейной области изотермы лэнгмюровского типа, если предположить одинаковую доступность и равномерное заполнение внешней и внутренней (составляющей примерно 98–99 % от общей) поверхностей частиц сорбента. Поэтому нужен альтернативный способ оценки качества белковой прививки и, по возможности, определения ее геометрии.

Существующие альтернативные методы количественного определения иммобилизованного белка сводятся либо к иммунологическим, либо к косвенным спектрофотометрическим определениям поглощения оставшегося в растворе несорбированного [106] или сорбированного и затем смывого [107] подходящего специфического красителя. Однако, кроме высокой стоимости (особенно в первом случае) и необходимости отработки высокоточной (ввиду существенного влияния кинетических факторов) методики, эти способы имеют более существенный общий недостаток: их результаты не могут показать, распределен ли белок по всему объему частицы или сорбировался только на внешней поверхности, образовав плотное многослойное защитное покрытие. Также малоинформативно кислотно-основное титрование для измерения увеличения ионообменной емкости — изменение слишком мало для получения достоверных результатов, а распределение белка на сорбенте влияет лишь на скорость установления равновесия, воспроизводимое определение которой крайне затруднительно.

Таким образом, для установления зависимости количества закрепленного белка от условий синтеза и, главное, от пространственного распределения белка на частицах сорбента, необходим независимый метод. Поскольку объектом изучения является, в основном, внешняя поверхность, для ее описания можно использовать такую характеристику, как дзета-потенциал (ζ -потенциал), то есть заряд внешней поверхности частиц, при различных значениях pH [13, 98, 99]. Величина ζ -потенциала определяет электрофоретическую подвижность частиц λ в электрическом поле, рассчитываемую по формуле

$$\lambda = k \frac{\nu E \vartheta \zeta}{r \mu},$$

где ν — скорость движения частицы радиусом r с зарядом внешней поверхности ζ в жидкости с вязкостью μ при наложенной разности потенциалов E при пропускной способности потока ϑ (величина, учитывающая геометрию измерительной ячейки).

Константа k вычисляется эмпирически и отражает шероховатость поверхности частиц. Как видно из приведенной формулы, ряд параметров индивидуален для каждой системы.

Однако точное нахождение ζ -потенциала не требуется, так как по имеющимся данным невозможно восстановить сложную совокупность его определяющих взаимодействий. Более того, достаточно выяснить лишь характер влияния на ζ -потенциал количества иммобилизованного белка. Эту оценку можно осуществить косвенно по данным зависимости электрофоретической подвижности от pH, проводя измерения в одинаковых условиях. Иными словами, в одной и той же ячейке подвижность частиц одинакового размера (увеличение которого с нарастанием белковой оболочки в пределах одной серии сорбентов пренебрежимо мало) в буферном

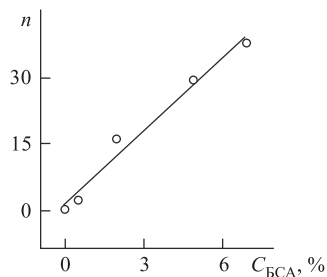


Рис. 9.13. Зависимость количества иммобилизованного белка от концентрации модифицирующего белкового раствора

растворе постоянной ионной силы должна определяться только зарядом внешней поверхности, а этот заряд определяется наличием диссоциирующих функциональных групп, расположенных на поверхности. Величину электрофоретической подвижности измеряли с помощью специальной установки для лазерного электрофореза, включающей собственно прибор, совмещенный с компьютером, который обеспечивает лазерно-оптические сигналы по программе, выполняющей Фурье-преобразование.

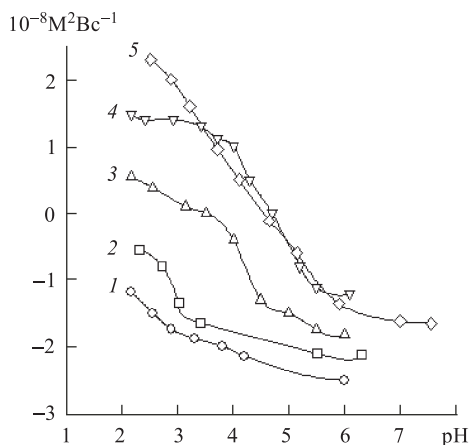


Рис. 9.14. Зависимость электрофоретической подвижности частиц сорбентов серии Сульффо от pH 20 мМ калий-фосфатного буферного раствора

ний pH (при которых подвижность частиц нулевая) к изоионной точке альбумина ($pI_{\text{BCA}} = 4,7$).

Из приведенных зависимостей видно, что кривые изменения электрофоретической подвижности с изменением pH напоминают кривые кислотно-основного титрования для определения константы диссоциации ионогенного соединения, с той существенной разницей, что благодаря специфичности метода позволяют селективно определять «константу диссоциации» только для поверхности. Сорбенты 4 и 5 с высоким содержанием белка ($n \geq 30$) имеют значения изоэлектрической точки, практически совпадающие с изоэлектрической точкой альбумина. Это можно объяснить только исчезающе малым влиянием сульфогрупп вследствие полного экранирования исходной сульфоповерхности.

Как видно из приведенных графиков, результаты исследования зависимости электрофоретической подвижности частиц полученных сорбентов от pH дают возможность полуколичественно оценить результаты модифицирования внешней поверхности, хорошо согласуются и независимо подтверждают данные элементного анализа и предположение о предпочтительной многослойной сорбции белка на наружной поверхности частиц сорбента.

9.10. Хроматографическое изучение экранирующей роли гетероповерхности и примеры применения гетероповерхностных сорбентов

Одним из основных требований к гетероповерхностным сорбентам для исследования биологических жидкостей в соответствии с идеей их создания и применения является неспособность к удерживанию белковых макромолекул. И поскольку основным фактором, способствующим выходу белков пробы раньше «мертвого» времени, определенного для небольших молекул, является эффективное экрани-

рование внешней поверхности и входов в поры, было изучено влияние белковой обшивки методом эксклюзионной (ситовой) хроматографии [13, 99].

При проведении исследования этим способом предполагается, что сорбционные взаимодействия между носителем и макромолекулярными стандартами сведены к минимуму. Таким образом, удерживание на сорбентах с одинаковыми геометрическими характеристиками и плотностью прививки для одинаковых стандартных условий должно совпадать. Модифицирующее покрытие должно защитить внутреннюю поверхность от контакта с молекулами больше определенного размера, тогда они должны практически не удерживаться и выходить из колонки раньше, чем проникающие под защитный экран меньшие молекулы. В то же время фенильные радикалы в полистирольных молекулах способны к специфическому взаимодействию с поверхностью силикагеля, что дает определенный вклад в их удерживание. Чем больше доступная для молекул полистирола поверхность, тем выше должна быть величина удерживания. Зависимости времени удерживания полистирольных стандартов от логарифма их молекулярной массы для сорбентов всех изучаемых серий приведены на рис. 9.15. Из кривых следует что средний диаметр пор для исходного и модифицированного сорбента равны приблизительно 10 и 3,5 нм для 1 и 5, 6 и 3,5 нм для 1 и 4, 4 нм для обоих сорбентов из серии Карбокси и ≈ 10 нм для обоих из серии ИДК.

Таким образом, исследование показало, что изменение среднего диаметра пор наиболее отчетливо наблюдается только для сорбентов с наибольшей толщиной белковой обшивки (белки плазмы крови человека), в то время как для сорбентов с меньшими покрытиями (альбумин) кривые практически совпадают с таковыми для исходных сорбентов, поэтому данные для серий Сульфо и ДЕАЕ не приведены. Это, по-видимому, связано с конкуренцией двух противоположных влияний: с одной стороны, с ростом толщины белковой обшивки снижается доступ макромолекул в поры, с другой стороны, макромолекулы полистирола при определенных условиях могут взаимодействовать с внешней доступной белковой обшивкой. При небольшом белковом покрытии второй фактор вносит больший (как в случае с сорбентами Карбокси, рис. 9.15б) или равноценный (в случае других сорбентов) вклад, в то время как с ростом толщины обшивки вклад первого фактора увеличивается и становится определяющим. Изменение удерживания макромолекул полистирола среднего размера только на сорбентах с покрытием из белков плазмы крови может быть связано с тем, что разнообразие форм и размеров белков, составляющих натуральную плазму крови, обуславливает образование более плотного слоя, тогда как покрытие из однородных сравнительно крупных глобул БСА получается рыхлым и проницаемым для молекул большего размера.

Как уже говорилось, гетероповерхностные сорбенты особенно пригодны для хроматографического анализа с использованием ввода пробы различных биологических и технологических образцов, содержащих молекулы с большим разбросом по молекулярной массе, непосредственно в колонку. При этом не нужно отделять высокомолекулярную фракцию до ввода пробы, т. к. молекулы большой массы не удерживаются на внешней поверхности сорбента, не могут проникнуть в поры сорбента, где бы они удерживались, и элюируются из колонки в «мертвом объеме».

Приведем несколько примеров прямого хроматографического определения лекарств в биологических жидкостях, низкомолекулярных соединений в технологических смесях и некоторых ионов в биологических образцах (рис. 9.16–9.20).

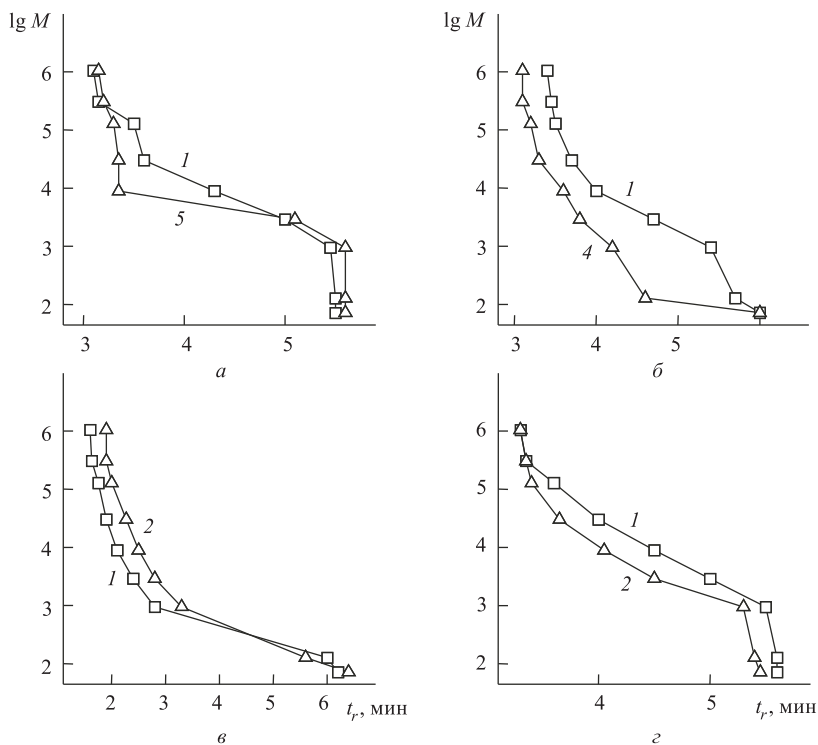


Рис. 9.15. Зависимости удерживания полистирольных стандартов различной молекулярной массы на сорбентах серий Сульфo (а), ДЕАЕ (б), Карбокси (в) и ИДК (г): для исходных (без белкового покрытия) (1) с максимальным (в серии) белковым покрытием. Элюент: ТГФ; расход 0,1 мл/мин. Детектирование УФ

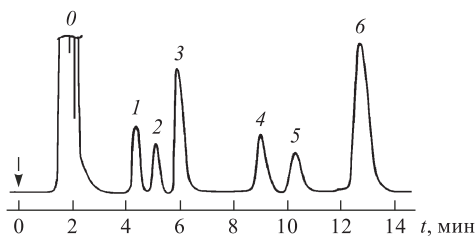


Рис. 9.16. Определение бензодиазепинов в плазме крови на колонке $150 \times 4,0$ мм; гетероповерхностный сорбент с диольными группами на внешней поверхности и с аминопропиловыми — на внутренней. Элюент : 0,2 М уксусная кислота — ацетонитрил (градиент от 0 до 25% MeCN, 20 мин.); 0,5 мл/мин; УФ 254 нм. 0 — белки плазмы крови; 1 — дезметилдиазепам; 2 — диазепам; 3 — нитразепам; 4 — лоразепам; 5 — триоксифеназепам; 6 — феназепам

Полученные сорбенты исследованы методами ЭПР, спектроскопии диффузного отражения, титриметрии, эксклюзионной хроматографии и измерения электрофо-

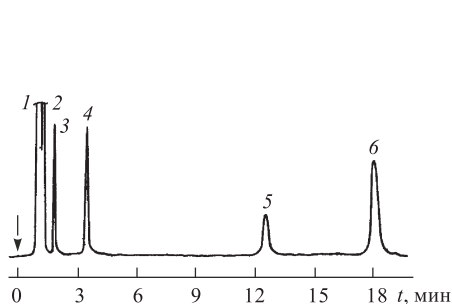


Рис. 9.17. Определение лекарственных препаратов в плазме крови. Колонка $150 \times 4,0$ мм; сорбент: внутренняя поверхность ODS, внешняя поверхность — экран из сшитых между собой глобул альбумина с восстановленными альдегидными группами; элюент: 0,1 М натрий-ацетатный буферный раствор ($\text{pH} = 6,85$) — ацетонитрил (90:10); расход 1 мл/мин; детектор УФ 254 нм. 1 — белки плазмы; 2 — аспирин + теобромин; 3 — фенobarбитал; 4 — кофеин; 5 — папаверин; 6 — фенацетин

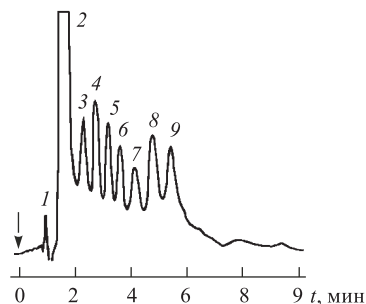


Рис. 9.18. Хроматограмма смеси олигосахаридов с различной степенью полимеризации (СП 1 ÷ 7) в присутствии полисахарида. Колонка с сорбентом «Диабонд амин» на Si-600, 150×4 мм; детектор — рефрактометр. 1 — инжекционный пик; 2 — полисахарид (декстран, $M = 30\,000$); 3–9 — олигосахариды со степенью полимеризации от 1 до 7

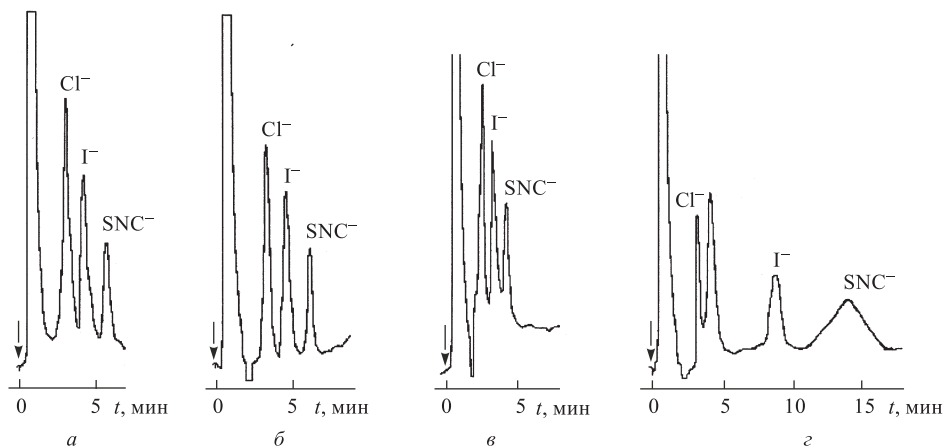


Рис. 9.19. Хроматограммы, иллюстрирующие разделение модельной смеси хлорид-, иодид- и роданид-ионов на сорбентах без (а) и с альбуминовой защитой внешней поверхности (б), содержащих привитые сульфогруппы на внутренней поверхности (в-г соответственно). Элюент: 1 мМ литий-цитратный буферный раствор, $\text{pH} = 3,4$; расход — 1 мл/мин. Детектирование кондуктометрическое

ретической подвижности для демонстрации образования химических связей между микрочастицами и поверхностью частиц носителя, а также между поверхностью

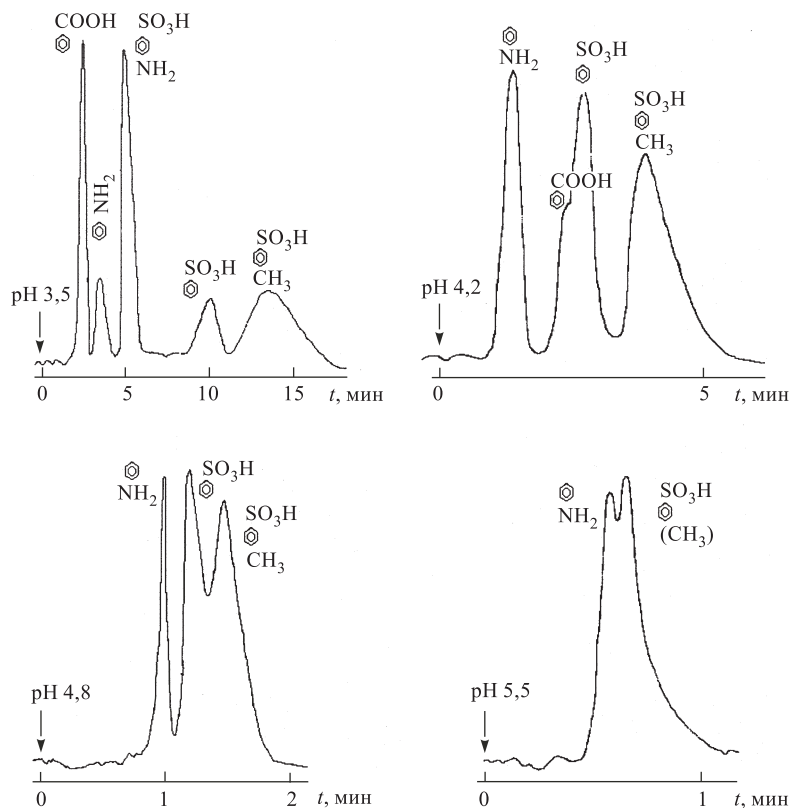


Рис. 9.20. Хроматограммы, иллюстрирующие разделение некоторых ароматических ионов на сорбенте, содержащем на внешней поверхности белки плазмы крови человека, а на внутренней — слой привитых сульфопропильных групп, при различных значениях pH.

Элюент: 5 mM уксусная кислота, расход — 1 мл/мин. Детектирование УФ

кремнезема и модифицирующими слоями. Из полученных данных следует, что сорбенты с тонким экраном привитых к поверхности или спитых между собой микрочастиц обладают наилучшими хроматографическими свойствами.

Список литературы

1. Лыгин В. И. // ЖОХ. 2001. Т. 71. № 9. С. 1448.
2. Unger K. K., Kinkel J. N., Anspach B., Giesch H. // J. Chromatogr. 1984. V. 296. P. 3.
3. Perry J. A. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. № 6. P. 1047.
4. Pinkerton T. C. // J. Chromatogr. 1991. V. 544. № 1–2. P. 13.
5. Desilets C. A., Rounds M. A., Regnier F. E. // J. Chromatogr. 1991. V. 544. № 1–2. P. 25.
6. Feibush B., Santasania C. T. // J. Chromatogr. 1991. V. 544. № 1–2. P. 41.
7. Hagestam I. H., Pinkerton T. C. // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 8. P. 1757.
8. Pinkerton T. C., Hagestam I. H. Пат. США. № 4544485. 1985.
9. Hagestam I. H., Pinkerton T. C. // J. Chromatogr. 1986. V. 351. № 2. P. 239.
10. Tangney T. Y., Williams D. E. Eur. Pat. Appl. № 0161058. 1985.
11. Сердан А. А., Ляшенко А. Г., Богословский С. Ю., Нестеренко П. Н. // Науч.-техн. информац. сборник «Передовой производств. опыт в мед. пром-ти, рекомендуемый для внедрения». — М.: ВНИИСЭНТИ, 1990. Вып. 4. С. 41.
12. Сердан А. А., Богословский С. Ю., Нестеренко П. Н. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 10. С. 2638.
13. Копылов Р. В., Нестеренко П. Н., Сердан А. А., Тюленина И. П. // ВМУ. Сер. 2. Хим. 1998. Т. 39. № 4. С. 280.
14. Cook S. E., Pinkerton T. C. // J. Chromatogr. 1986. V. 368. P. 233.
15. Hagestam I. H., Pinkerton T. C. // Ibid. 1986. V. 351. № 2. P. 239.
16. Bethel G. S., Ayerer J. S., Hancock W. S., Hearn M. T. // J. Biol. Chem. 1979. V. 254. P. 2572.
17. Hofman K., Bergman M. // Ibid. 1940. V. 134. P. 225.
18. Haginaka J., Yasuda N., Wakai J. et al. // Anal. Chem. 1989. V. 61. № 21. P. 2445.
19. Сердан А. А. Дисс.... докт. хим. наук. — М: Ин-т физ. химии РАН, 1992.
20. Pinkerton T. C., Koeplinger K. A. // J. Chromatogr. 1988. V. 458. P. 129.
21. Pinkerton T. C. // Am. Clin. Lab. 1989. V. 8. № 4. P. 32–33, 35–37.
22. Pinkerton T. C. // Eur. Clin. Lab. 1989. V. 8. № 5. P. 11.
23. Pinkerton T. C. // J. Chromatogr. 1991. V. 544. № 1–2. P. 13.
24. Meriluoto J. A. O., Eriksson J. E. // J. Chromatogr. 1988. V. 438. № 1. P. 93.
25. Meriluoto J. A. O., Bjorklund H. // LC-GC. 1989. V. 7. № 9. P. 738, 740.
26. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Химия, 1986. 248 с.
27. Williams D. E., Kabra P. M. // Anal. Chem. 1990. V. 62. № 8. P. 807.
28. Gisch D. J., Feibush B., Hunter B. T. et al. // BioChromatogr. 1989. V. 4. № 4. P. 206, 210, 212–215.
29. Gisch D. J., Hunter B. T., Feibush B. // J. Chromatogr. 1988. V. 433. P. 264.
30. Feibush B., Santasania C. T. // Ibid. 1991. V. 544. № 1–2. P. 41.
31. Hu W., Haraguchi H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. № 5. P. 1420.
32. Hu W. et al. // Anal. Chem. Acta. 1994. V. 299. № 2. P. 249.
33. Wang H., Desilets C., Regnier F. E. // Anal. Chem. 1992. V. 64. № 22. P. 2821.
34. Haginaka J., Wakai J., Yasuda H. // J. Chromatogr. 1990. V. 535. № 1–2. P. 163.
35. Haginaka J., Wakai J. // Anal. Sci. 1992. V. 8. № 2. P. 141.
36. Sudo Y., Akiba M., Sakaki T. et al. // J. Liq. Chromatogr. 1994. V. 17. № 8. P. 1743.
37. Артемова А. А., Виноградова Р. Г., Жильцова Н. Е. и др. // Высокомогл. соедин. 1978. Т. 20 (А). № 12. С. 2735.
38. Гауровиц Ф. Химия и функции белков / Пер. с англ. — М.: Мир, 1965. 530 с.

39. Cavazza M., Zandomenighi M. // *Gazetta Chim. Ital.* 1993. V. 123. № 12. P. 723.
40. Oestdal H., Andersen H. J. // *Food Chem.* 1995. V. 55. № 1. P. 55.
41. Strubelt O., Kremer J., Tilse A. et al. // *J. Toxicol. Environ. Health.* 1996. V. 47. № 3. P. 267.
42. Williams R. C., Edwards J. F., Potter M. J. // *J. Liq. Chromatogr.* 1993. V. 16. № 1. P. 171.
43. Narayanan S. R. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1992. V. 10. № 4. P. 251.
44. Wainer I. W. // *J. Chromatogr.* 1994. V. 666. № 1–2. P. 221.
45. Kirkland K. M., McCombs D. A. // *Ibid.* 1994. V. 666. № 1–2. P. 211–219.
46. Gilpin R. K., Ehtesham S. E., Gregory R. B. // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. № 24. P. 2825.
47. Haginaka J., Seyama C., Yasuda H. et al. // *J. Chromatogr.* 1992. V. 592. № 1–2. P. 301.
48. Haginaka J., Murashima T., Seyama C. et al. // *Ibid.* 1993. V. 631. № 1–2. P. 183.
49. Haginaka J., Seyama C., Murashima T. et al. // *Ibid.* 1994. V. 660. № 1–2. P. 275.
50. Haginaka J., Murashima T., Fujima H. et al. // *Ibid.* 1993. V. 620. P. 199.
51. Haginaka J., Wakai J., Takahashi K. et al. // *Chromatogr.* 1990. V. 29. № 1–12. P. 587.
52. Miwa T., Ichikawa M., Tsuno M. et al. // *Chem. Pharm. Bull.* 1987. V. 35. № 2. P. 682.
53. Miwa T., Miyakawa T., Kayano M. et al. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 408. P. 316.
54. Oda Y., Asakawa N., Yoshida Y. et al. // *J. Pharm. Sci.* 1992. V. 81. № 12. P. 1227.
55. Simek Z., Vespalec R. // *J. Chromatogr.* 1993. V. 629. № 2. P. 153.
56. Aubel M. T., Rogers L. B. // *Ibid.* 1987. V. 392. P. 415.
57. Aubel M. T., Rogers L. B. // *Ibid.* 1987. V. 408. P. 90.
58. Allenmark S., Bomgren B. // *Ibid.* 1982. V. 252. P. 297.
59. Allenmark S., Bomgren B., Boren H. // *Ibid.* 1983. V. 264. № 1. P. 63.
60. Allenmark S., Bomgren B., Boren H. // *Ibid.* 1984. V. 316. P. 617.
61. Allenmark S., Bomgren B., Boren H., Lagerstrom P. O. // *Anal. Biochem.* 1984. V. 136. № 2. P. 293.
62. Allenmark S., Andersson S. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 351. № 2. P. 231.
63. Bomgren B., Allenmark S. // *J. Liq. Chromatogr.* 1986. V. 9. № 2–3. P. 667.
64. Allenmark S. // *Ibid.* 1986. V. 9. № 2–3. P. 425.
65. Allenmark S., Andersson S., Bojarski J. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 436. № 3. P. 479.
66. Thompson R. A., Andersson S., Allenmark S. // *Ibid.* 1989. V. 465. № 2. P. 263.
67. Andersson S., Allenmark S., Erlandsson P. et al. // *Ibid.* 1990. V. 498. № 1. P. 81.
68. Erlandsson P., Nilsson S. // *Ibid.* 1989. V. 482. № 1. P. 35.
69. Andersson S., Thompson R. A., Allenmark S. G. // *Ibid.* 1992. V. 591. № 1–2. P. 65.
70. Andersson S., Allenmark S. // *J. Liq. Chromatogr.* 1989. V. 12. № 3. P. 345.
71. Allenmark S., Andersson S. // *Chromatogr.* 1991. V. 31. № 9–10. P. 429.
72. Walhagen A., Edholm L. E. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 473. № 2. P. 371.
73. Allenmark S. G., Andersson S. // *Ibid.* 1994. V. 666. № 1–2. P. 167.
74. Hermansson J. // *Ibid.* 1983. V. 269. № 2. P. 71.
75. Hermansson J. // *Ibid.* 1984. V. 298. № 1. P. 67.
76. Hermansson J., Eriksson M., Nyquist O. // *Ibid.* 1984. V. 336. № 2. P. 321.
77. Hermansson J. // *Ibid.* 1985. V. 325. № 2. P. 379.
78. Bishop R., Hermansson I., Jaderlund B. et al. // *Int. Lab.* 1986. V. 16. № 1. P. 46, 53.
79. Hermansson J., Eriksson M. // *J. Liq. Chromatogr.* 1986. V. 9. № 2–3. P. 621.
80. Enquist M., Hermansson J. // *Chirality.* 1989. V. 1. № 3. P. 209.
81. Enquist M., Hermansson J. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 519. № 2. P. 271.
82. Enquist M., Hermansson J. // *Ibid.* 1990. V. 519. № 2. P. 285.
83. Fitos I., Visy J., Simonyi M., Hermansson J. // *Ibid.* 1992. V. 609. № 1–2. P. 163.
84. Hermansson J., Hermansson I. // *Ibid.* 1994. V. 666. № 1–2. P. 181.
85. Hermansson J., Hermansson I. // *Ibid.* 1984. V. 316. P. 537.
86. Muller N., Lapique F., Drelon E. et al. // *Ibid.* 1993. V. 616. № 2. P. 261.
87. Yang J., Hage D. S. // *Ibid.* 1993. V. 645. № 2. P. 241.

88. *Ritchie H. J.* // *Lab. Pract.* 1992. V. 41. № 12. P. 13.
89. *Domenici E., Bertucci C., Salvadori P. et al.* // *Chromatogr.* 1990. V. 29. № 3–4. P. 170.
90. *Noctor T. A. G., Felix G., Wainer I. W.* // *Ibid.* 1991. V. 31. № 1–2. P. 55.
91. *Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В.* Биохимия человека / Пер. с англ. / Под ред. Л. Гинодмана. — М.: Мир, 1993. Т. 1. 384 с. Т. 2. 416 с.
92. *Измайлова В. Н., Ребиндер П. А.* Структурообразование в белковых системах. — М.: Наука, 1974. 268 с.
93. *Жоли М.* Физическая химия денатурации белков / Пер с англ. / Под ред. М. В. Волькенштейна. — М.: Мир, 1968. 364 с.
94. *Досон Р., Эллиот Р., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика / Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. 543 с.
95. *Измайлова В. Н., Ямпольская Г. П., Сумм Б. Д.* Поверхностные явления в белковых системах. — М.: Химия, 1988. 239 с.
96. *Дин П., Джонсон У., Мидл Ф.* Аффинная хроматография. Методы / Пер. с англ. Б. А. Кляшицкого. — М.: Мир, 1988. С. 89.
97. *Gilpin R. K., Gao H., Jaroniec M.* // *J. Liq. Chromatogr.* 1992. V. 15. № 14. P. 2503.
98. *Staroverov S. M., Kopylov R. V., Nesterenko P. N., Serdan A. A.* // 21st International Symposium on Chromatography. Stuttgart. Sept. 15–20, 1996. Book of Abstracts. P. 318.
99. *Копылов Р. В., Нестеренко П. Н., Сердан А. А.* // VII Всерос. симп. по молек. хроматогр. — М.: РАН, 1996. С. 69.
100. *Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Кольцова С. В. и др.* // *Ж. биоорг. хим.* 1993. Т. 19. № 9. С. 871.
101. *Goodman S. L., Simmons S. R., Cooper S. L., Albrecht R. M.* // *J. Coll. Int. Sci.* 1990. V. 139. № 2. P. 561.
102. *Yoshida H., Morita I., Masujima T., Imai H.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1982. V. 30. № 6. P. 2287.
103. *Yoshida H., Morita I., Tamai G. et al.* // *Chromatogr.* 1984. V. 19. P. 466.
104. *Tamai G., Yoshida H., Imai H. et al.* // *Ibid.* 1985. V. 20. № 11. P. 671.
105. *Morita I., Yoshida H.* // *J. Chromatogr.* 1990. V. 527. № 1. P. 127.
106. *Bonde M., Pontoppidan H., Pepper D. S.* // *Anal. Biochem.* 1992. V. 200. № 1. P. 195.
107. *Lewis W. S., Schuster S. M.* // *J. Biochem. Biophys. Methods.* 1990. V. 21. № 2. P. 129.

Вопросы и задания к главе 9

1. Чем обусловлена необходимость применения гетероповерхностных сорбентов? Каким обычно бывает покрытие внешней поверхности зерен сорбента?
2. Какой из методов синтеза гетероповерхностных сорбентов, на ваш взгляд, наиболее прост? Ответ обоснуйте.
3. Один из возможных методов синтеза гетероповерхностных сорбентов — заполнение пор некоторым веществом с последующим модифицированием остающейся свободной геометрической поверхности. Какими свойствами должно обладать запирающее вещество?
4. Какими преимуществами обладает прямой ввод биологической жидкости непосредственно в колонку с гетероповерхностным сорбентом перед другими методиками подготовки пробы для хроматографического определения лекарственных препаратов в этих жидкостях?
5. Перечислите недостатки, присущие сорбентам с «полупроницаемой» поверхностью или цвиттерионным динамически модифицированным сорбентам, в сравнении с истинно гетероповерхностными сорбентами.
6. Какие общие черты объединяют сорбенты с полиэтиленгликольной защитой и сорбенты со смешанными иммобилизованными фазами?
7. Какого типа модифицирующие слои, по вашему мнению, должны находиться на внешней и внутренней поверхностях гетероповерхностного сорбента для определения низкомолекулярных фенолов в жидкой полимерной смазке при прямом вводе пробы в колонку с таким сорбентом?
8. Какого размера должны быть использованы микрочастицы для создания плотного слоя на внешней поверхности гетероповерхностного сорбента, чтобы сквозь отверстия между микрочастицами не проникали клубки макромолекул с молекулярной массой 50 килодальтон?
9. Какие физико-химические методы могут быть использованы для доказательства образования химической связи между микрочастицами бромпропилаэросила и частицами аминопропилсиликагеля?
10. Чем отличаются энантиоселективные сорбенты с белковым покрытием от гетероповерхностных сорбентов с внешним белковым экраном?

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авидин 446, 478, 545, 553

Автофобность 255

Адгезия 135, 175, 181, 230–231, 251, 262

клеток 496–501, 505–506

полимеров 130

полисилоксанов 125, 130

Адсорбент 299–301, 304–306, 308, 371–372, 436

емкость 243

мономерный 214, 218

полимерный 214

стереоспецифический 256–257

Адсорбция 10–11, 30–38, 49–50, 148, 213, 286, 289, **301–316**, 318–325, 380, 394, 396, 436, 469, 527, 552

азота, низкотемпературная 32, 121, 194, 278, 301, 305–306, 328–329, 372, 394, 410–411

акриламидов 448

алканов 304, 305, 371

аминов 59, 95, 180, 293, 364

белков 262, 437–439, 496–506, 524, 543–544, 551, 553

бензола 300, 303, 305, 371, 395

биополимеров 252, 438, 496–506

биоспецифическая 325

величина 55, 300, 302, 308, 312, 371, 372, 395, 439, 502–504

воды 130, 187, 232, 233, 305, 374, 381

гексакарбонила молибдена 149

гексакарбонила хрома 148

гексана 371

на границе раздела фаз 185, 551

диметилпиридина 395, 428

из газовой фазы 370–375

избирательная 151

изотерма 31–32, 44, 194, 302–306, 361, 370, 374, 394, 410, 551

— — уравнение Арановича 300

— — — БЭТ 300, 372

— — — Лэнгмюра 357, 389, 361, 551

ионов металлов 361

кислот 180

клеток 505–506

красителей 403–404, 436

Адсорбция

криптона 49

ксенона 292

метанола 293

механизм 315, 374–375, 394, 402, 496, 497

многослойная 301

многоточечная 436–437

модель 301, 304

монослойная 35, 156, 300–301

неспецифическая 252, 262, 323, 385, 500, 502

полимеров 158

полимолекулярная 56, 300

полная 301, 303–304

совместная 184, 209

специфическая 181, 311–315

спиртов 180, 293

термодинамические характеристики 308–316

— — работа 304

— — теплота 29–31, 46, 55, 262, 300, 309–316, 319, 372–374, 402, 412

— — энергия 55, 308, 313–315

— — энтальпия 29

— — энтропия 309–310, 313, 372–375

углекислого газа 302

физическая 146, 210, 311, 318

хлорсиланов 102

шаблона 257

Активация

контакта 476, 482

аминопропилсиликагеля 545

глутаровым альдегидом (диальдегидом) 324, 444, 472, 549

N,N-дисукцинимидилкарбонатом 545, 549

карбонилдимидазолом 529

минеральных матриц 116, 147, 159

мономера на поверхности 156

связей Н—Н 475

связей С=C 482, **483**, 485, 495

связей Si=X и X=X 493–495

сенсора 472

силанольных групп 208

Активация

электрофильных групп 208

Активные центры 27, 30, 56, 70, 147–150,
153, 156, 369, 383, 474–478, 481–
482, 493–494, 542

Алкилсилан(ы) 68, 97, 101, 183, 190, 203,
206, 211, 213, 215–219, 240–241,
247, 249, 255, 293, 320–331, 334,
336, 375, 380, 383, 393, 400

длинноцепочечный 12, 195, 204, 219

короткоцепочечный 204, 235

незамещенный 187

привитый 219

трифункциональный 373

Алкилтриметоксисиланы 288, 534

Алкоксид(ы) 104, 161, 162, 293

алкилолова 76–78, **136–137**

тетраэтоксисилан (ТЭОС) 118, 125,
138, 161–162, 468, 472

Альбумины 388, **542–544**, 559

сывороточный

– бычий 439, 446, 500, 544, 545–549,
553–554, 556–557

– модель молекулы БСА 547–548

– человеческий 543–544

яичный 436, 544

Алюмосиликаты 11, 12, 28, 42, 130–133,
404, 474, 492

Аминогруппы вторичные 20, 347, 350,
417, 419, 536–539

первичные 24, 109, 115, 299, 347, 350,
417–419, 537–539

Аминопропилтриэтоксисилан **99**, 117,
130, 155, 201, 259, 280, 289, 294,
324, 347–348, 350, 394, 438, 447,
450, 468, 472, 506, 536

Аминопропилаэросил (аминоаэросил)
369, 485, 536–540

Аминопропилкремнезем (аминокремне-
зем) 100, 105–107, 117, 258, 259,
348, 354, 392–395, 403, 438–440,
444, 450, 477, 495, 523, 537–545,
549, 551, 558

Амфолит 351

Анатаз 124

Аниониты 408–409

Аппрет 12

Атомно-силовая микроскопия 10, 44,
131–132, 188, 204, 210, 220, 251,
254

Ацетилацетон 148, 288

Аэросил(ы) 36, 51, 54, 88–90, 133–135,
156, 161, 177, 286–289, 404, 493,
535–541

Аэросилогель 436

Бензолтрикарбонилхром 150

Биокатализатор 395

Биочип 251, 254

Бромалкилсиланы 208, 211

Бромпропилаэросил 537, 539–540, 564

Бромпропилкремнезем 209, 523, 536–538

Брукит 58

Бутоксияэросил (бутасил) 89

Взаимодействие(я)

адсорбат–адсорбент 299–301

адсорбционные 362, **363**, 496

антиген–антитело 472, 542

белок–ДНК 252

биополимеров с поверхностью 181,
496, 551, 554

ван-дер-ваальсовы 124, 130, 178, 371
внутримолекулярные 546

вторичные 361

гидрофобные 402–403, 408–410, 413,
438, 444, 446, 496, 532, 546, 547

диоксидов титана и циркония

– координационные 128

– с кремний органическими соеди-
нениями 124–126,

дисперсионные (неспецифические)
179, 311–315, 363, 370, 374, 380,
385, 397, 405, 437–438, 546

донорно–акцепторные 311, 423

жидкость–поверхность 326, 330, 333

индукционные 363

ионные 58, 406, 426

ионообменные 424, 426, 446, 464

квадрупольные 291, 353

клеток с поверхностью 181, 496, 501,
505, 506

кремнеземов

– с алкоксисоединениями 92

– с ацетилацетоном 288

– с водой 214

– с галогенидами 140

– с гексаметилдисилазаном 286

– с гидролизующимися лигандами
143

Взаимодействие(я)

- с комплексами переходных металлов 143
- с органическими кислотами 90
- с пиренмеченным силаном 199, 203
- с силанами 97, 102
- со спиртами 88–89
- с тетрахлоридом кремния 103
- с тетрахлоридом титана 103
- с тионилхлоридом 173
- с трихлорсиланами 184
- с циклодекстринами 445
- латеральные 130, 178, 181, 197, 208
- лиофильные 162
- люисовских центров 74
- межионные 363
- межмолекулярные 262, 311, 314, 363, 550–551, 554
- межфазные 179, 251
- металлоорганических соединений
 - с галогенидамибора 139
 - с эфирами борной кислоты 139
- неспецифические *см.* дисперсионные
- оксида алюминия
 - с аминопропилтриэтоксисиланом 130
 - с алкилтрихлорсиланами 131
 - с фосфорными кислотами 131
- органоловогалогенидов
 - с алкоксилами 77
 - со спиртами 77
- поверхностных функциональных групп 11, 13–15, **20–21**, 26, 32, 53, 69
 - с водой 51, 347–348
 - с иминодиуксусной кислотой 352
 - с молекулами жидкостей 221
 - с молекулами пробы 403
 - с молекулой-зондом 30
- поверхность–жидкость в порах 245, 332
- в полости цеолита 149–151
- привитый слой–жидкость 228, 230, 262, 266
- силанольных групп
 - с аминогруппами 299, 348
 - с водой 240
 - с гексаном 228

Взаимодействие(я)

- силанольных групп
 - с иодистым метиленом 228
 - с нитроксильными радикалами 217
 - с молекулами пробы 400, 407, 413
 - с триэтоксисилильными группами 447
 - сорбент–сорбат 363
 - специфические 187, **311–314**, 324, 346, 363, 365–371, 375, 379, 382, 394–400, 439, 557
 - спин–спиновые 290, 295
 - трехточечные 365, 386, 414, 439–440
 - модель 365
 - физические 10
 - химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) с
 - адсорбированным пиреном 216
 - ацилирующими агентами 118
 - водой 118
 - галогенсодержащими соединениями 105
 - растворителем 216, 217
 - химические 10, 79, 550
 - электростатические 408, 423
- Вирус(ы) 14
- бешенства 461
 - гриппа 461
 - клещевого энцефалита 461
- Х-вирус картофеля 472
- Восстановление
- альдиминных связей 550
- Восстановление
- алюмогидридом лития 75, 77, 84
 - арилсульфохлоридов 84
 - борогидридом натрия 468, 472
 - галогенсиланов 73, 75–76
 - гидроксильного покрытия 48–49
 - дисульфидных связей 550
 - закрепленных нитрогрупп 254
 - кетонов 477
 - литийалюминийгидридом 76
 - оксидов азота 481
 - органоловогалогенидов 77
 - органисульфиновок кислот 84
 - полисульфидов 84
 - реактивами Гриньяра 73, 75–76
 - фосфором 84
 - эфиров 266

- Галогеналкилсиланы 117
- Гексакарбонил(ы)
 молибдена 84
 хрома 72, 148
- Гемосорбент(ы) 156, 388
- Гетерогенизация *см. также* Закрепление, Иммобилизация 14, 115, 144, 147, 164, 347, 439, 443, 474–477, 485, 496
- Гетероповерхностные сорбенты 526–565
 принципы формирования 530 сл.
 свойства 556–560
- Гидратация
 поверхностей 93, 177, 347, 351
- N-изопропилакриламида 220
- Гидрирование
 асимметрическое 475, 478–481
 органических соединений 474–480, 483, 491, 494
 углеродных материалов 120–121
- Гидрогель 41–42, 49, 506
- Гидротермальная обработка
 ксерогелей 41
 аминофункциональных ППС 350
- Гидроформилирование метанола и алкенов 484–489
- Гистерезис
 в водяной порометрии 333–334
 капиллярно-структурный 331, 334
 сорбционный 32, 304–305
 петля 32
 смачивания 233–238, 247, 264–265, 327, 331, 334
- Гликопротеины 109, 366, 446, 543, 551,
- Глицидоксипропилтриалкоксисилан 116, 285, 363, 472, 534, 537, 539–540
- Глутаровый альдегид 106, 108, 446, 473, 544, **549–551**
- Градиент
 pH 428–429
 содержания органического растворителя 384, 459–460, 558
- Дегидратация 48, 51, **56–57**, 74, 220, 499
- Дегидрокислирование **46–49**, 53–55, 59, 88–89, 134–135
- Деионизованный золь 43
- Десорбция азота, тепловая 306
- Десорбция, термопрограммируемая (ТПД) 188
- Диалкоксидиалкилсилан 293
- Диабонд-130-Сульфо 554
- Диапаки 382, 385, 386
- Диасорбы 382, 406, 427–428, 460–461, 544, 553–554
- Диасферы 382, 406, 459–460
- Дифракция рентгеновских лучей 546
- Дурапаки 381, 391–392
- Емкость**
 колонки, нагрузочная 446, 452, 455
 сорбционная 66, 100, 107, 114–115, 153, 155, 350, 380, 381–388, 424–436, 445
- Закрепление на носителе *см. также***
 Гетерогенизация, Иммобилизация
 адсорбционное 69
 алкильных цепей 215
 аминокислот 355, 419, 443
 аминосодержащих лигандов 446
 антител 472
 — — моноклональных 447
 белковых структур 388
 белковых макромолекул 541, 543, 554
 биологически активных компонентов 505
 биоспецифическое 542
 высокомолекулярных соединений 153, 157, 158
 галогенидов металлов 486
 дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) 254
 декстранов 500
 дибифафтил-22-краун-6 443
 жесткость 76, 104, 295, 296
 иминодиуксусной кислоты 352–353, 426
 карбонильных комплексов металлов 145
 карбоновых кислот 350
 кислотно-основных индикаторов 471
 кластеров 145–147, 361, 466, 490
 ковалентное (химическое) 11, 467
 координационных соединений переходных металлов 13
 краун-эфиров 367, 469

Закрепление на носителе *см. также*
Гетерогенизация, Иммобилиза-
ция

кремнийорганического производно-
го фенилборной кислоты 261
лигандов 357, 424–426

металлокомплексов 13, 70, **145–153**,
479, 487, 489

меток 203

микрочастиц 537

органических соединений 7, 128,
163, 197, 262, 332, 346, 364, 469,
472

полисахаридов 450

полиэтиленгликолей 498

производных амилозы и целлюлозы
52

силанов 289, 468

слоев гидрогелей 506

топологически-якорное 150–153

уреазы 473

ферментов 13–14, 21, 473

хелатирующих агентов 117

циклодекстринов 445

чувствительного слоя сенсоров 473

Золь-гель-метод **161–164**, 288, 378, 415,
467–468

Зонд 29–30, 212–213, 302, 307, 313

Изоионная точка 548, 556

Изотерма

адсорбции 32, 44, 194, 299–306, 370,
374, 394, 410

– – Арановича 300

– – Брунауэра – Эммета – Теллера
(БЭТ) **31**, 300

– – Лэнгмюра 357, 359, 361, 551, 555
вдавливания воды 245, **331**

сорбции 361, 383, 554

Изoeлектрическая точка **50**, 283, 355,
419, 547, 548, 556

Иммобилизация *см. также* Гетерогени-
зация, Закрепление 14, **90–100**,
145, 156, 162–163, 206, 207, 407,
445, 472

авидина 553

алкильных цепей 213

альбумина 549

аминоаэросила 536, 538

аминокислот 443, 525

Иммобилизация *см. также* Гетерогени-
зация, Закрепление 14, **90–100**,
145, 156, 162–163, 206, 207, 407,
445, 472

белков 446, **542**, 543, 548, 551

белковых антител 324

биологически активных молекул 472

бромпропилаэросила 539

дезоксирибонуклеиновой кислоты
(ДНК) 252

катализаторов 99

кинетика 531

коновалина А 106

11-меркаптоундециленамина 252

микрочастиц 535

нитроксильных радикалов 217

овомукоидов 549, 553

органокислородных 286

органогалогенсиланов 286

органосилазанов 286

поверхностно-активных веществ
(ПАВ) 534

полидиметилсилоксанов 264

триэтоксисиланов 124

ферментов 13, 99, 110–111, 395, 542

функциональных групп 156, 187,
207, 264, 407, 540

Иммуносенсор 324, 467, 472

Иммуносорбент 388

Имоголит 133

Инсулин 456–457, 460

Инулин 450

Ионообменная емкость 68, 110, 113, 409,
413, 416–418, 421, 524, 555

Ионообменники 110, 112, 124, 156, 158,
284, 351, 355, 378, **408–423**, 428,
438–439, 463, 524

Калориметрия 218, 307, 370

Карбовакс 381, 391

Карбоксипептидаза А 529

Катализатор(ы) *см. также* Контакт(ы)
асимметрический 478

ахиральный 478

гетерогенные 7, 150, 492

– – гидросилилирования 71–72

– – гидроформилирования 489

гомогенные 7, 474–475, 477, 496

– – Спайера 72

– – Уилкинсона 72, 475

Катализатор(ы) *см. также* Контакт(ы)

- кислотный 43
 - кластерный 147
 - металлокомплексные 11, 13, 27, 70, 143–145, 153, 299, 368–369, **473–496**
 - – закрепление 70, 145–147, 148–153,
 - – недостатки 495
 - метатезиса олефинов 492
 - окисления 28, 149, 156, 525
 - палладиевый 152
 - реакции Фишера–Тропша 490
 - триалкиламинный 72
 - формирование по «молекулярным отпечаткам» 256–257
 - центр кислотности / основности 126
 - энантиоселективный 481
 - эпоксидирования 288, 299
- Катиониты 68, 112–114, 311, 409, 524
- Кварц 39, 46–48, 173, 182, 190–192, 204, 322, 327, 471, 479
- плавленый 43, 225, 248, 386, 525

Китит 39

Кластер(ы)

- иридиевый 147
- железо-родиевый 484
- железосодержащий 491
- карбинольнородиевый 145
- кобальт-палладиевый 147
- модель поверхностной структуры 54
- молекулярный 14, 197, 202–204, 206
- октадецилсилановый 210
- осмия 146
- привитых групп (цепей) 217, 346
- размер 223
- рутения 146, 147
- силоксановый 186
- структура 147
- фрактальная размерность 204

Кластеризация 42

Ковалентная прививка, механизм 128, 131, 179

Комплекс(ы)

- адсорбированный 464
- активный 369
- алкоголятный 122
- аллильный 144, 494
- амидный 290
- аммиакатный 299

Комплекс(ы)

- анионный 369
- асимметрический 479
- ацетонитрильный 495
- белково-углеводный 544
- бензильный 144
- биметаллический 488–489
- бипиридилный 487
- биядерный 148–150, 477
- включения 365–366, 444–445
- галогенсодержащий 147, 463–464
- гетеробиядерный 144
- гомогенный 477
- диастереомерный 367, 439
- димерный 149
- динамический 199
- дитиокарбаматный 290
- с донорными молекулами 82
- иминодиацетатный 423–424, 464
- ионный 79
- карбеновый 493
- карбонатный 59
- карбонильный 145, 490–491
- кластерный 145–147
- константа устойчивости 359
- координационный 89
- люминесцирующий 463–465
- металл-енолятный 288
- металлциклобутановый 493
- нанесенный 290
- никель-германиевый 144
- никель-оловянный 144
- окрашенный 289
- основания Шиффа с металлом 299
- с переносом заряда 14, 105, 362, 365–367, 415
- переходных металлов 14, 26, 72, 162
- поверхностный 115, 144–145, 290, 356–358, 365, 368–369, 413, 424–426, 443, 464
- полициклический 149
- полиядерный 148, 486
- порфириновый 162–163
- промежуточный 101
- протонированный 424
- $\pi - \pi$ 440
- разнолигандные 365–366, 464–465
- родийгексафторацетатный 495
- смешанно-лигандный 369
- солеобразный 122

Комплекс(ы)

- тетрафенилпорфириновый 481
- трехъядерный 491
- трис(бипиридилный) 470
- устойчивость 367–368, 427
- фенантролиновый 463
- флуоресцирующий 471
- фосфоресцирующий 465
- фталацианиновый 149, 151, 481, 487, 494
- циклопентадиенильный 144, 149, 481
- циркониевый 482

Ковалентная прививка 128, 131, 179

Комплексные кислоты 74, 136

Константа(ы)

- Генри 308–309, 315, 373
- гомосопряжения 353
- диссоциации 350, 353, 356, 419, 556
- избирательной адсорбции 151
- жидкофазного окисления 153
- Киселева–Журавлева 40, 49
- комплексобразования 356
- Мак-Рейнольдса 312
- кислотности 282, 351–353, 361
- образования комплекса 424

Константа(ы)

- основности 282
- протонизации (протонирования) 284, 347, 349, 351, 356, 359–361
- – кажущаяся 347–351
- равновесия 314, 318–319, 356, 424
- распределения 316, 383
- связывания иона 357–358
- скорости 127, 153, 157
- сорбционного равновесия 308
- уравнения БЭТ 372–373
- устойчивости комплексов 359, 369, 427

Контакты 474, 479, 483–485, 487–490, 493

- восстановления 481
- гетерогенные 13, 149, 474, 476–477, 480, 485, 492–494
- гомогенные 474
- железосодержащие 491
- никельсодержащие 481, 486
- родиевые 475–477

Концентрирование

- из биосред 389, 553
- из воды 382–387
- из воздуха 381–382

Концентрирование

- ионов металлов 378, 429, 463, 465, 471
 - микроэлементов 462
 - неорганических соединений 389
 - из пищевых продуктов 387
 - на поверхности раздела 10
 - поверхностно-активных веществ (ПАВ) 385
 - органических соединений 379–380, 462
 - экстракционное 383
- Коррозия 10, 33, 130–131, 325, 368
- защита от 14, 128, 130–131, 137
- Коэсит 39
- Краун-эфир(ы) 14, 366, 367, 411, 421–422, 443–444, 469
- полость внутренняя 422
- Кремнезем 12, **24–27**, 143–148, 159, 177–179, 182, 243–250, 283, 287, 302–306, 329, 332–334, 370, 404–406, 425, 436, **454**, 526, 531
- активированный 208
- активный 41
- аморфный 38, 40, 46–53, 55, 58, 552
- Бейкера 53
- гидратированный 221
- гидроксильированный 49, 177, 299, 370
- гидрофильный 247
- гидрофобизованный 373, 382, 394, 396
- гидрофобный 243
- дегидроксильированный 177
- каталитическая инертность 25
- как катионообменник 410
- кристаллический 38–39, 47
- макропористый 436
- мезопористый 240, 328, 331
- микропористый 38, 49
- модель поверхности (Журавлева) 49
- неактивированный 88
- пирогенный 404
- плавленый кварц 43, 225, 248, 386, 525
- планарный 192
- плотность 31, 40, 47
- пористый 194–196, 201, 208, 241, 246–250, 278, 291
- промышленный 44–45

- Кремнезем
растворимость 26
строение поверхности 46–56
структура 38–45
узкопористый 177, 198, 201, 303, 436
- Фишера 52
фрактальная размерность 36–38
широкопористый 36, 44, 95, 198, 202, 211, 394, 400, 403–404, 543
- Кремния диоксид 26, 58, 118, 126, 160, 192, 255, 291, 405, 415, 471, 476, 482, 489, 501
- Кристобалит 38, 46–48, 52–53, 55
- Критерий
выбора комплексообразующих лигандов 424
качества прививки 96–97
оценки полярности окружения 214
расчета вкладов в энтальпию 318
сравнения 335
типа распределения 200
- Лиганды 143, 145–149, 152, 299, **356–361**, 368, 424–425, 428, 439, 443–446, 464, 475, 481, 485–487, 494–495, 505
алкильные 402–403
алкокси- 143
аминопропилсилильные 347
ацетокси- 143
галогенидные 143
диамагнитные 290
закрепленные 7, 357, 425, 426
карбоксильные 427
комплексообразующие 424
макроциклические 493
нейтральные 368
оптически активные 479–481
органические 7, 70, 128, 463
парамагнитные 290
привитые 285, 346, 351–357, 369, 378, 425, 447
протонированные 369
семихиноновые 291
фосфиновые 162, 480, 485–486, 489–490
хелатирующие 147
хиральные 365–366, 412–413, 439–440, 444–445, 479–481
- Линкер *см.* Ножка
- Литийорганические соединения 70, 73–79, 82, 84, 405
- Литография электронно-лучевая 253
- Магнийорганические соединения 70, 73, 77, 79, 405
- Макроциклы 14, 366–367, 421, 443, 445, 493
- Макропоры **32**, 43, 123, 304, 328, 331
- Масс-спектрометрия 185, 188
- Матричная сборка 149
- Матричный подход Плакетта–Бермана 495
- Матричный синтез 149
- Матрица **15**, **116**, 286, 347, 367, **379–380**, 462, 542
биологическая 544–545
гидролитическая устойчивость 424
глицидил-метакрилатная 426
для ВЭЖХ-сорбентов 361
кремнеземная 12–13, 54, 100, 118, 134, 160, 287, 353, 418, 444, 451, 453, 456–457, 460
минеральная 116, 153–154, 163, 361
модифицированные силикагели 544
непористая 357
октадецилсилильный (ОДС) сорбент 532,
ормосилов 468
полистирол-дивинилбензольная 426
полиуретановая 551
полифторированная углеводородная 392
полярная 347, 368
пористая 18, 389
растворение 282
степень активирования 282
сферическая 453
твердофазная 141–143
цеолитная 148–149, 481, 485–488, 494
эпоксикремнеземная 109
- Мезопористые мезоструктурированные материалы 42
- Мезопоры **32**, 123, 304, 328, 331
- Мезофаза 42
- Меркаптопропилтриалкоксисилан 118, 252
- Металлокомплексы 7, 13–14, 291, 299, 369, **473–496**
закрепление 13, 70, 143–153, 479–480, 487, 489

Метатезис олефинов 474, **492–493**

Металлорганические соединения 70–71,
73, 75, 77, **79**, 81–84, 139, 143–
144

Метод(ы)

вдавливания воды 248–249, 328, 329–
333, 336

Вильгельми 368

иммобилизации 14, **90–100**, 105,
145, 154–156, 162–163, 206, 207,
407, 445

ионных проб 261

компьютерного моделирования 220

конкурентной хемосорбции 209, 212

коноскопии 191

лигандного обмена 483

матричной изоляции 160

матричных (молекулярных) отпе-
чатков 251, **256–258**

Меррифилда 13

микроконтактной печати 255, 505

модифицирования поверхности
кремнезема 102–104

NEXAFS (Near Edge X-ray
Absorption Fine Structure)
204

парамагнитных меток 199

Пинкертона 528–531

поверхностной сборки 105, 107–108,
115–116, 144–147, 154, 173, 208–
209, 350, 407, 413, 443, 482–483,
489, 535, 540

погружения пластины (Вильгель-
ми) 328

сидячей капли 233, 248, 326, 328

сорбционно-люминесцентный 463

сорбционно-рентгенофлуоресцентный
465

сорбционно-спектральный 462

статической адсорбции паров 370,
373, 396

стерической (топологической) гете-
рогенизации 148

in situ суживающихся пор 151

с использованием тетрацианохино-
диметана (TCNQ) 203, 209

титриметрические **282**, 344, 353, 558

Механизм

анионообменный 463–464

взаимодействия

– – жидкости с поверхностью нано-
пор 330

– – модификатора с поверхностью
286–287

– – привитый слой–жидкость 228

– – спиртов с кремнеземом 89

ионообменный 424, 428

катионообменный 423

комплексобразовательный 423, 464

координационный 426

модифицирования 100

молекулярного распознавания 257

образования поверхностных струк-
тур 204

окисления 485

островковый 132, 205, 208, 212

равномерного распределения 198,
205, 208

радикально-цепной 484

разделения 362, 365–367, 426, 428,
446, 452

разрывной 334

распределительный 400, 402

реакции 51, 80, 97, 127, 177, 286, 294,
475, 483, 491

– – модифицирования 100

случайного распределения 208, 212

смачивания 228–229

удаления силанольных групп 54

удерживания 380, 402–403, 446, 551

формирования

– – активных центров 482

– – поверхностных структур 54

хроматографический 527

эксклюзионный 531–532, 541

электрофильного замещения прото-
на 91

Микотоксины 387, 390, 459

Микровзвешивание пьезокварцевое 322,
323, 498

Микропоры **32**, 123, 304, 426

Микроскопия

атомно-силовая 10, 44, 131–132, 188,
198, 204, 210, 220, 251, 254, 393

зондовая 191

оптическая 33, 35, 330, 333, 498, 506

сканирующая зондовая 214, 219

сканирующая силовая 438

сканирующая туннельная 10, 204,
255

Микроскопия

- сканирующая электронная 199, 204, 438, 498
- электронная 42, 254, 549

Миоглобин 446, 551

Модель

- поверхностной пленки 320
- полидентатного связывания (Филлиппова) 356, 357
- полидентатных центров (Кудрявцева) 359, 361
- полностью вытянутых алкильных цепей 192, 194

Модификатор(ы) 15

- алкенилтрихлорсиланы 188
- алкилбордигалогениды 139
- алкилоловоалкоксиды 136–137
- алкилологогидриды 137
- алкилоловохлориды 136–137
- алкилтиолы 119
- алкилфосфоновые кислоты 137–138
- алкоксисиланы 173
- аминометилтриэтоксисилан 174
- аминопропилтриметоксисилан 251
- аминопропилтриэтоксисилан 174
- аминоундецилтриэтоксисилан 174
- ангидриды алкилбороновых кислот 140
- бромпропилтрихлорсилан 395
- n*-бутилфосфоновая кислота 138
- взаимодействие с поверхностью 286–287
- диалкилдисульфиды 119
- кремнийорганический 91
- метакрилоксипропилтриметоксисилан 469
- ментилдиметилологогидрид 135
- монофункциональный 91
- октадецилдиметиламиносилан 398
- октадецилдиметилморфолин 398
- октадецилсиланы 398
- октадецилтриметоксисилан 187
- октадецилфосфоновая кислота 132, 138
- октилтрихлорсилан 174
- органические дисульфиды 174
- полифторалкилсилан 392
- производные диалкилбориновых кислот 139

Модификатор(ы)

- сложные эфиры фосфорной кислоты 138
 - тетраалкилстаннан 134
 - тетрабутилолово 133
 - тетраорганилстаннан 133
 - триалкилбораны 138
 - трибутилологогидрид 135
 - триметилхлорсилан 175
 - триорганилбораны 138
 - трис(триметилсилокси)хлорсилан (трис-ТМС) 237
 - трифенилхлорсилан 174
 - трифункциональный 91
 - фенилоловохлорид 136
 - фенилтрихлорсилан 174
 - фосфоновые кислоты 138
 - фторированные моноалкилфосфаты 137
 - фторированный алкилтрихлорсилан 137
 - функциональные группы 68, 93–95, 99, 105, 189, 317, 458, 468
 - хлоралкилсиланы 400
 - хлорфенилтриметоксисилан 288
- Модифицирование 320, 336
- алюминием 411
 - аминогрупп 537
 - аэросила 90, 286, 288, 535, 536
 - белками 497, 550, 552
 - белков 550
 - борорганическими модификаторами 81, 138–140
 - глицидолом 529
 - динамическое 533–534, 553
 - жидкофазное 96–97
 - катализаторов (контактов) 479
 - кремнезема 88–118
 - бензилдиметилхлорсиланом 96
 - бромпропильными группами 395
 - вводе 100
 - дифенилметилхлорсиланом 96
 - метилхлорсиланами 90
 - октилтрихлорсиланом 92
 - полифторалкилсиланами 392
 - спиртами 88–89, 159, 381, 391
 - трифенилхлорсиланом 96
 - трифункциональными силанами 93
 - фенилдиметилхлорсиланом 96

Модифицирование 320, 336
кремнезема 88–118
— — фосфинами 91
— — хлорсиланами 98–99
кремнийорганическими соединениями 157–158
мезопористых кремнезёмов 240
мембран 506
металлического алюминия 130–131
металлокомплексными соединениями 143–153
механизм 100–102
минеральных материалов 26, 467, 368
монослоев 180, 188–189
монослойное 250
некремнеземных поверхностей
— — кремнийорганическими соединениями 124–128
— — органическими гидридами 125
— — реагентами 119
— — термической обработкой 119
— — тиолами 118
неорганических оксидов 124–138, 296
объемное 379
одностадийное 410
оксида алюминия 56, **130–133**, 138
оксида ниобия 133
оксида(ов) 28, 67, 69, 74, 468
— — олова 296
оксидом алюминия 411
оксидом титана 291
органических полимеров 27, 28
ормосилов 468
парофазное 96–97
плазмой крови 552
поверхности 17, 20, 33, 35, 70, 78, 90, 233, 372
— — адсорбентов 300
— — активных углей 123
— — алмаза 120
— — алюмосиликатов 132
— — внешней 537, 556, 564
— — внутренней 537, 540
— — графита 121
— — графитированной термической сажи 122–123
— — дефектов 158–160
— — диоксида

Модифицирование 320, 336
поверхности 17, 20, 33, 35, 70, 78, 90, 233, 372
— — диоксида
— — — олова 25
— — — титана 57, 124–130, 133
— — — циркония 57, 124–130
— — имоголита 133
— — золота 119, 252, 253–255
— — корунда 138
полимерами 153–158
полисахаридов 366
полиэтиленимином 410
пористых керамических мембран 138
последовательное 209, 212
привитого полимера 389
пьезокварца 322
силанами 74, 154, 473
силанольных групп 287
силикагеля 287, 472
силиката алюминия 136
слюды 132
смесями модификаторов 209, 211
сорбентов 406
— — фторсодержащих 388
углеводами 497
углеродных материалов 120–123
фотолитографическое 505
фторполимерами 156
функциональных групп 535
химическое **11–15**, 25–28, 33, 35, 38, 175, 194–197, 280, 362–363, 436, 453, 456, 497, 505
— — условия 93, 96, 98, 112, 113, 192, 204, 206, 210, 223, 224, 258, 393
хиральными лигандами 479
Молекулярные слои, модельное число 554
Монослой *см. также* Покрытие 24, 126, 128, 129, 194, 219, 220, 225, 234, 256, 264, 497
адсорбированный 228, 255, 406
активных соединений 473
алкиламинов на платине 227
алкилгидроксаметовой кислоты 132
алкилдиметилхлорсиланов 179, 183, 192, 218, 225, 226, 236, 261,
алкилкарбоновых кислот 132, 226, 227

Монослой *см. также* Покрытие

алкилсиланов 183, 184, 194, 320, 334
 алкилсилоксанов 186, 237
 алкилтиолата на благородном металле 119, 133, 181, **188–190**, 194, 213, 219, 220, 239, 252–255, 499, 502
 аминопропилтриалкоксисиланов 251, 261
 алкилтрихлорсиланов 178, 187, 191–192, 206, 220, 264, 500
 алкилфосфоновых кислот 133, 181, 206
 алкильный 222
 атомов углерода 121
 бинарный 210–12
 биоинертность 502
 бромалкильный 187
 высокоупорядоченный 132, **180–189**, 205, 373
 гиббсита 133
 гидроксильный 267, 268
 гидрофильно-гидрофобный 232, 500
 гидрофильный 267, 268
 гидрофобный 234, **262–266**
 емкость 31, 155, 300, 301, 372, 374
 ковалентно-привитый 175, 177, **179**, **180**, **183**, 192–196, 225, 226, 228–229, 233, 236, 237, 264, 374
 с концевыми карбоксигруппами 173
 Лэнгмюра-Блоджетт 183, 185, 205, 210, 227
 меркаптопропилтриметоксисилана 252
 модель сборки 184, 185
 моноклорсиланов 177
 наращивание 140
 неплотно заполненный 204, 205, 223
 нечетный 227
 октадецилдиметилхлорсилана 192
 октадецилтрихлорсилана 184, 187, 191, 204, 205, 230
 октадецилфосфоновой кислоты 131–132
 олеофобный 263
 перфторалкильный 238
 плотнейший 66, 184, 186, 392
 плотный 175, 195, 300, 301, 305, 306, 499, 500, 525, 536
 на поверхности

– диоксида гафния 126
 – диоксида титана 124–128
 – диоксида циркония 124–128, 378
 – кремнезема 203, 239
 – оксида алюминия 130, 133
 – оксида кремния 181
 – сапфира 131
 поли(N-изопропилакриламида) 221
 поперечно-сшитый 125
 пористый 237, 238
 предельно (плотно) упакованный 18, 189, 190, 197, 204, 205, 234
 привитых молекул 93, 416, 469
 разупорядоченный 132, 133, 183, 185, 187, 205, 206, 219, 220, 226
 рост 131
 самособирающийся 19, 20, 124, 131, **178–189**, 191–196, 204, 219–222, 226–230, 236, 241–242, 264, 324, 399
 сераорганических соединений 188–189
 смачиваемость 223, 226
 смешанный 210, 211, 232, 233, 239, 251, 260, 501
 сорбционная емкость 155
 спиртовой 189, 278
 стабильность 178
 толщина 132, 523
 триметилсилильный 21, 223, 235, 237, 258
 триметоксисиланов 191
 трихлорсиланов RSiCl_3 181
 фенилхлорсилана 113
 функциональный 187, 188
 хемосорбированный 181
 четный 227
 элементоксохлоридный 141
 этиленгликолей на золоте 219
 Морфоллин 136, 258, 392, 396
 Мультифаза 115, **410**, 437, 527

Наноструктуры 60, 254, 255

Наслаивание

атомное 143

ионное 143

Наслаивание

молекулярное 13, 70, 122, **140–143**, 153, 173

Ножка 16, 18, **68**, 93, 95, 112, 150, 151, 217, 218, 353, 370, 408, 409, 412, 415, 440, 441, 444, 477, 534, 545

Носитель(и) *см. также* Подложка, Матрица **15–21**, **25–28**, 184, 207, 213–216, 346, 357, 390, 398–400, 436, 490, 531, 543, 557

активированный 116–118

инертный 13, 307

интерметаллидный 481

катализатора 43, 99

кремнеземный **15**, 25–27, 43, 46, 55, 95, 99, 100, 103, 108, 111, 116–118, 147, 244, 294, 301–304, 330–334, 351, 383, 392, 394–397, 403–407, 438, 455, 457–462, 471, 482–486, 526–536, 541, 559

минеральный 26, 28, 30, 35, 70, 153–158, 163, 256, 285, 361–363, 368–369, 379, 388, 467, 473–477, 481

некремнеземные 118–133

оксидные 13, 15, **26–28**, **30**, 69, 76, 100, 133–143, 145, 280, 295, 296, 344, 350, 379, 468, 476, 482–483, 489, 492–494, 523

оптически активный 479

органополимерный 11, **15**, 27, 28, 35, 106, 154, 332, 415, 474–475, 480, 525

полиуглеводный 524

пористый 194, 195, 199, 240, 241, 245, 330–332

термическая стабильность 26

углеродный 15, 119–124, 299, 496

фрактальность 33–38

химия поверхности 25–61

цеолитные 7, 148–153

Овальбумин 446, 551

Овомукоиды 366, 446, 543, **544–545**, 549, 553

Окисление

алканов 487

бутоксигрупп 89

водорода 156, 473

гетерогенных металлокомплексных катализаторов 490

гидразина 493

двойной связи 188, 266, 268, 486, 487

диарилборных кислот и их эфиров 139

Окисление

дибензилового эфира 493

комплексов оснований Шиффа с Cu и Co 299

кумола 485–486

меркаптанов 488

модифицирующих групп 281

олефинов 484, 488

органических соединений 473

привитых алкильных групп 254

родия 145

стирола 485

сульфид-иона 494

тиолкремнезема 118

углерода 121, 123

циклогексена жидкофазное 153, 485–487

цистеина 485

Оксид(ы)

азота 525

– – восстановление 481

алюминия 26, **56**, **57**, 67, 74, 78, 118, **130–133**, 135–138, 174, 266, 284, 291, 362–363, 378, 381–382, 405, 411, 415, 474, 490, 497, 523

железа 67, 138

кремния *см.* Кремния диоксид

меди 67, 174

металлов 238, 467–468, 491

– – благородных 26

– – переходных 26, 78, 125, 126, 492–493

неорганические 15, 25, **28–30**, 32, 42, 49, 50, 78, 156, 174, 286, 288–292, 329, 364, 369, 439–440, 471

поверхностный 123

смешанные 288, 291

тантала 118, 138, 362

титана 26, 42, **57–59**, 74, 118, 124, 128, 138, 173, 255, 291, 363, 416

цинка 25, 67, 291

циркония 2 6, 42, **57–59**, 118, 124, 128, 138, 284, 362–364, 405, 415, 416, 497, 523

Оксипролин 3 69, 412, 419, 443, 447

Олигодиметилсилоксан 264, 373, 374

Олова диоксид 25, 344

Органиловогалогениды 77

Оросомукоид 366, 446

Папаин 529

Парамагнитная метка 198–200, 202, 290, 344

Парамагнитный зонд 344

Пептиды

дипептиды 529, 530

трипептиды 529

сборка олигопептидов 13

твердофазный синтез 110

циклические 366–367

Перфторалкилсилан 210

Пирографит 60

Плотность прививки **16, 17**, 68, 74, 81, 93–98, 108, 109, 124–137, 175, 193–195, **242–244**, 311, 402–403, 455, 557

высокая 98, 109, 116, 117, 124, 126, 145, 174, 185, 248, 400, 413, 453

максимальная 17, 24, 129, 175–178, 200, 241–244, 246, 364, 400, 425, 469

низкая 16, 68, 124, 349, 392, 413, 534

предельная 205, 213

промежуточная 234

эффективная 178

Поверхностная концентрация

привитых групп **16, 17**, 37, **38**, 93, 98, 111–115, 141, 199, 217, 219, **279–282**, 285, 295, 393, 414, 540

силанольных групп 27, 41, 47, **49**, **50**, 90, 92–93

Поверхностно-модифицированные материалы (ПММ) 11, 13, **16**, 18, 19, 25, 27, 28, **68**, 143, 154–158, 197, 279–285, 290, 380, 463, 465

применение **390–506**, 523

Поверхностные центры

апротонные 28–30, 56–59, 81

брэнстедовские 28–30, 56–57

кислотные 56, 57, 116, 293

льюисовские

– – кислотности 29, 57, 59, 74, 76, 126, 137, 314, 474

– – основности 57, 59, 126, 314

основные 28–29, 56–57

протонные 28–30, 56–57, 75

Поверхность

внешняя 18, 31, 32, 46, 133, 146, 150, 152, 347, 396, 426, **527–544**, 552, 553, 555–560, 564, 565

Поверхность

внутренняя 18, 31, 46, 525, **527–543**, 555, 558–560, 564

гетерогенная, модель 439

гидрофильная 12, 51, 52, 122, 184, 221, 232, 247, 261, 262, 267, 268, 336, 501, 524, 527–529, 531, 551

гидрофильно-гидрофобная 223, 505,

гидрофобная 12, 51, 52, 122, 221, 222, 239, 247, 251, 262–266, 374, 383, 392, 500–502, 524, 529–531, 551

механизм заполнения 126, 130, 187, 196, 197, 204, 206

октадецилсилильная 531

олеофобно-гидрофобная 388, 392, 393

степень заполнения 17, 18, 91, 195, 196, 200–204, 248, 250, 357, 374, 452, 551

супергидрофобная 137

Покрытие см. также Монослой

адсорбционное 450

аминопропильное 529, 537

биополимерное 541, 549–552, 554, 557, 558, 564

гидроксильное 48–49

гидрофильное 262, 363, 527, 539

гидрофобное 68, 228, 248, 527, 529, 539

горизонтально запolyмеризованное 399, 400

дефекты 437

диметил-октадецилсилильное 401

защитное 25, 543, 555

изменение гидрофобности 405, 437

изменение полярности фазы 399

максимальное (плотнейшее) 89, 93, 98, 185, 399, 405

многослойное 143, 153, 155, 193, 228, 322, 555

монослойное 31, 44, 99, 155, 194, 197, 301, 394, 399, 400, 404, 417

неполное 399, 404, 405

островковое (кластерное) 126, 131, 157, 191, **197**, 198–200, 203–209, 259, 336, 346, 356

плотное 160, 288, 382, 543, 555

плотность 94–96,

полимерное 116, 179, 302, 323, 336, 392, 395, 396, 417, 523, 525

- полиэтилениминовое 158
полное 157
полифторсодержащее 156, 336, 388, 392, 397, 417
равномерное 157, **197–205**, 240, 260, 261, 346, 360
реакционноспособное 324
для сенсоров 322–323
случайное 198
смешанное 534
стабильность 157, 330, 335, 404
фосфонатное 131
цвиттер-ионное 533
экранирующее 535, 564
- Поликонденсация
гидролитическая 161
- Поликонденсация
модификаторов 99, 103, 112, 125, 468
молекул кремнекислоты 40
мономеров на поверхности минеральных носителей 154, 155
с образованием полициклосилоксанов 128
в поверхностном слое 155
- Полимеризация
алкилтрихлорсиланов 193
алкоголятов 161
ацетилена 488
гидрогеля 42
глицидоксипропилтриэтоксисилана, частичная 534
глутарового альдегида 549
под действием
– – видимого света 157
– – виниловых мономеров 157
– – гамма-облучения 156
– – тетрафторэтилена 156, 388
– – ион-радикалов 156
– – радикалов 156, 157
N-изопропилакриламида 221
инициаторы 221
метатезисная 415, 474
мономеров в поверхностном слое матрицы **154–158**, 322, 467, 469, 474
мочевины и формальдегида 43
олефинов 74, 481, 482
прививочная
– – полиэтиленгликоля 498
– – силанов 154–158
радикальная 448
с участием кратных C—C-связей 75
степень 177, 499, 559
этилена 482
этоксисилана эмульсионная 43
- Полисахариды 366–367, 450, 500,
Полифторалкилсилан 392
Полость внутренняя 334, 444–445
Порометрия
водяная **329–336**, 345
ртутная 31, 246, **328**, 334–336, 345
- Поры
диаметр 25–27, 31, 32, 42, 43, 113, 162, 216, 243, 244, 362, 401, 404, 436, 437, 490, 526–531, 557
– – критический 240–244
– – средний 328–333, 455, 456
– – эффективный 300, 301, 304–305
модель 66, 244, 246, 455
распределение по размерам 123, 219, 240, 242, 302–305, 311, 328, 330–334, 336, 394, 403, 531, 540
объем 31, 32, 43, 157, 194, 243, 244, 329–331, 383, 455, 456
– – общий 305, 329
– – средний 403
– – удельный 300–305
- Площадка
адсорбционная 32, 35, **66**, 300, 301, 303, **305**, **306**, 313
молекулы в привитом слое 17, 175, 197, 206, 261
в монослоях Лэнгмюра–Блоджет 183
в монослой плотнейшем 188
посадочная 259
– – бензола на кремнеземе 38
– – трифенилсилана на кремнеземе 278
элементарной ячейки 19
- Потенциометрическое титрование 282, 347
- Прививка оптически активных аминокислот 114
- Привитые группы **15–20**, 103, 115, 238, 279, 281, 282, 286, 289, 293, 295, 379, 531, 544
алкилдиметилсилильные 93, 94, 292
N-алкилпиридиновые 506

- алкилсилильные 94, 178, 183–187, 195, 215, 216, 247, 249, 344, 406
- алкильные 128, 186, 189, 215, 219, 226–228, 235, 254, 287, 293, 301, 370, 372–374, 379–385, 391–392, 397–406, 407, 410, 412, 457, 458, 523, 537, 539, 544, 546
- амино- 21, 24, 95, 108, 155, 239, 252, 253, 262, 284, 294, 298, 346–348, 350, 355, 394–396, 417, 536–537, 540, 541
- аминокислотные 419–23
- аминопропил-N-глицидольные 529
- аминопропильные 105–107, 117, 289, 347, 356, 369, 394, 438, 473, 477, 485, 493, 529, 537, 540
- ацетокси- 94, 288
- бензилдиметиламино- 110
- боронатные 261
- бромалкильные 344, 537
- бромпропилсилильные 173, 395, 396, 537, 540, 544
- бутилдиметилсилильные 93, 459
- бутилстанильные 296
- бутокси- 89, 372
- взаимодействия
- – между собой 287, 289
- – с водой 499, 502
- – с кремнеземной матрицей 287, 289
- винилсилильные 288, 372
- галогеналкильные 20, 105, 118
- гексадецилсилильные 94, 371, 383, 384, **406**
- гликолевые 438
- глицерилпропильные 529, 534
- глицидоксипропилсилильные 155, 537
- глицильные 529
- дiazониевые 117
- диметиламинные 94, 288
- диметилсилоксановые 265
- диметилоктадецилсилильные 291
- диольные 285, 363, 537, 539
- дифенилсилильные 384
- имидазольные 485
- ионообменные 108, **409–422**
- заряженные 130–131
- карбоксильные 111, 117, 120, 155, 173, 189, 350, 355
- карбонильные 120
- кислотные 350–355, 378, 523
- комплексообразующие 285, 288, 356–362, 413, 423–427, 464–465, 523
- краун-эфирные **421–422**, 469
- меркаптопропилсилильные 252
- метакрилоксипропильные 155
- нитрильные 94, 95, 111, 155, **303**
- октадецилдиметилсилильные 93, 192, 291
- октадецилсилильные 98, 129, 240, 380, 384, 386, 398, 454, 389
- октадецилфосфоновые 129
- октилдиметилсилильные 93
- октилметилсилильные 93, 154
- октилсилильные 93, 371, 380
- перфторалкильные 238, 252, 372, 505
- поверхностная концентрация **16**, 37, 38, 98, 113, 297
- полифторуглеводородные 26, 302, **392–394**, 396
- сложноэфирные 94, 95, 111, 117, 344
- спиртовые 111, 117, 118, 155, 189, 278, 391
- сульфо- 113, 278
- сульфопропильные 559, 560
- тетранитрофлуореновые 106
- тиольные 118, 173, 395
- тозилокси- 117
- триалкилстанильные 134–135, 296
- триизопропилсилильные 177
- триметилсилильные 24, 93, 94, 124, 177, 234, 237, 280, 288, 292, 294, 332, 399
- триметилсилоксановые 265
- трис(триметилсилокси)силильные 237–239, 261
- трифенилсилильные 177
- углеводородные 236
- фенилизоцианатные 391
- фенильные 113, 372, 385, 386, 394, 396, 406
- фосфиновые 475
- фторалкильные 302, 374
- фторуглеродные 523
- функциональные полярные 99, 108, 120–121, 141, 187, 229–231, 249, 261, 262, 265, 282, 319, 346, 351, 364–373, 378, 379, 382, 385, 394,

- 406–408**, 416, 458, 468, **470**,
535, 544, 552, 556, 558
хиральные **413**, **414**, 439–440
хлорметильные 114, 155
хлорпропильные 109, 155, 288
цианалкильные 155, 458, 537
циклодекстриновые 445
эпоксид- 94, 105, 108, 116, 294, 363,
438, 537
этилендиаминовые 284, 505
- Привитый слой 17, 18, **19**, 21, 24, 74, 76,
127, 128, 130, 140, 143, 145, 155,
175–268, 278–282, 287, 292–297,
306, 320, 323, 325, 327, 328, 330,
336, **430–435**, 499
арочная структура 347, 394
бинарный 209–212
внутренний 540
вязкость 215, 216
геометрия 240–245
гидрофильный 268
гидрофобный 228, 245–247, 249, 250
дефекты 222
дизайн 251–268
жесткость 213, 233–234
на золоте 119
конформационные и фазовые пере-
ходы 218–221
методы исследования 279–38, 370–
375, 392, 463
минимальный размер фрагмента 19
модель 217, **240–242**, 244
мономолекулярный *см. также* Мо-
нослой 16–18, 24, 113, 126–129,
140, 141, 153, 173, 175, 177, 179,
183–189, 192–196, 206, 214, 219,
220, 225–228, 233–239, 256, 264,
278, 379, 416, 469, 497, 525
монофункциональный 20
набухание 226
неорганических веществ 142
олигомерный 227, 375
плавление 218
плотнейший 184, 227, 234, 457
подвижность 213
полимерный 103, 113, 130, 154, 158,
177, 193, 196, 214, 281, 306, 394,
447
полимолекулярный 19,
полифункциональный (смешанный)
115, 197, 210, 217
поперечно-сшитый фрагмент 193
в порах 240–245
разрушение 111, 114, 118, 124, 249,
281, 287, 381
разупорядоченный 129, 132, 213, 226
на серебре 119
смешанный 210–212
субмоно- 197, 198
толщина **191–196**, 211, 228, 242–246,
320, 382, 523, 539
упорядоченный 127, 129, 130, 187,
227
устойчивость (стабильность) 111,
112, 124, 125, 138, 381, 458
функциональный 229
- Пробоподготовка 382, 386, 389, 390, 527,
533, 545
- Пролин 367, 412, 419, 443
- Протолитические
– – свойства 346–356
– – характеристики 349, 351
- Пьезокварцевый
резонатор 322, 345, 471, 472
толщиномер 322
- Равновесие**
адсорбционное 59, **299**, 306, 315, 373,
385, 402, 498
гомогенное 238
ионное 238
ионообменное 406, 416, 424, 427–428
кисотно-основное 238, 282, 283, 471
комплексобразования 356, 357, 359,
360
протолитическое 346, 351
протонирования 359
сорбционное 155, 265, 307, 308, 370,
382
- Рассеяние
нейтронов 35, 213
рентгеновских лучей 35
- Реактив Гриньяра 73, 75–77, 79, 84
- Реактор
вакуумный 97
каталитический 25, 28
ферментативный 447
- Реакция(и)
азосочетания по ариламиногруппам
471

- активации
 - с кремнеземных носителей 116
 - связи 475, 494
- алкенов с фосфористой кислотой 80
- алкилирования 83
 - по аминогруппам 537
 - по бромгруппам 537, 538
- алкилтиолов с золотом 188
- алкилтрихлорсиланов 24, 193, 178, 179, 185–187, 194
- алкоксидов металлов 161
- аминопропильных групп
 - с азотистой кислотой 107
 - с нитроксильными метками 201
 - с сероуглеродом 107
- Арбузова 80, 81
- бифункциональные 294
- блокировки альдегидных групп 550
- бромирования 188
- восстановления хлорсиланов 76
- выход 112
- с гидридсиланами 74, 126, 127
- гидрирования 475–477, 494
- гидроборирования 82, 188
- гидродегалогенирования 495
- гидролиза
 - привитых монослоев 141
 - силанов 130
 - сложноэфирных функциональных групп 111, 112
- гидросилилирования **71–73**, 111, 448, 486
 - механизм 71, 72
- гидроформилирования 484, 489–490
- гомосопрежания закрепленных групп 353
- диэтилфосфита 80
- деалкилирования 78
- дефектов поверхности 158–160
- Дильса–Альдера 323
- замещения 407
- ионного обмена 123
- иммобилизации **16**, 536
- карбонильных соединений с аминопропильными группами 106
- кинетика 223, 320, 322
- кинетический контроль 197
- комплексобразования 356, 463
- конденсации кетона с амином 151
- кремнезема
 - с алкилстанными 133–135
 - с аминопропилтриэтоксисиланом 99, 117, 294
 - с глицидоксипропилтриэтоксисиланом 108
 - с 3-меркаптопропилтриметоксисиланом 118
 - с метиллитием 385
 - с тетрабутилоловом 104
 - с фосфинами 91
 - с хлорсиланами 93, 177–179, 186, 203–206, 227, 294
- кремния с алкил- и арилгалогенидами 70
- критическая температура 205
- лигандного обмена 369
- литийорганических соединений
 - с неорганическими производными фосфора 79
 - с сульфурилхлоридом 84
- метатезиса олефинов 492–493
- метилирования метилиодидом 542
- металлорганических соединений
 - с галогенсиланами 71, 73
 - с тетрахлоридом олова 77
 - с триорганилборанами 82
- Михаэлиса–Арбузова 79–80
- модифицирования механизм **100**, **01**, 294
- с мягкими протонными кислотами 75
- с неорганическими соединениями фосфора 79–80
- нуклеофильного замещения 89, 100
- образования связей
 - Si—C 70, 73
 - Si—O—Si 42, 54, 88, 184, 289, 294
- окисления 123, 268, 281
 - алкенилтрихлорсиланов 188
 - алкильных групп 254
 - кумола 485–486
 - стирола 485
 - циклогексена 484, 486
- оксида алюминия с водой 56
- оксидов металлов
 - с алкилоловогидридами 135
 - с алкилоловоалкоксидами 136–137
 - с алкилоловохлоридами 136–137

- с алкилфосфоновыми кислотами 128, 138
- с производными диалкилбориновых кислот 139
- с триорганическими боранами 138
- оксида титана с силанами 124, 125
- олефинов с участием CO 489–492
- олигомеризации олефинов 483
- олова с алкилгалогенидами 78
- переноса водорода 477
- побочные 20, 25, 76, 83, 92, 135
- на поверхности 20, 61, 111, 112, 198, 202, 203, 208–210, 227, 233, 253, 267, 286–288, 298, 443, 471, 473
- обратимые 323
- окислительно-восстановительные 141, 142
- алмаза 121
- углеродных материалов 119, 122–123
- широких пор 303, 311
- поверхностной сборки **16**, 150, 187, 208–209
- поверхностных групп
 - с алкиловогогидридами 135
 - с аминопропилтриэтоксисиланом 99
 - с борорганическими соединениями 138–140
 - с гидридсиланами 126
 - с диазометаном 11
 - с дихлор-олигодиметилсилаксанами 264
 - с борорганическими соединениями 81
 - с кремнийорганическими соединениями 74, 90, 124, 125
 - с оловоорганическими соединениями 76, 104, 136–137
- поверхностных групп
 - с органическими гидридами кремния 125, 126
 - со спиртами 11, 88–89
 - с тетраметилциклотетрасилоксаном 128
 - с фосфорорганическими соединениями 78, 128
 - с этоксигруппами 294
- полимеризации алколюлятов 161
- поликонденсации 103, 161, 468
- получения
 - гидридсиланов 75
 - тиолов 84
- присоединения гидридсиланов 71
- продукты побочных 20, протонизации 348
- разрыва связи Si—X 280
- синтеза оптически активных изомеров 479
- скорость 101, 102, 129, 161, 301, 528, 531
- стехиометрия 92
- сульфирования 112
- сшивки глутаровым альдегидом 550
- тетрацианохинодиметана с аминогруппами 538–01
- удаления тритильных групп 261
- условия 91, 93, 97, 116–118, 129, 133–36, 161, 187, 192, 206–209, 223, 227, 234, 286, 393, 491, 495
- фенантролиновых комплексов, образования 463
- Фишера–Тропша 490
- Фриделя–Крафтса 79
 - электрофильного замещения 91, 97, 101
- энтальпия 29, 318
- энергия активации 89–90, 491
- эпоксигрупп 108, 109, 116, 208, 425
- эпоксидирования 117, 487
- этерификации силанольных групп 89
- Регидроксилирование 48, 53–55
- Рентгеновская дифракция 184, 186, 190
- Рентгеновское отражение 191, 192, 204, 206
- Рентгеновское рассеяние 35
- Рентгенография 46
- Рентгеноструктурный анализ 39, 42, 548
- Рутения диоксид 146
- Рутил 126
- Самособирающийся слой 124, **178–189**, 191–196, 204, 206, 214, 219–222, 226–230, 236, 238, 241, 264, 399
 - механизм 181
 - модель 178
- Связанная вода 41, 50, 54, 185, 280
- Седиментация 289, 523, 548
- Сенсор(ы) 11, 14, 181, 251, **322–325**, **466–473**

- биологические 14, 252, 322–323, 325, 467, **472**, **473**, 506
массчувствительные 471, 472
оптические 42, 466, **470**, **471**, 472
пьезоэлектрические 466
ферментативные 163, 467, 472, 473
химические 14, 163, 466, 467, 470, 525
электрохимические 467–469, 473
- Сжатие
аксиальное 451, 452, 454, 456, 460
гадолиниевое 427
- Сжатие
деформационное 246, 247
ионитов 410
поверхностное 301,
упругое 247
- Сибунит 60
- Силанизация (силилирование) дополни-
тельная(ое) 93, 99, 109, 213–216,
247, 280, 281, **288**, 292–295, 371,
395, 400, 401, 403, 405, 407
- Силанольное число 40, 49
- Силанольные группы (силанолы) 11, 12,
15, 20, 21, 27, 40, 41, **47–55**, 88–
93, 99–101, 125, 135, 140, 144,
146, 177–179, 282–289, 294, 347–
355, 370, 371, 394, 410, 411, 419,
447, 472
блокирование 93, 444
геминальные 49, 50, 52, 53
дейтерированные 289
доступные 217, 240, 333, 400, 401,
404, 407, 413
вицинальные 50, 54
образование 127
остаточные 214, 216, 234, 238, 239,
280, 288, 302, 346, 355, 370, 374,
381, 391, 400, 407, 534
поверхностная концентрация 27, 41,
47, 49, 50, 90–93
протонирование 239, 240
реакция(и)
– с аммиаком 55
– с алкилхлорсиланом 204, 293
– с галогенидами 140, 141
– с гексаметилдисилазаном 52, 286
– с метиллитием 285
– с тетрахлоридом кремния 140
– с тетрахлоридом титана 141
– с триметилхлорсиланом 53, 90
– с хлорсиланами 90, 175, 177–179,
185
– с щелочами 282
свободные (одиночные) 50–55, 286–
287, 399, 400, 404
связанные 50, 52, 54
типы **49–55**, 347
этерификация 89
экранирование 95, 111, 380, 401, 405,
408, 459
- Силикагель 11, **40–45**, 52, 53, 244, 287,
294, 329, 331–336, 364, 404, 406,
418, 419, 436, 526, 531, 551
глобулярная модель 333
макропористый (широкопористый)
418, 449, 450, 552
мезопористый 36, 336, 530, 531, 534
микропористый (узкопористый)
198, 531, 534, 535
микросферический 161, 526
модель глобулярная 333
сверхчистый 453
- Силоксановые группы 50
определение концентрации 49
реакция(и)
– с аммиаком 55
– с водой 51, 54, 55, 56
– с галогенидами бора 55
– с дибораном 55
– с метанолом 51, 55
– с метиллитием 285
- Ситовой эффект, вторичный 150
- Сканирующая микроскопия 199, 251, 204
зондовая 214, 219
силовая 204, 438
туннельная 10, **254**, **255**
электронная 438, 498
- Слюда 132
- Смачивание 124, 128, 178, 181–189, 192,
205, 219, 221–240, 245, 247, 251,
252, 261–264, 325, 327, 328, 400,
500
гексадеканом 233
гетерогенных поверхностей 222, 223
механизм 228–229
необратимое 248
обратимое 248
ограниченное 327
переход 232, 233

- поверхностное натяжение критическое 230, 231, 263, **325–328**
полное 327
в порах 245–251
принудительное 245
равновесие 326
смешанных поверхностей 223
стандартизация 231
типы 250
условие равновесия 326
функциональных привитых слоев 229
- Сокатализатор 483
- Сорбент 10, 11, 26, 32, 35, 42, 76, 153, 261, 279, 287, 299, 306, **307**, 309, 311–313, 316, 319, 336, 358–362, 364, 380, 387–390, 397
- аминокарбоксильный 355
амфолитный 353
гетероповерхностный 526 сл.
– – гетерофункциональный(MFP) 527
– – двухзонный 531
– – с двухсортовой поверхностью(DZM) 527
– – дифильный(DS) 527, 528, 539–540
– – с защитным экраном
– – – из иммобилизованных белков 541–544, 553–560
– – – из микрочастиц 534–541, 558–559
– – с обращенной фазой на внутренней поверхности(ISRP) 529–531
– – Пинкертона 528–531
– – с полиэтиленгликольной защитой 531
– – с полупроницаемой поверхностью (SPS) 527, 533
– – смешанной функциональности 527, 534
гидрофобный 214, 527
емкость буферная 282, 284
ионообменный 108, 284, 368, 410–412, 416–422
комплексообразующий 290, 356, 361, 368, 378, 395, 423–435
макропористый 108, 332, 335, 418, 436, 444, 449–450, 452, 461
мезопористый 288, 304, 335
микропористый 426, 534
обращенно-фазовый 12, 385, 401, 404, 405, 436, 437, 452, 454, **456–459**, 531–533, 553
оксиды титана и циркония 57, 128
- Сорбент
- органополимерный 283, 436
полимерный 365, 382, 393
полярный 312, 363, 364, 391, 394, 407
тонкопористый 26
углеродный 60, 61, 70, 122
фторполимерный 387–389, 393–394
хиральный 107, 109, 367–368, 378, 412–415, **439–450**
хроматографический 12, 110–111, 294, 353, 361, 528
цвиттер-ионный 419, 532–534, 564
с экранированной гидрофобной фазой (SHP) 531–532
эпоксидированный 108
- Сорбция
- изотерма 361, 383, 554,
– – Ленгмюра 357, 359, 361, 555
механизм 394, 396, 426, 464
теплота 308–309, 311, 318–319, 395, 396, 523
энергия Гиббса 308–313, 394–396
энтропия 308–310, 395, 396
- Спейсер *см.* Ножка
- Спектроскопия
- инфракрасная (ИК, колебательная)
21, 28, 30, 53, 126–130, 133–135, 177–179, 183, 184, 190, 198, 204, 218, 219, 227, **286–289**, 344, 346, 394, 395, 411, 498
– – ИК-Фурье 133, 134, 287
– – диффузного отражения 288,
комбинационного рассеивания (Рамановская) 219
рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС, XPS, ЭСХА, ESCA)
10, 187, **297–299**, 344, 346
рентгенофлуоресцентная 462
ультрафиолетовая (УФ, электронная) **289, 290**, 354
– – диффузного отражения 393, 462, 536–538, 558
фотоакустическая 290, 462, **466**
флуоресценции 199, 212–214

- электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) 21, 199, 202, 203, 207, 209, **290, 291**, 536–539, 558
- ядерного гамма-резонанса (ЯГР, мессбауэровская) 69, 76, 134, 243, **294–296**, 344
- ядерного магнитного резонанса (ЯМР) 10, 49, 128, 212–213, 216, 218, **291–295**, 344, 346, 347
- ^{27}Al 292
- ^{13}C 134, 213, 288, 291–294, 399, 410
- ^{19}F 292
- ^2H 213, 291, 292,
- ^{31}P 314
- ^{29}Si 52, 103, 288, 292–294, 410
- ^{119}Sn 134
- ^{129}Xe 292
- с вращением под магическим углом (ВМУ) 51, 292–294
- высокого разрешения 294
- с кросс-поляризацией (КР) 288, 292–294
- протонного магнитного резонанса (ПМР) 51, 52, 291
- спин-эхо 213, 291, 294, 295
- твердотельная 212–213
- NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) 187, 198, 204
- Стабильность *см. также* Устойчивость 128, 164, 178–181, 390, 404, 446, 447, 450, 452, 468, 473, 476, 492, 496, 550
- гидролитическая 26, 57, 100, 112, 114, 124, 125, 130–133, 136, 153, 157–158, 184, 248, 330, 362, 381, 391, 397, 399, 400, 416, 418, 423–424, 438, 458
- термическая 21, 26, 28, 42, 100, 125, 132, 134, 184, 188, 288, 362, 390, 448
- химическая 57, 452, 456, 467
- Стеклоуглерод 60
- Стишовит 39
- Субмонослой 197
- Сульфокатиониты **112–114**, 311, 524
- Таумасит** 39
- Твердофазная микроэкстракция 386
- Термогравиметрия (ТГ) 51
- Термодесорбция 61
- Термолинзовая спектроскопия (ТЛС) 297
- Термопрограммируемая десорбция (ТПД) 188
- Термолинзовая спектроскопия (ТЛС) 297
- Тетраалкилстаннаны 133–135
- Тетрацианохинодиметан (ТЦХДМ, TCNQ) 202–204, 207, 209, 536, 538, 539
- Тетраэтоксисилан (ТЭОС) 118, 125, 138, 161, 162, 468, 472
- Тефлосорб 393–394
- Тиолкремнезем 118
- Титана диоксид 18, 57, 59, **124–126**, 128
- Титрование
- волнометрическое 285
- кислотно-основное 61, 112, **282**, 283–285, 352–354, 404, 540, 555–556
- кондуктометрическое 282, 283
- кривые 282, 283, 348, 352–353
- кулонометрическое 50
- в неводных средах 283
- обратное 282
- окислительно-восстановительное 282, **285**
- при помощи контактных углов 238, 239
- потенциометрическое 282, 347, 350
- Триалкилсилан 264
- Тридимит 38, 46–48
- Триметилсилан 213, 223, 234, 237, 373
- Трипсин 366, 446, 447, 543
- Трихлоралкилсилан 399, 400
- Углеродные материалы** 119–124
- Угол наклона привитых молекул 132, 182, 183, **189–191**, 194, 204, 220
- Угол смачивания 119, 221–223, 225–230, 232, 233–235, 239, 248, 262, 264–268, 326, 329, 331–335, 500
- гистерезис 233–238, 247, 264–265, 327, 334
- контактный 218, 246, 248–249, 501
- краевой 137, 328, 329, 393
- максимальный
- для воды 119
- для гексадекана 119

- при натекании 222, 225, 227, 229, 233, 237, 245–250, 264–265, 326–328, 334
- при оттекании 225, 229, 233, 245, 246, 249, 265, 326–328, 334
- Удельная поверхность 17, 21, **31–38**, 41–43, 46, 133–135, 162, 194, 195, 235, 242, 243, **279**, **300–306**, 393, 394, 425, **455**, 535
- мольная 211
- Устойчивость *см. также* Стабильность
- белков к денатурации 547
- к высоким давлениям 397, 456
- кинетическая 112
- кластеров 145
- комплексов 350, 357–359, 367–369, 427
- коррозионная 143
- механическая 154, 158, 184, 257, 335, 452, 446, 468
- окислительно-восстановительная 424
- привитого слоя 113
- радиационная 11
- к разрушению 456
- системы связей **69**, 112, 113, 116, 124
- функциональных групп 121
- цвиттер-ионного покрытия 533
- Фаза**
- адсорбированная 301
- активная 488
- амидная 367, 410, 440
- горизонтально заподимеризованная 399, 400
- коллапс 457, 459
- неподвижная 11, 307–312, 316–319, 361, 364, 365, 367–368, 378, 390–392, 396–399, 402–404, 410, 524, 534, 545
- обращенная 399, 400, 403–404, 527, 529
- объемная 185, 190
- Пиркла 367, 440–443
- поверхностная 202, 203, 220
- подвижная 213, 214, 306, 307, 309, 311, 316, 362, 364, 365, 398–400, 403–406, 410, 428, 438, 446, 459, 466
- привитая 213, 354, 390, 398–400, 415, 524
- сметическая 415
- смешанная иммобилизованная 534, 564
- стационарная *см. неподвижная*
- сульфидная 494
- твердая 39, 131, 151, 206
- упорядоченная 202
- хиральная 367–368, **439–450**, **543**
- экранированная 527
- Фермент 68, 261, 324, 447, 472, 473, 478, 528–531, 542, 550
- закрепленный (иммобилизованный) **11–14**, 446, 473
- Фотодеструкция 297
- Фотолитография 251
- Фотоэффект 298
- Флуоресценция 212
- Фрактал 33–36
- Фрактал
- модель неупорядоченного объекта 34
- Фрактальная размерность 34–38, 66, 204, 278
- Фторполимеры 156, 388, 389
- Фуллерен 60,
- Функциональные группы
- у алкоксидов 162
- на алмазе 15, 120–121
- на алюмосиликатах 12
- вклад в *хроматографическое удерживание* 317–319
- на графите 12, 15, 121
- концентрация 27
- модификаторов 68, 93–95, 99, 105, 189, 317, 458, 468
- на оксидах 15
- отщепление 119
- на поверхности *твердого тела* 11, 15, 140, 323, 469, 498, 500, 502, 535, 541
- распределение по поверхности 261
- на саже 12, 122–123
- структурные 15
- число типов 20
- на углеродных материалах 60–61, **119–124**,
- как якорные 76, 81, 91
- Хемосорбция** **10**, 11, 14, 90, 180, 324
- алкилсульфидов 180

- алкилфосфоновых кислот 131
воды 49, 54
карбоновых кислот 69, 128, 132
конкурентная 209, 212
механизм 125, 131, 184, 188
сераорганических соединений 188,
210, 232
силанов 36, 125, 130, 184, 192, 193,
209–212, 228
спиртов 69, 88, 293
станнанов 134
углекислого газа 59
- Химотрипсин 446, 447, 529, 543
- Хроматография 13, 43, 111, 116, 154, 158,
161, 262, 304, 306, **311**, 379, 390,
393, 394, 526
адсорбционная **363**, **364**, 436, 527
аффинная 446, 451
биополимеров 336, **436–439**
газоадсорбционная 315
газовая 11, 26, 27, 154, 306, 307, 309,
311, 312, 365, 373, 380, 381, 386,
390, 392, 393, 396, 398
гель (гель-проникающая) см. экс-
клюдзионная
высокоэффективная жидкостная
(ВЭЖХ) 27, 154, 294, 353, **361**,
365, 378, 380, 397, 452, 527
жидкостная 11, 27, 213, 307, 311,
362–363, 392, 405, 419, 423, 450
инверсионная газовая 370
ионная 411, **416–423**
ионообменная 284, 363, 416, 427, 527
– – механизм 363
ион-парная 364, 405
колоночная, низкого давления 428,
437
комплексообразовательная 363–367,
423–435
– – механизм 428
лигандообменная 109, 363–365, 406,
412, 436, 443
обращенная газовая 313
обращенно-фазовая жидкостная
(ОФЖХ) 214, 398, 400–402,
408, 409, 415, 437, 451, 459
– – модель механизма удерживания
402
препаративная 459
промышленная 27, **451–462**, 525
- Хроматография
прямофазная 364, 408
с прямым вводом пробы (on-column)
386, 438, **527**, 533–534, 542–546,
553, 564, 565
распределительная 363, **364**, **527**
– – механизм 364
сверхкритическая флюидная (СФХ)
448
ситовая см. эксклюзионная
тонкослойная 380, 466
флэш 453
фронтальная 380
хиральная 365, 367, **439–450**, 451
эксклюзионная 106, 311, 362, 436–
438, 451, 452, 525, 557, 558
- Хроматофокусирование 428
- Целлюлаза 446
- Цеолиты
полость внутренняя 148–152
реакции в порах 148
- Центры
адсорбционные 315, 374, 407, 437
асимметрические см. хиральные
биметаллические 489
заряженные 50, 156
парамагнитные 199, 290
полидентатные 359, 360
полярные 371, 374
реакционные 17, 102, 125, 197, 208
роста твердой фазы 206
сорбционные 90, 357, 541
стереоспецифические см. хираль-
ные
фиксации 189, 190, 199, 240, 242
хиральные 413, 441, 442, 445–447,
449, 480–481
- Циклодекстрин, полость внутренняя
444–445
- Циркония диоксид 18, 24, 57, 124, 128,
378
- Экстракция
жидкостная 99, 100, 380, 382, 547
газовая 386
сверхкритическим CO₂ 288
твердофазная (ТФЭ) 379–382, 389,
523
- Электрод 335
из диоксида титана 124

- индикаторный 467, 469
ион-селективный 466, 467
композиционный 468
модифицированный 119, 153, 335, 467, 469
пористый 331
резонатора 322–324
сравнения 466
ферментативный 473, 542
- Электронная дифракция 188
Электрофоретическая подвижность 555
Элементный анализ 36, 112, 134–136, 278, **279–281**, 298, 302, 344, 410, 425, 540, 553–556
Эллипсометрия 184, 189, 191–195, 204, 219, **320, 321**, 498
Энд-кепшинг *см.* Силанизация дополнительная
- Энергия
активации 55, 89, 90, 402, 489, 491
- Энергия
взаимодействия
– – адсорбат–адсорбент 300, 301, 372–373
– – жидкость–твердое тело 326
водородной связи 394
Гиббса 313–315, 374, 395, 396
– – стандартная 308, 312, 313, 394
дисперсионного взаимодействия 313, 315, 395, 396
когезии 314
плотность 315
поверхностная 326, 335, 500
растворения 400
свободная 402
связи электронов 298
сорбции 308–310, 395
– – внутренняя 308–310
фотоэлектронов 298
- Энтеросорбент 388
Эпоксидирование 487
алкенов 487
винилкремнезема 117
циклогексена и циклогексенола 288
циклооктена 299
Эпоксикремнезем 108, 117, 208
- Якорная**
группа **16**, 70, 76, 105, 125, 130, 138, 150, 180, 181, 189, 191, 233, 261, 281, 292, 350, 399
группировка **68–71**, 81, 91–96, 99, 104, 109–111, 114–115, 118, 145, 146, 158, 162, 292, 458
- Якорный**
атом 76, 100–103
– – бора 81–82
– – кремния 92, 101, 103
– – олова 76–78, 104
– – фосфора 78–81
– – серы 83–84
фрагмент 109, 151
– – Т-образный 151–153
– – ферроценовый 150
Якорь **68–70**, 76, 81, 104, 145, 150, 151

Научное издание

ЛИСИЧКИН *Георгий Васильевич*
ФАДЕЕВ *Александр Юрьевич*
СЕРДАН *Анхель Анхелевич*
НЕСТЕРЕНКО *Павел Николаевич*
МИНГАЛЕВ *Павел Германович*
ФУРМАН *Даниил Борисович*

ХИМИЯ ПРИВИТЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Редактор *Е.Ю. Архарова*
Оригинал-макет: *Е.М. Граменицкая, О. А. Рапортиренко*
Оформление переплета: *А.Ю. Алевина*

ЛР № 071930 от 06.07.99. Подписано в печать 07.10.03. Формат 70×100/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 47,96. Уч.-изд. л. 50,2.
Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997 Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в ПФ «Полиграфист»
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3
Тел.: (8172) 72-55-31, 72-61-75, факс: (8172) 72-60-72
E-mail: form.pfp@votel.ru <http://www.vologda/~pfpv>