

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 546.2

**ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ
ПОВЕРХНОСТЕЙ: КРАТКИЙ ОЧЕРК СТАНОВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ****Георгий Васильевич Лисичкин**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра химии нефти и органического катализа, lisich@petrol.chem.msu.ru

Аннотация. В статье кратко изложены ключевые моменты возникновения и развития методов химического модифицирования поверхности неорганических подложек. Показано, что предположение о наличии на таких поверхностях химически активных функциональных групп возникло относительно недавно, хотя первый опыт практического применения был выполнен еще в середине XIX столетия. Прослежены основные этапы становления химии поверхностных соединений.

Ключевые слова: поверхность, неорганические материалы, химическое модифицирование, история

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-5-408-412

Финансирование. Работа выполнена в рамках госбюджетной темы химического факультета МГУ «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углерод-содержащего сырья», номер ЦИТИС 121031300092-6.

Для цитирования: Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование минеральных поверхностей: краткий очерк становления и развития // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 5. С. 408–412.

ORIGINAL ARTICLE

**CHEMICAL MODIFICATION OF MINERAL SURFACES: BRIEF SKETCH
OF FORMATION AND DEVELOPMENT****Georgii V. Lisichkin**

Moscow State University, Department of Petroleum Chemistry and Organic Catalysis, lisich@petrol.chem.msu.ru

Abstract. The article succinctly outlines the key points of the emergence and development of methods for chemical modification of the surface of inorganic substrates. It is shown that the idea of the presence of chemically active functional groups on such surfaces arose relatively recently, although the first experience of practical application was carried out in the middle of the 19th century. The main stages in the development of the chemistry of surface compounds are traced.

Keywords: surface, inorganic materials, chemical modification, history

Financial Support. The work was carried out within the framework of the state budget theme of the Chemical Faculty of Moscow State University «Petrochemistry and Catalysis. Rational use of carbon-containing raw materials», CITIS number 121031300092-6.

For citation: Lisichkin G.V. Chemical Modification of Mineral Surfaces: Brief Sketch of Formation and Development // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 5. S. 408–412.

Прием химического модифицирования поверхности в настоящее время широко используется в различных областях химии и смежных дисциплин. С его помощью закреплены на различных носителях многие тысячи разнообразных соединений, относящихся практически ко всем классам, а также получены многочисленные поверхностно-модифицированные материалы, физико-механические свойства которых обусловлены природой подложки, а химические – природой закрепленного соединения.

Открытое множество таких веществ и материалов позволило даже высказать предположение о становлении самостоятельной ветви химии поверхности – химии привитых поверхностных соединений [1].

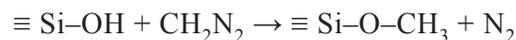
В основе приема модифицирования лежит представление о поверхности твердого тела как о химическом реагенте, свойства которого определяются локализованными на ней функциональными группами. Это обстоятельство вполне очевидно для функционализированных органических полимеров и служит предметом обширного раздела химии высокомолекулярных соединений – полимер-аналогичным превращениям. Однако применительно к неорганическим материалам дело обстоит иначе: представление о поверхности таких материалов как о химическом реагенте стало научным достоянием относительно недавно.

Впервые возможность использования поверхности твердого тела как реагента* продемонстрировали в 1850 г. английские ученые Г.С. Томпсон [2] и Дж.Т. Уэй [3], которые обнаружили способность ряда почвенных минералов изменять состав пропускаемых через них растворов солей. Так, раствор сульфата аммония при фильтрации через минералы в значительной мере превращался в гипс, тогда как концентрация сульфата аммония уменьшалась. Очевидный на сегодняшний день вывод о том, что на поверхности неорганических ионитов происходит ионный обмен NH_4^+ на Ca^{2+} , авторы по понятным причинам сделать не могли, но сам факт изменения состава раствора они зафиксировали.

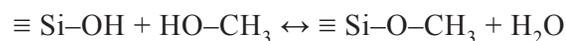
Потребовался почти век для того, чтобы дать строгое научное объяснение действия ионообменных материалов, причем сначала это было

сделано для синтетических органических ионитов. Б.А. Адамс и Э.Л. Холмс в 1935 г. обнаружили свойство обменивать ионы у синтетических органических полимеров, содержащих кислотные или основные функциональные группы: $\text{R-SO}_3\text{H}$ и R-COOH для обмена катионов; $\text{R-NMe}_3\text{OH}$ для анионов. Ионогенные группы вводили в состав полимера в процессе синтеза и поэтому их взаимодействие с ионами не вызывало сомнений. В случае минеральных поверхностей дело обстоит существенно сложнее: для надежной идентификации функциональных групп необходим арсенал физических методов исследования, с помощью которого даже сегодня не всегда удается однозначно определить химический состав поверхностного слоя. В качестве примера упомянем, что наличие на поверхности кремнезема силанольных групп SiOH было установлено только в предвоенные годы.

После доказательства факта локализации на поверхности неорганических материалов функциональных групп оставалось сделать следующий шаг – использовать эти группы в качестве реакционных центров. И этот шаг был сделан Гербертом Бергером [4], который провел реакцию монтмориллонита и силикагеля с диазометаном:



Г. Бергер установил концентрацию метоксильных групп, равной 160 мЭкв. на 100 г силикагеля. В нашей стране пионерами химического модифицирования поверхности стали А.В. Киселев, К.Д. Щербакова и их сотрудники [5], которые метоксилировали силикагель его реакцией с метанолом

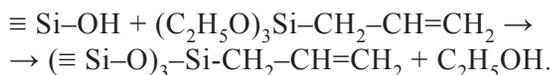


и детально изучили равновесие этого процесса. Заметим, что А.В. Киселев и соавторы [5], по-видимому, не знали о работе Г. Бергера [4], во всяком случае они ее не цитировали.

Практическое значение упомянутых исследований состояло в возможности направленного регулирования концентрации адсорбционных центров и гидрофильно-липофильного баланса поверхности. Однако гидролитическая стабильность алкокисильных покрытий на кремнеземе и родственных материалах низка, поэтому следующим шагом в

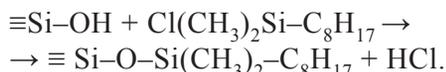
*Любопытно, что Тит Лукреций Кар в поэме «О природе вещей» (гл. «Разнообразии форм атомов», стихи 333–477) описал, как еще две тысячи лет назад солдаты Цезаря добывали опресненную воду, пропуская морскую через слой почвы.

развитии методов модифицирования поверхности неорганических материалов было применение в качестве модификаторов кремнийорганических соединений, которые образуют гидролитически прочную систему связей между модификатором и поверхностью $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}-$:



Впервые это было сделано сотрудниками лаборатории ВМФ США в закрытых исследованиях по аппретированию стеклянного волокна аллилтриэтоксисиланом, выполненных в 1950-е годы. Обзор этих работ был опубликован только в 1991 г. [6].

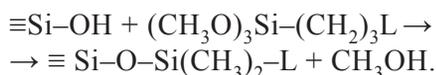
Существенное продвижение в деле создания гидролитически прочных покрытий связано с именами И. Халаша [7], К. Унгера [8], Е. Ковача [9], которые в 1974–1979 гг. разработали эффективные методы гидрофобизации пористого кремнезема кремнийорганическими соединениями. Использование длинноцепочечных алкилсиланов позволило синтезировать обращенно-фазовые сорбенты для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ):



Такие материалы представляют собой важнейший класс сорбентов для ВЭЖХ – одного из наиболее мощных инструментальных методов химического анализа.

Таким образом, химическое модифицирование минеральных поверхностей стало методом синтеза новых материалов.

Дальнейшее развитие метода обязано Д. Лейдену – американскому химику-аналитику, который впервые использовал для модифицирования поверхности органические лиганды, содержащие кремнийорганическую якорную группу:



Прививка функциональных органических соединений к гранулированному силикагелю позволяет синтезировать сорбенты, способные взаимодействовать с ионами металлов, образующими стабильный комплекс с привитыми лигандами. Важнейшие достоинства получаемых этим методом сорбентов – их высокая селективность, обеспечиваемая подбором лигандов, представляющих собой органические аналитические реагенты, а также малое время установления сорбционного равновесия, обусловленное

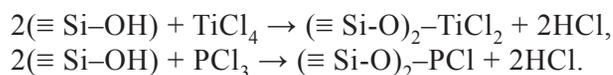
гидрофильной поверхностью широкопористых подложек. Полученные материалы применяются для концентрирования микроэлементов из растворов сложного состава и для определения инструментальными методами извлеченных веществ непосредственно в фазе сорбента [10, 11].

В нашей стране исследования функционализированных кремнеземных сорбентов начались в 1977 г. по инициативе академика Ю.А. Золотова, который на совещании в ГЕОХИ АН СССР рекомендовал автору этих строк развить работы Д. Лейдена по прививке к кремнезему функциональных соединений, поскольку в нашей лаборатории уже был накоплен значительный опыт модифицирования кремнезема. Фундаментальный вклад в физикохимию комплексообразования на поверхности минеральных носителей и синтез модифицированных материалов внес Г.В. Кудрявцев-Эрлих [12, 13].

Модифицированные лигандами кремнеземные сорбенты, помимо уже упомянутых приложений, нашли применение в высокоэффективной хроматографии ионов металлов. Важную роль в этой области сыграли исследования П.Н. Нестеренко [14]. Знаменательным примером может служить изократическое разделение смеси 13 лантаноидов и иттрия на кремнеземном сорбенте, модифицированном иминодиуксусной кислотой [15].

Рассматривая историю развития химии поверхности, необходимо упомянуть о блестящей идее Р.Б. Меррифилда, который предложил и реализовал сборку олигопептидов на функционализированных матрицах [16]. В 1970-е годы метод Меррифилда (Нобелевская премия 1984 г.) был распространен на синтез олигонуклеотидов и олигосахаридов.

Работы Р.Б. Меррифилда вдохновили В.Б. Алесковского и С.И. Кольцова на создание метода химической сборки неорганических покрытий минеральных подложек [17–19]. Суть этого метода состоит в последовательном наслаивании на гидроксильированный носитель летучих и легко гидролизующихся галогенидов:



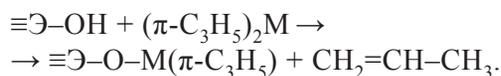
Поскольку поверхностные элемент-хлоридные группы легко гидролизовать до гидроксидов, процесс молекулярного наслаивания может быть многократно повторен. Методом молекулярного наслаивания получены и внедрены в промышленное производство разнообразные поверхностно-модифицированные материалы, в том числе кера-

мические изоляторы для рентгеновских трубок, индикаторы влажности и др. [20].

Финский физик Туомо Сунтола в 1974 г., развивая работы В.Б. Алесковского, С.И. Кольцова и их сотрудников, сконструировал аппаратуру для масштабирования процесса молекулярного наслаивания [21]. Он существенно расширил круг подложек и модификаторов и разработал методики получения большой группы востребованных продуктов (диэлектрические и люминесцентные пленки, оптические прослойки-светопоглотители, тончайшие гидрофобные пленки, микроканальные пластины для оптики рентгеновской аппаратуры, элементы микро- и наномеханических систем и т.п.). Метод молекулярного наслаивания в зарубежной литературе получил название Atomic Layer Deposition (ALD), аппаратура для него коммерчески доступна.

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 высокую селективность и активность гомогенных металлокомплексов и технологичность традиционных гетерогенных контактов [22, 23].

В нашей стране центром работ по гетерогенизации металлокомплексов стал Институт катализа СО АН СССР в Новосибирске, где под руководством Ю.И. Ермакова был выполнен весьма обширный цикл исследований, получивший международное признание. Основная идея этого цикла состояла во взаимодействии *бис-π*-аллильных комплексов переходных металлов с гидроксильными группами минерального носителя:



Каталитическая активность закрепленных на поверхности металлокомплексов оказалась весьма высокой, как и нанодисперсных металлов, которые могут быть получены при их гидрогенолизе.

За рубежом это научное направление наиболее активно развивалось и развивается во Франции под руководством Ж.М. Бассэ, который является мировым лидером в области металлоорганической химии поверхности [25].

Параллельно с закреплением металлокомплексов была решена близкая по смыслу задача иммобилизации ферментов путем их ковалент-

ного закрепления на инертных носителях [26]. При иммобилизации металлокомплексов и ферментов были развиты синтетические методы, позволяющие закрепить объект на поверхности и при этом оставить открытым для субстрата активный центр.

В последнее десятилетие ключевым вектором в химии привитых соединений стала разработка методов модифицирования поверхности неорганических наночастиц [27]. Эта область, напрямую связанная с нанотехнологиями, ориентирована главным образом на создание биологически активных материалов, фармацевтических препаратов, средств для направленного транспорта лекарств, нанобиосенсоров, диагностической аппаратуры и др.

На основании оценки сегодняшнего состояния области химического модифицирования поверхности неорганических материалов можно заключить, что она основательно разработана. В качестве подложек изучены практически все классы твердых тел, включая металлы. При этом наибольшей популярностью пользуется кремнезем, который привлекателен в качестве модельного носителя. Разработаны методы закрепления на поверхности (гетерогенизации): кислот и оснований, комплексов переходных металлов, макроциклических лигандов, хиральных соединений, молекулярных металлических кластеров, свободных радикалов, жидких кристаллов, ионных жидкостей, пептидов, нуклеиновых кислот, ферментов, сахаров, клеток, наночастиц. Предложены способы синтеза гетероповерхностных сорбентов, у которых внешняя поверхность частиц носителя и поверхность пор модифицированы разными соединениями.

Тематике модифицирования поверхности посвящена многочисленная литература, включая обзоры и книги. Возникли компании, в том числе и в нашей стране, выпускающие готовые поверхность-модифицированные материалы, а также модификаторы, содержащие якорную группировку. Во многих случаях операция закрепления на поверхности того или иного соединения стала рутинной задачей. Тем не менее, остались и нерешенные проблемы, связанные преимущественно с биомедицинской тематикой. Например, пока не удалось найти способ управления прочностью связей между модификатором и подложкой, так чтобы, с одной стороны, иммобилизованная молекула прочно удерживалась на поверхности, а с другой – чтобы она легко отрывалась при локализации в нужном месте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Г.В. Лисичкина. М., 2003. 592 с.
2. Thompson H.S. // J. Royal Agricult. Soc. of England. 1850. Vol. 11. P. 68.
3. Way J.T. // J. Royal Agricult. Soc. of England. 1850. Vol. 11. P. 313.
4. Berger G. // Chem Weekblad. 1941. Vol. 38. P. 42.
5. Джигит О.М., Микос-Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Щербакова К.Д. // ДАН СССР. 1950. Т. 70. С. 441.
6. Plueddeman E.P. Silane coupling agents. N.Y.; L., 1991.
7. Sebastian I., Halasz I. // Chromatogr. 1974. Vol. 7. P. 371.
8. Unger K.K. Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography // J. Chromatogr. Libr. Amsterdam: Elsevier. 1979. Vol. 16. P. 336.
9. Bokasanyi L., Liardon O., Kovats E. // Adv. Coll. Int. Sci. 1976. Vol. 6. P. 95.
10. Leyden D.E., Luttrell G.H. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47. N 9. P. 1612.
11. Silylated Surfaces / Ed. By D.E. Leyden, W. Collins. N.Y. Gordon and Breach. 1980. 379 p.
12. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В. // ДАН СССР. 1979. Т. 247. № 1. С. 117.
13. Кудрявцев Г.В. Дисс. ... докт. хим. наук. М., 1987.
14. Нестеренко П.Н. Дисс. ... докт. хим. наук. М., 1999.
15. Nesterenko P.N., Jones P.J. // Chromatogr. A. 1998. Vol. 804. P. 223.
16. Merrifield R.B. // JACS. 1963. Vol. 85. P. 2149.
17. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // ЖПХ, 1967. Т. 40. № 12. С. 2774.
18. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // ЖПХ. 1967. Т. 40. № 4. С. 907.
19. Кольцов С.И. // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023.
20. Malygin A.A., Malkov A.A., Dubrovenskii S.D. Adsorption on new and modified inorganic sorbents. Elsevier, 1996. Vol. 99. P. 213.
21. Suntola T., Antson J. US Patent 4,058,430.
22. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск, 1980.
23. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М., 1981.
24. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М., 1986. 248 с.
25. Modern Surface Organometallic Chemistry, Jean-Marie Basset, Rinaldo Psaro, dominique Roberto et Renato Ugo (Editors), (Wiley, publishers) 2009.
26. Введение в прикладную энзимологию. Иммуобилизованные ферменты / Под ред. И.В. Березина и К. Мартиника. М., 1982.
27. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю., Кулакова И.И. Химия поверхности неорганических наночастиц. М., 2020. 380 с.

Информация об авторе

Георгий Васильевич Лисичкин – гл. научн. сотр. зав. лабораторией химии поверхности кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, профессор (lisich@petrol.chem.msu.ru).

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 16.08.2023;
одобрена после рецензирования 25.08.2023;
принята к публикации 15.03.2024.