

CHEMICAL MODIFICATION OF THE SURFACE OF MINERAL SUBSTANCES

G. V. LISICHKIN

This article deals with the predetermined changes of the properties of surfaces of inorganic substances by the covalent binding of various types of chemical compounds. The main applications of the chemically modified inorganic substances are described.

В статье рассмотрена проблема направленного изменения свойств поверхности минеральных веществ путем ковалентного связывания гидроксильными группами поверхности различных классов химических соединений. Описаны основные области применения химически модифицированных минеральных веществ.

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Г. В. ЛИСИЧКИН

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Сведения о том, что большинство природных минералов и горных пород содержат в своем составе воду, были известны еще древним металлургам, ювелирам и прочим мастерам, имевшим дело с ископаемым сырьем. Чтобы убедиться в этом, достаточно было нагреть образец материала и обратить внимание на капли воды, конденсирующиеся на холодных частях нагревательного устройства. Химики XVIII столетия установили, что вода содержится и во многих неорганических веществах, которые были получены в лаборатории. Этот факт не вызывал удивления у исследователей: что особенно в том, что в мелких порах и трещинах минеральных веществ задерживаются микрокапельки воды, которая вполне могла попасть туда либо из исходного водного раствора, если вещество было получено искусственно, либо из подземных вод, если нагревали природный минерал. Несколько настораживало лишь то обстоятельство, что некоторые вещества отдавали воду до конца только при температурах, намного превышающих точку кипения воды. Ведь это означает, что молекулы H_2O в этих веществах не просто образуют скопления в микропорах, а химически связаны с основным составом нагреваемого материала. Так были открыты кристаллогидраты – кристаллы солей, в которых молекулы воды координированы вокруг ионов, образующих соль и участвующих в построении кристаллической решетки. После удаления воды кристаллы разрушались, поэтому содержащаяся в них вода была названа кристаллизационной.

Однако вода зачастую прочно удерживается не только в кристаллогидратах солей, но и в аморфных оксидах. Чтобы, например, полностью удалить воду из аморфного диоксида кремния, необходимо повысить температуру до $1200^\circ C$! Ясно, что в этом случае приходится говорить об очень прочно связанной воде. Относительно того, как именно связаны молекулы воды с каркасом оксида, было высказано несколько предположений, но верной оказалась лишь гипотеза молодого московского химика, будущего профессора Московского университета Андрея Владимировича Киселева, который в 1936 году

допустил, что прочно связанная вода в кремнеземе находится в виде поверхностных гидроксильных групп. В последующие годы наличие таких групп было подтверждено несколькими независимыми методами и даже была измерена их концентрация: оказалось, что на каждом квадратном нанометре поверхности кремнезема (100 \AA^2) может находиться до 4,6 гидроксильных групп, связанных с атомами кремния. Это так называемые силанольные группы (рис. 1). Вместо символа кремния на рис. 1 написана буква Э. Объясняется это тем, что гидроксильная поверхность характерна отнюдь не только для различных модификаций кремнезема, но и для большого числа других минеральных веществ, относящихся к различным классам неорганических соединений — оксидам, гидроксидам, солям, твердым кислотам. Более того, даже на поверхности металлов есть гидроксилы. Это объясняется наличием у всех металлов (даже у платины!) поверхностной оксидной пленки.

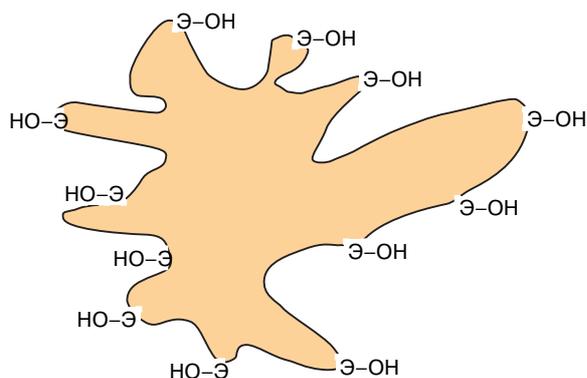


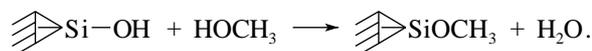
Рис. 1. Разрез частицы, имеющей гидроксильную поверхность.

Конечно, количество связанных гидроксидов на единице поверхности разных веществ различно; оно, так же как и свойства этих групп, зависит от природы элемента Э, но в целом гидроксильные поверхности распространены очень широко. Поэтому возникает вопрос: нельзя ли использовать поверхностные гидроксилы как реакционноспособные группы, с тем чтобы осуществлять химические синтезы на поверхности? Этому и посвящена настоящая статья.

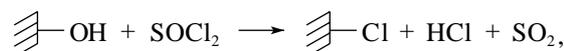
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для того чтобы осознать возможность использования гидроксильных поверхностей в качестве реагентов, потребовалось 15 лет. Ключевые эксперименты были выполнены в 1950 году независимо друг от друга уже упомянутым профессором А. В. Киселевым и швейцарским профессором Г. Дойелем. Первый из них, изучая адсорбцию метанола на си-

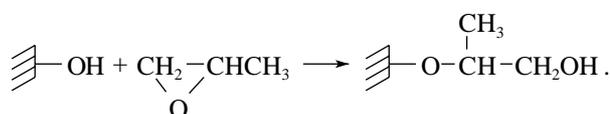
ликагеле, обнаружил, что пары этого спирта сорбируются на поверхности силикагеля необратимо — их не удастся откачать даже в вакууме. А.В. Киселев объяснил наблюдаемый эффект тем, что при адсорбции происходит химическая реакция между силанольными группами поверхности и метанолом:



Г. Дойель использовал в опытах глинистые минералы (в частности монтмориллонит), поверхность которых под действием различных реагентов претерпевала разнообразные превращения:



или, например:



Правда, надо заметить, что строгих доказательств строения большинства полученных образцов Г. Дойель привести не мог: в те годы получить их было весьма затруднительно. Ведь в отличие от обычных химических реакций, которые протекают в объеме, продукт поверхностной реакции внешне ничем не отличается от исходного образца. Чтобы убедиться в том, что реакция прошла, образец необходимо сначала промыть подходящим растворителем для удаления физически адсорбированных молекул, затем высушить и после этого сделать элементный анализ.

Легко подсчитать, что, например, в продукте взаимодействия диоксида кремния с метанолом удастся обнаружить лишь немного “лишнего” углерода: в зависимости от величины удельной поверхности исходного кремнезема — от нескольких сотых до единиц процентов. Отметим, что чувствительность элементного анализа на углерод составляет примерно 0,5%. А ведь интересно узнать не только количественный состав продукта, но и его строение! Для решения этой задачи необходим арсенал физических и физико-химических методов исследования, которые получили развитие только в последнее время.

Спрашивается, а стоит ли вообще заниматься этими тонкими и достаточно трудоемкими экспериментами, результаты которых так непросто выявить? Кому могут понадобиться продукты экзотических поверхностных взаимодействий? Не наука ли это ради науки? Уже около 40 лет назад стало ясно, что химическая прививка к поверхности твердых тел различных соединений, или, иначе, химическое модифицирование поверхности, способна дать множество новых и чрезвычайно полезных для практики материалов.

Что если к ветровому стеклу автомобиля, которое по составу представляет собой алюмосиликат и, следовательно, на его поверхности имеются гидроксильные группы, “пришить” очень тонкий слой алкильных группировок? Стекло останется прозрачным, но перестанет смачиваться водой, так как углеводородные группы отталкивают молекулы воды, они гидрофобны. Значит, такому стеклу не понадобятся “дворники”, капли дождя не будут задерживаться на стекле. А организовав на поверхности мономолекулярный плотный слой привитых полифторированных углеводородов, можно добиться того, что защищаемое изделие не будет смачиваться, то есть не будет пачкаться любыми жидкостями.

Еще один пример. Попробуем привить к поверхности широкопористого силикагеля (гранулированный пористый силикагель широко применяется для поглощения водяных паров и для очистки воздуха) органические соединения, способные прочно связывать ионы тяжелых металлов. Хотя внешне полученный порошок не будет отличаться от исходного, свойства его изменятся разительно: если через патрон, набитый таким порошком, пропустить воду, загрязненную тем или иным тяжелым металлом, на выходе из патрона будет чистая вода — привитые молекулы полностью свяжут загрязнение.

Из приведенных примеров ясно, что нужно не только уметь закреплять на поверхности различные соединения, но и делать это так, чтобы привитый слой был как можно прочнее связан с подложкой, иначе под действием внешней среды произойдет его отторжение и продукт перестанет выполнять свои функции. Что это за гидрофобное ветровое стекло, если после первого же дождя оно снова станет смачиваться водой!

Кроме того, необходимо уметь направленно регулировать концентрацию молекул в привитом слое. В большинстве случаев, хотя и не всегда, приходится изыскивать способы наиболее плотного заполнения поверхности носителя привитыми молекулами. А для некоторых практически важных задач очень полезно уметь закреплять на поверхности не монослой привитых молекул, а несколько слоев, создавать так называемое полимолекулярное покрытие. Есть и такие задачи, когда требуется синтезировать на поверхности привитый слой, состоящий из молекул двух и более типов.

Из сказанного следует, что, прежде чем браться за решение какой-либо прикладной задачи, необходимо детально изучить закономерности химического модифицирования поверхностей, выявить и учесть влияние различных факторов на процесс прививки, научиться управлять этим процессом.

ВЫБОР МОДЕЛИ

Изучать закономерности удобнее всего на моделях. В химии поверхности минеральных веществ такой моделью служит кремнезем. Выбор именно

этого носителя обусловлен несколькими обстоятельствами. Во-первых, структурные характеристики кремнезема (величина удельной поверхности, диаметр и объем пор, размер частиц) можно изменять в широких пределах; во-вторых, этот носитель доступен и относительно дешев; в-третьих, он хорошо изучен; в-четвертых, силанольные группы обладают лишь очень слабой кислотностью, поэтому кремнезем почти не проявляет каталитическую активность и, значит, прививаемые органические молекулы не претерпевают на нем неконтролируемых превращений; в-пятых, он может быть получен в исключительно чистом виде. Перечисленные достоинства кремнеземных носителей послужили причиной того, что не менее 80% исследований в области химического модифицирования минеральных подложек выполнено именно на различных сортах кремнезема.

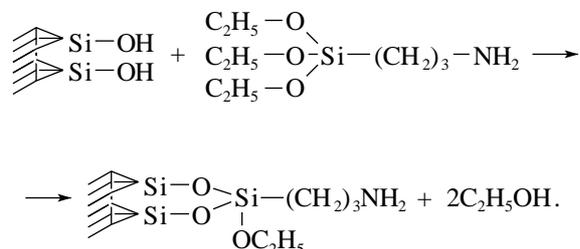
Выбрав подходящий минеральный носитель, перейдем теперь к подбору типа и структуры модификатора. Какие требования надо предъявить к закрепляемому на поверхности соединению? Разумеется, молекула модификатора должна содержать фрагмент Φ , свойства которого мы хотим сообщить продукту. Это может быть уже упомянутая группировка, предназначенная для связывания или хелатирования иона металла; углеводородный радикал, обеспечивающий гидрофобность продукта; комплексное соединение переходного металла, обладающее каталитической активностью; кислотная или основная группа ионообменника; стабильный свободный радикал, который будет обрывать цепные радикальные процессы; антителио, способное избирательно взаимодействовать с антигеном и т.д., и т.п.

Помимо этой функциональной части молекула модификатора должна содержать еще и так называемую якорную группу $Я$, то есть фрагмент, ответственный за связывание функциональной части модификатора с поверхностью носителя. Рассмотрим требования, предъявляемые к якорю. Он обязан образовывать прочную связь с носителем, но при этом быть инертным по отношению к прививаемой функциональной группе Φ . Надо еще позаботиться о том, чтобы молекула $Я-\Phi$ была бы стабильной, доступной и по возможности не слишком токсичной.

Детальный анализ перечня групп, способных к взаимодействию с силанолами кремнезема, показывает, что лучше других поставленной задаче удовлетворяют производные силана — силильные якоря — SiX_3 , где $X - Cl, Br, I, OCH_3, OC_2H_5$, то есть модификаторами должны служить кремнийорганические соединения. Так, чтобы синтезировать, например, аминированный кремнезем, следует использовать модификатор, включающий аминогруппу и якорь — $Si(OC_2H_5)_3$. Понятно, что подавляющее большинство модификаторов должно содержать еще и “ножку” H , которая бы связывала якорь и функцию в единое целое: $Я-H-\Phi$. Для аминирования минеральных

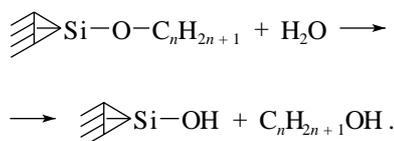
носителей нашел широкое распространение модификатор, называемый гамма-аминопропилтриэтоксисиланом: $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

А сама реакция модифицирования выглядит так:



Почему реагируют только две этоксильные группы, а не все три? Это объясняется тем, что силанольные группы на поверхности кремнезема довольно редки и расстояние между третьим этоксильной группой и силанолом поверхности слишком велико для протекания реакции.

В качестве якорных группировок можно использовать и спиртовые гидроксилы. Тогда на поверхности образуется система связей $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-$. К сожалению, несмотря на простоту такого модифицирования, оно используется редко, поскольку эта система связей очень легко подвергается гидролизу:

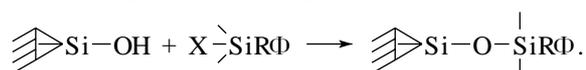


СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

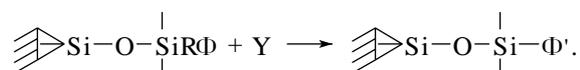
Итак, процесс химического модифицирования поверхности может быть изображен в виде схемы $\text{Э}-\text{OH} + \text{Я}-\text{H}-\Phi \longrightarrow \text{Э}-\text{Я}'-\text{H}-\Phi$ (Я' означает остаток, получившийся из якоря). Такое одностадийное модифицирование с использованием соединений, содержащих группировки, способные к образованию химических связей с поверхностью подложки, называют методом иммобилизации. Основные достоинства этого метода — простота, значительное количество привитого целевого вещества и однородность привитых центров Φ . Модифицирование минеральных веществ силанами можно осуществлять как из растворов, так и из газовой фазы. Последний способ обычно применяют для веществ, имеющих невысокую температуру кипения.

Несмотря на указанные преимущества, метод иммобилизации позволяет закрепить на поверхности лишь ограниченное число классов соединений. Прежде всего это связано с невозможностью прививки веществ, функциональные группы которых несовместимы в одной молекуле с якорными или сами обладают якорными свойствами ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др.). Кроме того, ряд соединений сложнее синтезировать в гомогенной среде, чем на

поверхности, а для некоторых трудно подобрать растворитель, из которого можно осуществить модифицирование носителя. 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:

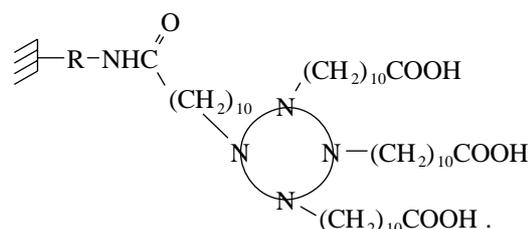
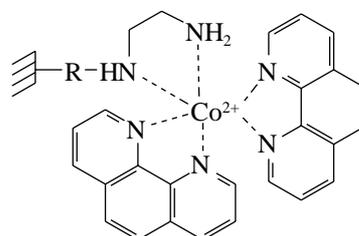
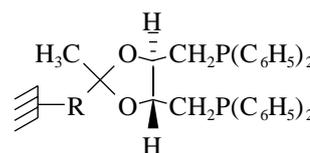


В последующих стадиях синтеза этот фрагмент преобразуют в требуемом направлении:



В процессах сборки на поверхности чаще всего используют кремнеземы с привитыми аминопропильными, галогенметильными и эпокси группами.

Метод поверхностной сборки позволяет конструировать на поверхности сложные молекулярные структуры, например, такие:



Богатые синтетические возможности этого метода сопряжены с его специфическими недостатками. Главный из них обусловлен тем, что далеко не каждая реакция, протекающая в гомогенных условиях до конца, идет с высоким выходом на поверхности. А это означает, что при модифицировании методом сборки носитель оказывается покрытым сразу несколькими типами функциональных групп. Число их, как правило, возрастает пропорционально числу стадий синтеза, то есть получить однородно

модифицированную поверхность методом сборки затруднительно. Вторым минусом этого метода состоит в том, что вследствие не слишком высокой стабильности связей, фиксирующих привитое соединение, приходится избегать поверхностных реакций, осуществляемых в жестких условиях.

Рассматривая методы синтеза химически модифицированных минеральных носителей, стоит упомянуть и еще об одном способе их получения — полимеризации и поликонденсации мономеров на поверхности подложек, а также о взаимодействии полимеров с поверхностью по функциональным группам. Действительно, полимеризация мономера под действием, например, излучения на поверхности минеральной частицы приводит к образованию полимерной пленки, которая при определенных условиях может иметь очень маленькую толщину. Интересно, что смыть обычными растворителями такую пленку невозможно, и частица носителя оказывается как бы в полимерной рубашке, хотя между пленкой и частицей может и не быть химических связей (рис. 2).

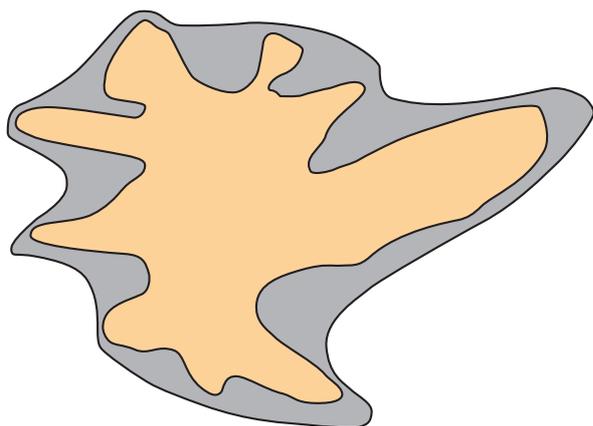
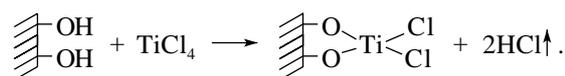


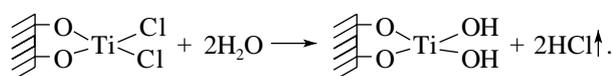
Рис. 2. Минеральная частица в чехле из тонкой полимерной пленки. Поверхность частицы не связана химическими связями с молекулами пленки.

Возможности конструирования новых материалов методами химического модифицирования поистине безграничны. Разработаны многочисленные способы иммобилизации на поверхности аминокислот, пептидов, ДНК, ферментов и даже целых клеток. Полученные материалы с успехом используют в качестве катализаторов в биотехнологии и высокоселективных аффинных сорбентов. Недавно удалось даже “пришить” к внешней поверхности десятимикронных пористых гранул кремнезема частицы размером 0,01 мкм. Целью этой работы было получение сорбента, предназначенного для прямого определения в биологических жидкостях (плазме крови, моче, слюне) лекарственных препаратов и токсических веществ низкомолекулярной природы.

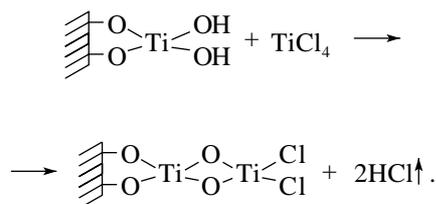
Не следует думать, что иммобилизовать и собирать на поверхности можно только органические молекулярные конструкции; разработаны приемы, позволяющие создать на поверхности минеральных носителей тончайшие слои неорганических соединений. Член-корреспондент РАН В.Б. Алесковский и сотрудники его лаборатории обнаружили, что при обработке гидроксированных неорганических материалов летучими и легко гидролизующимися галогенидами металлов происходит следующий процесс:



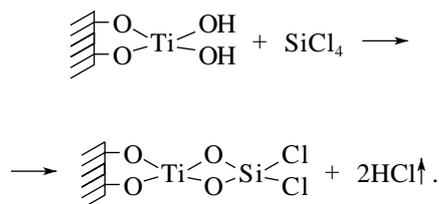
Если теперь полученное вещество обработать водяным паром, то образуется поверхность, готовая к следующему циклу химической сборки:



Процесс закрепления тетрахлорида титана можно повторить:



А можно вместо хлорида титана взять другое летучее и легко гидролизующееся соединение:



Поскольку набор такого рода модификаторов очень широк, понятно, что возможности метода химической сборки необозримы. Получаемые этим методом материалы представляют значительный интерес как гетерогенные катализаторы, индикаторы влаги, сорбенты. Чрезвычайно интересные результаты получены при закреплении на поверхности координационных соединений переходных металлов, металлоорганических π -комплексов, природных соединений. К настоящему времени опубликовано около 3000 работ, посвященных химическому модифицированию минеральных поверхностей. В них описаны методы закрепления не менее тысячи различных индивидуальных соединений, использовано около сотни разнообразных минеральных подложек.

ХИМИЯ ПРИВИТЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Итак, мы приходим к довольно важному выводу, что многообразии химически модифицированных минеральных материалов неисчерпаемо. По существу, любое из описанных химических соединений (а их по разным данным от шести до десяти миллионов) может быть закреплено на поверхности, то есть поверхностно-модифицированные материалы образуют открытое множество. В самом деле, у таких материалов имеется по крайней мере десяток параметров, которые могут изменяться в широких пределах. Это химическая природа носителя, величина его удельной поверхности и распределение пор по размерам, химическая природа привитых молекул или частиц модификатора, строение и длина ножки, состав и строение якоря, структура привитого слоя — он может быть мономерным или полимерным, плотным или неплотным, мозаичным, моно- или полифункциональным и т.д. Различным может быть и распределение молекул в привитом слое: равномерным, статистически беспорядочным или островковым. Наконец, возможны (и реализованы!) случаи, когда твердые пористые частицы модифицированы так, что внутри пор поверхность открыта привитыми группами одной химической природы, а внешняя поверхность частиц — другой.

Таким образом, можно говорить о том, что в последние годы на стыке нескольких научных дисциплин — неорганической, органической, коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений — сложилось новое научное направление: химия привитых поверхностных соединений. Это научное направление имеет свой оригинальный объект исследования — твердое тело, включающее 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, он не попадает в ведомство ни одной из классических химических дисциплин.

Вместе с тем между химией поверхностных соединений и соседними областями науки нет резких границ. Поставим мысленный эксперимент: будем проводить упоминавшуюся чуть раньше реакцию между поверхностью кремнезема и тетрахлоридом титана, постепенно уменьшая размер частиц оксида. Взаимодействие между нашими реагентами подчиняется законам химии поверхности до тех пор, пока имеется граница раздела между твердой и газовой фазами. Когда мы достигнем молекулярной дисперсности, реакция пойдет в соответствии с законами обычной неорганической химии, ведь оба реагента — типичные неорганические вещества.

Фундаментальная проблема, стоящая перед специалистами, занимающимися химией привитых поверхностных соединений, заключается в том, чтобы выявить закономерности, управляющие син-

тезом этих материалов. Ситуация здесь точно такая же, как и в любой другой области химии: необходимо научиться осуществлять направленный синтез веществ, научиться получать объекты с заранее заданными свойствами. Поэтому “поверхностные” химии, как и все остальные, тратят массу усилий на то, чтобы разобраться в проблеме связи между строением веществ — в данном случае химически модифицированных твердых тел — и их свойствами. А для того, чтобы изучить строение привитых слоев, приходится привлекать разнообразные физические и физико-химические методы исследования: спектроскопию в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра, спектроскопию электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонансов, сканирующую туннельную и атомно-силовую микроскопию, различные адсорбционные методы исследования, изучать смачивание и растекание жидкостей на модифицированных образцах и, конечно, исследовать их химическое поведение. Значит, химии-поверхностники должны быть мастерами на все руки — от теоретических расчетов до синтетической химической кухни.

Что же касается практических приложений химии привитых поверхностных соединений, то их великое множество. Тем не менее некоторые из них можно выделить как наиболее существенные.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Далеко не новость, что заводские стоки содержат весьма ценные соединения, которые просто необходимо регенерировать. Сложность в том, что отнюдь не всегда известно, как экономично извлечь полезные соединения, когда их концентрация очень мала. В таких случаях стараются использовать комплексообразование. Например, чтобы выделить из стоков платину и платиновые металлы, к раствору добавляют тиомочевину, а ее комплекс с металлами подвергают дальнейшей переработке. Есть немало и других примеров такого рода, однако во всех случаях в процесс вводятся дополнительные стадии, а это обходится дорого. Хорошо еще, когда речь идет о платине, а если о менее ценных металлах?

Чем ниже концентрация извлекаемого компонента, тем с большим объемом приходится иметь дело, чтобы выделить заданное количество вещества. Скажем, если мы хотим получить золото из морской воды, то экстракция, осаждение или другие подобные методы совершенно нереальны. Чтобы добыть 1 кг золота, надо обработать каким-либо реагентом 10^8 кубометров, то есть сто миллионов тонн морской воды. Трудно даже представить себе размеры такого завода.

Описанная нами картина предстала перед взором химиков и технологов еще в конце прошлого века. Разумеется, выход был найден: чтобы извлечь микропримеси, надо использовать сорбцию. Через трубу с поглощающим веществом можно пропустить

огромное количество воды (хорошо бы самотеком), а как только сорбент насытится, переключить поток на другую трубу. Практически вопрос сводится к тому, располагаем ли мы подходящим сорбентом. Требований к нему очень много. Во-первых, селективность: сорбент должен извлекать преимущественно тот компонент, который нас интересует. Во-вторых, степень извлечения должна быть достаточно велика. В-третьих, сорбент требуется прочный, чтобы выдержать напор жидкости и не размельчаться при трении частиц друг о друга. В-четвертых, он должен быть доступным, в-пятых, дешевым.

Для извлечения ионов из растворов сейчас в ходу иониты. Это сорбенты, в которых к матрице органического полимера (чаще всего сополимера стирола и дивинилбензола) привиты ионообменные группы. Однако привитые группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{COOH}$) не отличаются высокой селективностью, да и степень извлечения недостаточна. Лет тридцать назад было предложено прививать к поверхности полимера комплексообразующие группы; полученные материалы оказались более эффективными, чем обычные иониты. Например, с их помощью удается извлечь ионы переходных металлов из раствора, в котором содержатся ионы щелочных и щелочноземельных металлов — с ними комплексообразующая группа попросту не реагирует. Но и такие сорбенты не решают многих практических вопросов. Трехмерная полимерная сетка тормозит движение ионов, им не всегда легко пробиться к реакционным центрам. Это особенно ощутимо, когда степень сшивки полимера высока. Казалось бы, сшить его пореже — и дело с концом. Но тогда полимер будет набухать, объем системы увеличится в несколько раз и работать с таким сорбентом станет трудно. Так нельзя ли сделать каркас сорбента широкопористым, чтобы не мешать движению ионов, но в то же время жестким, как у сильно сшитого полимера? Можно, если взять не органические, а минеральные полимеры. Хотя бы давно известные кремнеземы.

Итак, чтобы получить сорбент, который хорошо связывал бы те или иные ионы и в то же время имел бы неплохие механические и кинетические свойства, надо соединить в одно целое комплексообразующее вещество и минеральный полимер, и лучше всего это сделать, осуществив химическую прививку молекул-комплексантов на поверхности.

В присутствии одного из простейших комплексообразующих сорбентов “этилендиамин на кремнеземе” сорбционное равновесие устанавливается за несколько десятков секунд. А вот если взята органическая основа, время измеряется часами и даже сутками, в зависимости от степени сшивки. Понятно, что кремнезем не набухает ни в воде, ни в других растворителях; сорбент на его основе готов к работе сразу же, как только он получен.

Насколько полно наш сорбент извлечет тот или другой ион, зависит от того, насколько устойчив комплекс и какова кислотность среды. Это показано на рис. 3. Если мы пропустим через колонку с сорбентом смесь ионов меди и кобальта при pH 5,5, то ионы меди извлекнутся из раствора, а ионы кобальта останутся. Обработав затем сорбент слабым раствором кислоты, мы выделим сорбированные ионы меди — на этот раз уже без кобальта: разделение произошло. А изменяя природу сорбента, комплексообразующую группу и условия разделения, можно разделить самые разные смеси ионов.

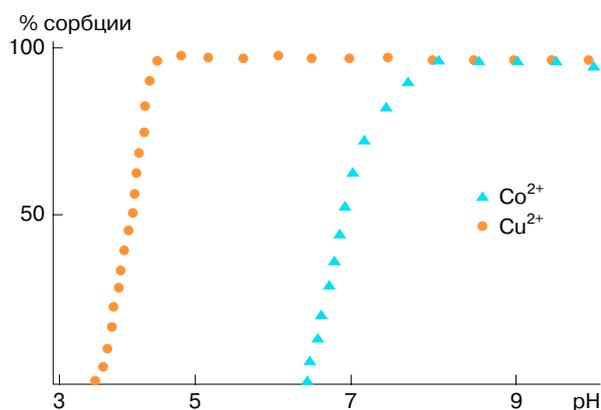


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов меди и кобальта на сорбенте “этилендиамин на кремнеземе” от pH раствора в динамическом режиме.

Таким образом, одно из наиболее важных применений комплексообразующих сорбентов — извлечение микроколичеств ценных металлов из разбавленных растворов. Такие сорбенты позволяют практически полностью за короткое время “поймать” и связать ионы из растворов с концентрациями порядка миллиграммов на литр и даже менее. А после этого сорбент можно регенерировать и использовать вновь; для этого достаточно подействовать на него кислотой или иным агентом. Тогда металл опять переходит в раствор, но уже в концентрации, на несколько порядков выше начальной. А сорбент снова готов к повторной работе. Честно скажем, что до извлечения золота из морской воды дело пока не дошло. Но уже показано, что химически модифицированные комплексообразующие минеральные сорбенты вполне пригодны для выделения драгоценных металлов из сточных вод и технологических растворов.

Каждый химик помнит практикум по качественному и количественному анализу: долгая работа, требующая тщательности и навыка. Еще сложнее обстоит дело, когда необходимо провести анализ смесей органических веществ или природных соединений. В недалеком прошлом химики-синтетики львиную долю рабочего времени тратили не на

собственно синтез, а на анализ получаемых ими веществ. Теперь ситуация существенно изменилась: все современные лаборатории оснащены хроматографическими установками. Напомним, что хроматография — это разделение смесей веществ на сорбенте в потоке жидкости или газа. Хроматографический процесс напоминает поведение экскурсантов в картинной галерее. У таблички с надписью “начало осмотра” они располагаются компактной группой. Влекая волею гида группа начинает движение, и тут выясняется, что разная заинтересованность экскурсантов сказывается на скорости их перемещения. Самые любопытные подолгу задерживаются у экспонатов и все более отстают от равнодушных, которые первыми оказываются у выхода. Посетители выставки разделяются по своему отношению к живописи. Вещества в хроматографии разделяются из-за разного отношения к сорбенту. Время удерживания веществ зависит от их природы, от свойств поверхности сорбента и в случае жидкостной хроматографии от свойств жидкостно-элюента.

Современные жидкостные хроматографы позволяют за несколько минут определить качественный и количественный состав смесей сложных органических веществ или ионов, при этом для анализа используется крошечная капля испытуемого раствора. Однако к сорбентам предъявляется целый комплекс требований. Они должны быть химически устойчивы и работоспособны в широком интервале pH. Они должны легко регенерироваться. Им нужна высокая механическая прочность, потому что из-за большого сопротивления колонок элюент подается под немалым давлением. Они не должны набухать в самых разнообразных растворителях. И главное: их поверхность должна быть покрыта функциональными группами, состав которых определяется природой разделяемых компонентов.

Всем перечисленным требованиям как раз и удовлетворяют химически модифицированные минеральные сорбенты, прежде всего модифицированные кремнеземы. Достигнутые в последнее десятилетие выдающиеся успехи жидкостной хроматографии обусловлены, с одной стороны, развитием аппаратуры, с другой — разработкой химически модифицированных минеральных сорбентов. Каждые девять из десяти хроматографических анализов делают сейчас на привитых сорбентах.

Рассказывая о применении привитых поверхностных соединений в практике, следует упомянуть

об ионообменниках на минеральной основе. Они не набухают в растворителях, обладают высокой скоростью массообмена, более термостабильны в сравнении со своими органическими аналогами.

Привитые поверхностные соединения являются ключевым элементом широко используемых в инструментальном химическом анализе модифицированных электродов, химических и биосенсоров. Кроме того, они применяются в качестве наполнителей полимеров, стабилизаторов эмульсий, антислеживателей и во многих других областях.

Не следует думать, что рассматриваемый в этой статье раздел химической науки близок к исчерпанию. Напротив, он еще находится в начальной стадии развития, большая часть теоретических проблем пока не решена, многие практические приложения едва обозначены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
2. *Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н.* Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980.
3. *Хартли Ф.* Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. под ред. А.Д. Помогайло. М.: Мир, 1989. 360 с.
4. *Алесковский В.Б.* Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1978.
5. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка, 1991. 262 с.
6. *Лисичкин Г.В., Тертых В.А., Нестеренко П.Н.* // Журн. Всес. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 6. С. 697.
7. *Катасонов С.А.* // Химия и жизнь. 1990. № 8. С. 32.

* * *

Георгий Васильевич Лисичкин, профессор, доктор химических наук, зав. лабораторией органического катализа кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ. Лауреат Ломоносовской премии, награжден медалью С.И. Вавилова, премией Совета Министров СССР. Основные работы посвящены химии привитых поверхностных соединений и гетерогенному металлокомплексному катализу. Вместе с учениками и сотрудниками опубликовал 6 монографий и более 300 статей, автор 70 изобретений.