

УДК 546.621.28

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ И ГИДРОКСИЛАПАТИТА БОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В.С. Спиридонов, П.Г. Мингалев, Г.В. Лисичкин

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Статья посвящена исследованию процесса модифицирования пористых минеральных носителей (кремнезема и гидроксилпатита) борорганическими соединениями. Показано, что активность эфиров и ангидридов алкилбороновых кислот в реакции модифицирования практически одинакова. Исследована гидролитическая стабильность образующихся привитых слоев. Обнаружено, что в случае кремнезема привитый слой полностью разрушается за 15 мин. В случае гидроксилпатита образующийся привитый слой более стабилен; полного разрушения его не происходит даже после 2 ч гидролиза. Авторы полагают, что это обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием атомов бора с фосфат-анионами поверхности.

Материалы на основе оксидов, химически модифицированных органическими соединениями, успешно применяются в химии и технологии. В качестве модификаторов для их синтеза применяют обычно кремнийорганические соединения. Однако в последнее время все больший интерес вызывают модификаторы, не содержащие в своем составе кремния. В литературе описано применение для этих целей олово-, германий-, бор- и фосфорорганических соединений. Использование некремниевых модификаторов в ряде случаев позволяет получить ценные результаты. Так, с помощью оловоорганических модификаторов удалось выяснить детали строения привитого слоя путем измерения спектров ЯГР на ядрах ^{119}Sn .

Ценными модификаторами могли бы стать борорганические соединения. Это связано с малыми размерами якорной группировки, что позволяет достичь высоких плотностей прививки, а также с тем, что на поверхности в этом случае появляются электроакцепторные центры. Оксидные материалы с такими свойствами были бы весьма полезны для решения ряда задач в сорбции и катализе.

В литературе описано модифицирование поверхности кремнезема различными соединениями бора, такими как галогениды [1–5], алкоксиды [6–9] и гидриды [10] бора. В то же время лишь единичные работы [8, 9] посвящены использованию борорганических соединений в качестве модификаторов.

Неясным также остается важный вопрос о гидролитической стабильности образующейся на поверхности кремнезема системы связей Si–O–B. Литературные данные позволяют заключить, что эта система связей устойчива к парам воды и даже разовым промывкам водой. В то же время поведение борорганического привитого слоя при более или менее длительном контакте с водой, по-видимому, не исследовалось. В [11] имеется упоминание о гидролитической нестабильности системы связей Si–O–B, однако никаких комментариев по этому поводу не приведено.

В связи с этим нами было предпринято исследование возможности использования алкилборных соединений для модифицирования окиси кремния и гидроксилпатита. Помимо этого мы изучили гидролитическую стабильность полученных модифицированных образцов. Выбор носителей был продиктован тем, что пористый кремнезем является удобной и универсальной моделью для процессов химического модифицирования, а гидроксилпатит (ГАП) представляет собой важный биокерамический материал, используемый в остеопластике.

Экспериментальная часть

В работе был использован силикагель КСК-Г ($S_{\text{уд}} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 12 \text{ нм}$) и пористый мелкокристаллический гидроксилпатит ($S_{\text{уд}} = 35 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 25 \text{ нм}$). Изопропилдибутоксидбор и циклический ангидрид изопропилбороновой кислоты были синтезированы по методикам, аналогичным приведенным в [12], из изопропилмагнийбромид и трибутилбората. Модифицирование проводили из толуольного раствора. Смесь носителя, избытка толуола и модификатора (количество модификатора было таким, чтобы плотность его прививки в случае, если бы он полностью прореагировал с поверхностью, составляла 10 нм^{-2}) кипятили 8 ч, затем промывали на стеклянном фильтре последовательно толуолом, 1,4-диоксаном, смесью диоксан вода 1:1, диоксаном, гексаном и сушили на фильтре при комнатной температуре. Гидролиз полученных образцов проводили в статических условиях в дистиллированной воде. Плотность прививки определяли по данным элементного анализа на углерод и в отдельных случаях на бор.

Обсуждение результатов

Первым этапом нашей работы было сравнительное изучение активности циклического ангидрида изопропилбороновой кислоты и ее дибутилового эфира (рис. 1). Такое сравнение представляет интерес, поскольку циклические

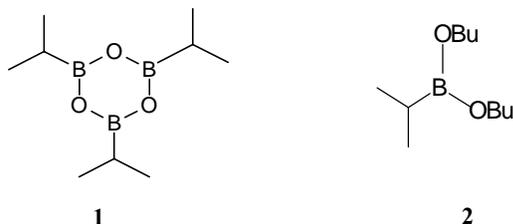


Рис. 1. Циклический ангидрид изопропилбороновой кислоты (1) и ее дибутиловый эфир (2)

ангидриды бороновых кислот легко синтезируются и в ряде случаев более доступны, чем эфиры.

Как было установлено, модифицирование успешно происходит в обоих случаях. Значения достигаемой плотности прививки и для эфира, и для ангидрида близки, хотя циклический ангидрид проявляет немного большую активность (плотность прививки для ангидрида составляет $1,64 \text{ нм}^{-2}$ против $1,44 \text{ нм}^{-2}$ для эфира). На поверхности, как можно предположить, происходят реакции по схеме, представленной на рис. 2 (на примере изопропилдибутоксидора); ангидрид изопропилбороновой кислоты дает аналогичные продукты.

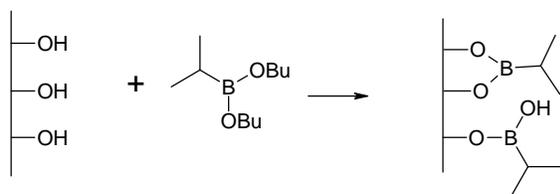


Рис. 2. Схема модифицирования поверхности борорганическими соединениями

Дальнейшие исследования проводили на кремнеземе, модифицированном изопропилдибутоксидором. Результаты приведены в таблице. Как видно из таблицы, привитый слой полностью разрушается за 15 мин. Можно заключить, что кремнеземы, модифицированные алкилборными соединениями, не могут быть использованы в водных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pelgar R.G., Hambleton F.V., Hockey J.A. // J. Catalysis. 1971. **20**. P. 309.
2. Hambleton F.H., Hockey J.A. // J. Catalysis. 1971. **20**. P. 321.
3. Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л. // ЖФХ. 1985. **59**. № 6. С. 1521.
4. Нечипоренко А.П., Шевченко Г.К., Кравцова Л.В., Кольцов С.И. // ЖОХ. 1987. **57**. Вып. 3. С. 481.
5. Possemiers K., Vrancken K.C., Van Der Voort P., Vansant E.F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. **91**. № 14. P. 2173.
6. Касперский В.А., Павлов В.В., Плахотник В.Н., Чуйко А.А. // Докл. АН УССР. 1983. №8. Сер. Б. С. 33.
7. Касперский В.А., Брей В.В., Чуйко А.А. // Ж. прикл. спектроскопии. 1988. **49**. Вып. 3. С. 460.
8. Додонов В.А., Лыгин В.И., Молотовицкова М.Б., Тутов В.А., Седова Л.Г., Постникова Т.К. // ЖФХ. 1990. **64**. № 9. С. 2430.
9. Молотовицкова М.Б., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н., Седова Л.Г. // Химич. физика. 1995. **14**. № 9. С. 151.
10. Мащенко А.И. // Кинетика и катализ. 1974. **15**. вып. 4. С. 1015.
11. Айлер Р. Химия кремнезема. М., 1982.
12. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова. М., 1964.

Исследование гидролитической стабильности кремнезема и гидроксипатита, модифицированных изопропилдибутоксидором

Матрица	Время гидролиза, мин	Плотность прививки, нм^{-2}
кремнезем	0	1,44
««	1	0,29
««	2	0,26
««	5	0,13
««	15	0,00
ГАП	0	3,6
««	30	1,2
««	120	0,7

Нами была предпринята попытка использовать дибутиловый эфир изопропилбороновой кислоты для модифицирования поверхности гидроксипатита. Плотность прививки оказалась весьма высокой ($3,6 \text{ нм}^{-2}$), и, более того, привитый слой оказался гидролитически значительно более стабильным (см. таблицу), чем в случае кремнезема. На наш взгляд, это можно объяснить дополнительным донорно-акцепторным взаимодействием атомов бора с фосфат-анионами поверхности гидроксипатита. Такая относительно малая скорость гидролиза может оказаться полезной при создании фармпрепаратов пролонгированного действия для остеопластики (матрицей в этом случае будет являться ГАП).

В настоящей работе была также предпринята попытка модифицирования γ -окиси алюминия изопропилдибутоксидором (по аналогичной методике), однако успехом она не увенчалась.