

Химическое модифицирование поверхности оксидных материалов органическими кислотами фосфора(V) и их эфирами

П.Г.Мингалёв, Г.В.Лисичкин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс(495)236–0533

Систематизированы и обобщены данные по модифицированию оксидных материалов фосфоновыми и фосфиновыми кислотами и их производными. Рассмотрены закономерности образования привитого слоя модификаторов на поверхности оксидов. Показано, что фосфоновые кислоты и их производные способны к образованию плотнейших высокоупорядоченных монослоев. Проведен анализ факторов, влияющих на свойства таких монослоев. Рассмотрены важнейшие области применения этих классов соединений.

Библиография — 146 ссылок.

Оглавление

I. Введение	604
II. Модифицирование поверхности диоксида кремния и слюды	605
III. Модифицирование поверхности оксида алюминия	606
IV. Модифицирование поверхности диоксида титана	613
V. Модифицирование поверхности диоксида циркония	615
VI. Модифицирование поверхности оксидов железа	616
VII. Другие оксиды и металлы	617
VIII. Применение материалов, поверхностно-модифицированных фосфорорганическими соединениями	617
IX. Заключение	622

I. Введение

Химическое модифицирование поверхности минеральных носителей — распространенный метод получения широкого спектра поверхностно-модифицированных материалов: химических и биологических сенсоров, модифицированных электродов, разделительных мембран, селективных адсорбентов, сорбентов для ВЭЖХ, гетерогенных металлокомплексных катализаторов, имплантантов, антиадгезантов, антикоррозионных покрытий и т.д.¹ Наибольшее распространение получили материалы на основе кремнезема, для химического модифицирования которого идеально подходят кремнийорганические соединения.^{2–5} Однако в настоящее время круг поверхностно-модифицированных материалов существенно расширился как за счет применения других минеральных носителей — разнообразных оксидов и металлов, — так и за счет использования других модификаторов.

П.Г.Мингалёв. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник химического факультета МГУ. Телефон: (495)939 – 5257, e-mail: glo@petrol.chem.msu.ru

Область научных интересов: синтез поверхностно-модифицированных материалов, поиск новых типов модификаторов.

Г.В.Лисичкин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органического катализа того же факультета.

Телефон: (495)939 – 4638, e-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия привитых поверхностных соединений, гетерогенный катализ.

Дата поступления 8 июня 2005 г.

В результате кремнийорганические соединения перестали играть роль универсальных модификаторов.

В общем случае молекула модификатора должна содержать три фрагмента (рис. 1): функциональную группу, которая определяет химические свойства полученного поверхностно-модифицированного материала; якорную группировку, ответственную за ковалентное закрепление молекулы модификатора на поверхности носителя; и «ножку» (спейсер, линкер), которая связывает функциональную и якорную группы в единую молекулу.



Рис. 1. Строение поверхности химически модифицированного носителя.

При модифицировании поверхности оксидных материалов обычно происходит электрофильное замещение протона гидроксильной группы поверхности якорной группой модификатора. Из этого следует, что модификатор должен содержать уходящую группу, которая образует с протоном прочное соединение.

Перечислим другие требования, предъявляемые к якорной группировке: валентность элемента-якоря должна быть не меньше двух, так как в противном случае он не сможет

участвовать в образовании связи с поверхностью; реакция между группами, находящимися на поверхности подложки, и якорной группой должна протекать однозначно и, по мере возможности, быстро; система связей между подложкой и привитым слоем должна быть устойчивой в условиях эксплуатации и хранения поверхностно-модифицированного материала. Желательно также, чтобы модификатор был нетоксичным,[†] а его синтез не слишком сложным. Чаще всего в качестве элемента-якоря используются кремний и фосфор. Среди других элементов следует отметить В, С, N, S, Ge, As, Sn, Sb, Hg и Pb.

Для модифицирования кремнезема обычно применяют кремниевые якорные группировки SiX_n вследствие их хорошего соответствия сформулированным выше требованиям. При взаимодействии с гидроксильными группами поверхности кремнезема они образуют гидролитически устойчивую систему связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$. Второе по распространенности место занимают фосфорорганические соединения, которым и посвящен настоящий обзор. Чтобы фосфорорганические соединения образовывали прочные связи с поверхностными OH-группами оксидных материалов, якорный атом фосфора должен иметь такие реакционноспособные группы, как OH, OR или Hal, т.е. молекула модификатора должна быть органической кислотой фосфора или ее производным. Известно, что кислоты трехвалентного фосфора (фосфинистые и фосфинистые) подвержены окислению, что делает их применение в качестве модификаторов нежелательным, так как свойства привитого слоя образца, находящегося на воздухе, будут меняться во времени неконтролируемым и непредсказуемым образом. Отсюда следует, что из всего многообразия фосфорорганических соединений в качестве модификаторов оксидных поверхностей наиболее приемлемы кислоты фосфора(V) (фосфоновые и фосфиновые) и их производные.

II. Модифицирование поверхности диоксида кремния и слюды

В настоящее время от 60 до 80% всех поверхностно-модифицированных материалов содержат в качестве основы кремнезем, что обусловлено его весьма существенными достоинствами, прежде всего возможностью варьирования в широких пределах структурных характеристик (удельной поверхности, диаметра и объема пор, размера и формы частиц). Важным преимуществом кремнезема является его невысокая каталитическая активность, что резко снижает вероятность протекания нежелательных побочных реакций. Необходимо отметить также хорошую изученность кремнеземов, их доступность и дешевизну. Модифицирование кремнезема кремнийорганическими соединениями известно давно и хорошо изучено (см., например,^{1,2}), поэтому здесь рассматриваться не будет. Мы остановимся на модифицировании кремнезема фосфоновыми кислотами.

Взаимодействие фосфоновых кислот с кремнеземом описано в работах ⁶⁻¹⁰. В спектрах ЯМР ³¹P образцов, полученных кипячением кремнезема с фосфоновыми кислотами в течение 2 ч в хлорбензоле, появляется сигнал, отличный от сигнала адсорбированной на кремнеземе кислоты и не исчезающий после промывки носителя *n*-пропиловым и изопропиловым спиртами. Авторы работы ⁶ считают, что этот сигнал относится к образовавшимся на поверхности кремнезема фосфонатным группам. Данный факт удивителен, так как фосфоновые кислоты не этерифицируются (например, этанолом) при кипячении. Авторы предполагают, что взаимодействие фосфоновых кислот с поверхностью кремнезема

протекает через образование интермедиата, содержащего пентакоординированный атом кремния (в качестве льюисовского кислотного центра здесь выступает атом кремния).

В работе ⁸ показано, что при кипячении кремнезема с *трет*-бутилфосфоновой кислотой в толуоле последняя прививается на поверхность. Плотность прививки составляет 1.5 nm^{-2} (здесь и далее имеется в виду число молекул на 1 nm^2 поверхности); гранулометрический состав носителя после модифицирования не изменяется. Привитый слой гидролитически стабилен в нейтральной среде (при выдерживании модифицированного образца в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 2 сут плотность прививки уменьшается на 15%), однако изменение кислотности среды как в кислую, так и в щелочную область резко снижает стабильность привитого слоя.⁹

В работе ¹⁰ описано взаимодействие кремнезема с метил- и фенилфосфоновыми кислотами. Методом спектроскопии ЯМР ³¹P было показано, что на поверхности образуется система связей $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$.

Взаимодействие фосфоновых кислот с поверхностью кремнезема протекает значительно труднее, чем с поверхностью большинства оксидов металлов. Авторы работы ⁷ отмечают, что длинноцепочечные фосфоновые кислоты вообще не взаимодействуют с поверхностью кремнезема. Аналогично ведут себя диалкиловые эфиры фосфоновых кислот.^{9,10} Тем не менее на гидроксильрованном кремнеземе в жестких условиях может происходить медленное разложение диметилового эфира метилфосфоновой кислоты с образованием метанола и монометилового эфира.¹¹ Последний частично прививается на поверхность, однако даже в этих условиях плотность прививки крайне низка. Дегидроксильрованный кремнезем с диметилловым эфиром метилфосфоновой кислоты не взаимодействует.¹¹

Описано модифицирование поверхности кремнезема дихлорангидридом бутилфосфоновой кислоты и дибутилфосфиновой кислотой.⁹ Плотность прививки в обоих случаях составляет $\sim 1 \text{ nm}^{-2}$. Гидролитическая стабильность полученных слоев невысока и близка к стабильности слоев, образующихся при модифицировании кремнезема фосфоновыми кислотами.⁹

Существенное внимание в литературе уделяется химическому модифицированию поверхности кристаллов слюды. Слюда является удобным объектом для исследования смачивания, а также для изучения поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), так как она легко разламывается с образованием протяженных гладких сколов. Поверхность этих сколов построена из кремний-кислородных тетраэдров и от поверхности кремнезема практически не отличается. Следует отметить, что на поверхности идеального скола кристалла слюды находятся только силоксановые группы, однако реальный скол может содержать дефекты в виде силанольных групп.^{12,13}

Октадецилфосфоновая кислота не образует плотного монослойного покрытия на поверхности слюды.¹⁴ При модифицировании поверхности свежего скола кристалла слюды октадецилфосфоновой кислотой методом плавления с последующим прогреванием в течение 2 ч при 130°C на поверхности остаются немодифицированные области, в то же время в модифицированных областях может образоваться многослойное покрытие (дополнительные молекулы октадецилфосфоновой кислоты удерживаются на поверхности за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий с соседними молекулами). Оставшиеся немодифицированными участки, так же как чистая слюда, обладают высокой гидрофильностью,[‡] в то время как модифицированные области гидрофобны и негигроскопичны.

[†] Применение алкильных соединений олова или ртути в качестве модификаторов поверхности хотя и допустимо, но требует специальной техники безопасности.

[‡] При нахождении на воздухе на них образуется пленка воды толщиной до нанометра.

При обработке сколов слюды раствором октадецилфосфоновой кислоты в тетрагидрофуране на поверхности слюды образуются самособирающиеся монослои из молекул этой кислоты.¹⁵ Исследование образцов, различающихся временем модифицирования, методом АСМ показало, что уже через 1 мин на поверхности образуются островки плотно привитых молекул (степень покрытия поверхности $\sim 25\%$), которые начинают расти и сливаться, давая плотный монослой. Через 30 мин немодифицированными остаются только небольшие дефекты поверхности (степень покрытия $\sim 85\%$), а через 120 мин поверхность становится практически однородной (степень покрытия $\sim 95\%$).

Островки октадецилфосфоновой кислоты на поверхности слюды имеют округлую форму в отличие от островков, образуемых октадецилтрихлорсиланом, которые имеют фрактальную морфологию,¹⁶ что обусловлено качественным различием механизмов прививки этих веществ. Октадецилтрихлорсилан реагирует с поверхностью слюды быстро и практически необратимо, образуя с гидроксильными группами поверхности и соседними молекулами модификатора прочные ковалентные связи. Молекулы модификатора прививаются в том месте, где произошло соприкосновение якорной группы с поверхностью носителя. Это приводит к диффузионно-ограниченной агрегации и фрактальной морфологии образующихся островков. Молекулы октадецилфосфоновой кислоты не сшиваются друг с другом, а их взаимодействие с поверхностью кремнезема протекает довольно медленно и в значительной мере обратимо, поэтому они до некоторой степени способны к латеральной диффузии, что допускает возможность перегруппировки молекул в привитом слое. Тот факт, что форма островков является предпочтительно округлой, заставляет предположить, что на границе островков – немодифицированная поверхность существует линейное натяжение (аналог поверхностного натяжения для двумерного случая). Следует отметить, что хотя степень упорядоченности привитого слоя, образовавшегося при обработке поверхности октадецилфосфоновой кислотой, высока, алкильные цепи упакованы довольно рыхло — на каждую молекулу приходится ~ 0.25 нм² поверхности (посадочная площадка), а угол отклонения алкильных цепей от нормали к поверхности составляет 40°. Интересно, что даже при самых коротких временах модифицирования (до 1 мин) степень заполнения поверхности довольно высока ($\sim 25\%$).

Измерения краевых углов смачивания модифицированных октадецилфосфоновой кислотой поверхностей кристаллов слюды¹⁵ выявили следующие закономерности. Косинус краевого угла смачивания модифицированной поверхности гексадеканом линейно зависит от плотности ее покрытия молекулами модификатора. Значение угла изменяется от 20° (на немодифицированном кристалле) до 45° (на полностью модифицированном кристалле). На полностью покрытой модификатором поверхности значение краевого угла смачивания практически соответствует таковому для хорошо организованных тиолатных монослоев, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности монослоя.

Линейное уменьшение косинуса угла смачивания модифицированной поверхности слюды водой наблюдается только до $\sim 50\%$ покрытия, после чего угол достигает максимального значения.⁸ На немодифицированной поверхности слюды значение краевого угла смачивания водой составляет 3°.

Были определены также углы натекания и оттекания; обнаружено, что угол натекания примерно на 5° больше

статического, а угол оттекания крайне мал ($< 10^\circ$). Следует отметить, что краевые углы смачивания поверхности слюды водой уменьшаются во времени. Это может быть связано с гидролитической нестабильностью образующихся слоев.

Авторы работы¹⁷ наблюдали *in situ* рост октадецилфосфонатных островков на слюде в тетрагидрофуране с помощью АСМ. Они подтвердили выводы, сделанные ранее авторами работы¹⁵, а именно, что при модифицировании поверхности слюды сначала происходит нуклеация, а затем рост островков и их слияние в монослой. Движения островков друг относительно друга в процессе модифицирования не наблюдалось. По-видимому, молекулы октадецилфосфоновой кислоты частично агрегированы уже в растворе; эти привившиеся на поверхность агрегаты и служат центрами нуклеации. Рост островков согласуется с моделью аккреции. Согласно этой модели, присутствующие на немодифицированной поверхности слюды отдельные неупорядоченные молекулы кислоты, которые не обнаруживаются методом АСМ, постепенно диффундируют к островку, обеспечивая его рост. Отмечено, что при пропускании через раствор пузырьков воздуха степень покрытия скачкообразно возрастает. Это связано с присутствием на поверхности раздела жидкость – газ монослоя из молекул модификатора.¹⁷ Чтобы это проверить, провели эксперименты с многократным кратковременным (менее 1 с) погружением образцов в раствор модификатора. Было обнаружено, что степень заполнения поверхности растет с числом погружений, а при равном числе погружений доля монослоя растет с увеличением концентрации модификатора в растворе, что согласуется со сделанным ранее предположением.

Сравнительный анализ роста монослоев октадецилфосфоновой кислоты на поверхностях сапфира и слюды проведен в работе¹⁸. Найдено, что слюда менее реакционно-способна, чем сапфир; при комнатной температуре монослой, обеспечивающий краевой угол смачивания водой в 90°, на сапфире образуется всего за 1 мин (из $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора), тогда как на слюде — за несколько часов. Степень упорядоченности слоев октадецилфосфоновой кислоты на сапфире выше, чем на слюде: при комнатной температуре кислота образует на сапфире высокоупорядоченный квазикристаллический слой, а на слюде при тех же условиях формируются малоупорядоченные «жидкостноподобные» (liquid-expanded) слои.

В работе¹⁹ показано, что термическая стабильность привитых слоев фосфоновых кислот практически не зависит от природы подложки.

III. Модифицирование поверхности оксида алюминия

Вторым по значимости после кремнезема оксидным носителем, применяемым при синтезе поверхностно-модифицированных материалов, является оксид алюминия. Он, как и кремнезем, относительно дешев и доступен. Серьезным недостатком Al_2O_3 по сравнению с SiO_2 является неоднородность его поверхности, а также зависимость свойств поверхности от предыстории получения образца. Кроме того, наличие сильных кислотных центров (бренстедовских или lyonсовских) на поверхности Al_2O_3 может вызывать нежелательные превращения молекул модификаторов. Вместе с тем оксид алюминия обладает и рядом преимуществ по сравнению с оксидом кремния: он механически прочнее кремнезема и более устойчив в щелочной среде.

Важность изучения закономерностей модифицирования поверхности Al_2O_3 определяется прежде всего тем, что такой технически востребованный материал, как металлический алюминий, всегда покрыт оксидной пленкой.

§ Максимально достижимое для изучаемых монослоев значение угла смачивания составляет 90°.

Фосфоновые кислоты имеют существенные преимущества перед кремнийорганическими соединениями при модифицировании поверхности Al_2O_3 . В первую очередь это связано с наличием на поверхности Al_2O_3 сильных кислотных центров, что значительно облегчает донорно-акцепторное взаимодействие фосфорильной группы модификатора с льюисовскими кислотными центрами (свободными или образующимися из части брэнстедовских за счет конкурентного вытеснения других нуклеофильных групп). Такое взаимодействие повышает электрофильность атома фосфора и делает более легкой последующую реакцию модификатора с гидроксильными группами поверхности. Кроме того, за счет упомянутого донорно-акцепторного взаимодействия кислотные центры поверхности эффективно блокируются якорными группами молекул модификатора, и поверхность становится более однородной и неспецифической.

Было показано (см., например, работу²⁰), что стандартные кремнийорганические модификаторы (например, этокси-силаны) не слишком охотно реагируют с поверхностью оксида алюминия. Высокой плотности прививки удается добиться только при использовании силанов, содержащих две или три уходящие группы у атома кремния и за счет этого способных к образованию горизонтальных сшивок с соседними молекулами модификатора. Применение хлорсиланов для модифицирования оксида алюминия затруднено тем, что выделяющийся в результате реакции хлороводород разрушает поверхность Al_2O_3 и неконтролируемым образом меняет структурно-геометрические параметры носителя и кислотность поверхности. Добавление в реакционную смесь соединения, способного реагировать с хлороводородом (например, органического амина), не меняет ситуацию, так как оно сорбируется на специфических (кислотных) центрах поверхности и также неконтролируемо меняет свойства образующегося модифицированного носителя. По-видимому, хороших результатов можно было бы ожидать от использования в качестве модификаторов гидридов кремния, однако взаимодействие этих соединений с поверхностью Al_2O_3 изучено слабо; кроме того, такие соединения (особенно с небольшими по размеру радикалами при атоме кремния) менее доступны и менее устойчивы, чем хлор- и алкоксисиланы. Поэтому неудивительно, что наибольшее число работ по модифицированию поверхности Al_2O_3 посвящено использованию фосфоновых кислот или их производных в качестве модификаторов.

1. Фосфоновые кислоты

Фосфоновые кислоты — один из трех классов соединений (наряду с тиолами и трифункциональными силанами), способных образовывать на поверхности носителей плотные самособирающиеся монослои, поэтому значительное число работ по модифицированию поверхности Al_2O_3 посвящено именно фосфоновым кислотам. Следует отметить, что самособирающийся монослой — это самый лучший привитый слой, так как он в наибольшей степени экранирует поверхность носителя.

В работе¹⁸ самособирающиеся монослои из молекул *n*-октадецилфосфоновой кислоты на гранях (1000) и ($\bar{1}\bar{1}02$) (С- и R-границы соответственно) монокристалла сапфира исследовали с помощью АСМ, измерений краевого угла смачивания и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием (FTIR). Установлено, что процесс образования монослоя сильно зависит от температуры. Авторы объясняют этот факт трехфазной моделью осаждения: при низкой температуре образуются и растут плотноупакованные молекулярные островки, окруженные практически чистой поверхностью

субстрата (двумерный перенос пар—твердое тело);[¶] при высокой температуре происходит двумерный перенос жидкость—твердое тело и на поверхности образуется пленка.

Изменение значения краевого угла смачивания при модифицировании поверхности подразумевает образование поверхностной пленки, однако обнаружить ее методом АСМ не удалось. Если время модифицирования увеличить, то на поверхности появляются видимые методом АСМ структуры с нечеткими границами. Их размер растет с увеличением времени обработки. Высота этих структур (0.8 нм на С-границе и ~0.55 нм на R-границе) меньше, чем длина полностью распрямленной молекулы октадецилфосфоновой кислоты (~2.5 нм). Краевой угол смачивания водой поверхности сапфира, обработанной в течение 1 мин октадецилфосфоновой кислотой, составляет 90° и при увеличении времени модифицирования дальше не растет. В то же время минутная обработка поверхности сапфира *n*-гексадецилфосфоновой кислотой дает слой, краевой угол смачивания которого водой составляет 31°; увеличение времени обработки (0.5 ч для С-границы и 1 ч для R-границы) ведет к росту краевого угла до 36°.

При пониженных температурах процесс роста слоя модификатора на поверхности заметно отличается от описанного выше. При 2°С образуются мелкие островки с хорошо выраженными границами. Высота островков составляет около 1.1 нм. Степень заполнения поверхности со временем растет, но весьма медленно, и полного заполнения не достигается даже после обработки в течение 15.5 ч.

Исследование модифицированной поверхности сапфира с помощью FTIR показало, что при комнатной температуре на поверхности после минутной обработки образуются неупорядоченные («жидкостноподобные») слои, но через 1 ч степень их упорядоченности сильно возрастает. Если модифицирование проводить при 2°С, то с самого начала образуются высокоупорядоченные слои. Полученные результаты позволяют предложить двумерную диаграмму состояния привитого слоя (в координатах температура—плотность прививки). «Жидкостноподобное», неупорядоченное состояние привитого слоя в этой системе возможно только при температуре выше 11°С. Эта температура соответствует температуре тройной точки.

Кинетика роста слоя модификатора на С- и R-гранях сапфира различается: на С-границе слой растет быстрее и толщина его больше, что связано с различными поверхностными энергиями этих граней. R-Грань образована слоем атомов кислорода, а С-грань — алюминия (площадь элементарной ячейки С-границы меньше площади R-границы); на С-границе больше координационно-ненасыщенных мест, и ее поверхностная энергия выше. Если предположить, что слой модификатора растет эпитаксиально, то очевидно, что толщина его на С-границе будет больше. Отмечается, что температура модифицирования может быть смещена в высокотемпературную область соседством края подложки или другими дефектами поверхности. Вообще, с помощью температуры можно контролировать количество дефектов в привитом слое.

Самособирающиеся монослои из молекул трех фосфоновых кислот — $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}_3\text{H}_2$,[†] $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PO}_3\text{H}_2$ и

[¶] Под двумерным переносом подразумевается перенос молекул вдоль поверхности. В данном случае под твердым телом понимают высокоупорядоченные плотноупакованные участки привитого слоя, под жидкостью — неупорядоченные плотноупакованные участки, а под паром — участки с плотностью прививки, заметно более низкой, чем монослойная.

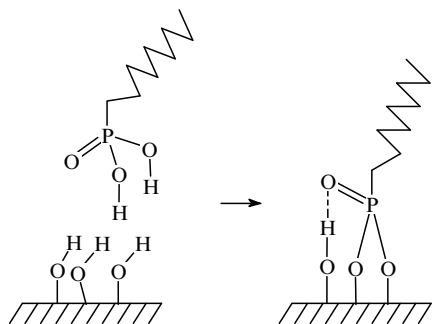
[†] Кислота $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}_3\text{H}_2$ образует на поверхности Al_2O_3 привитый слой с предельно низким значением поверхностной энергии.

$n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}\text{PO}_3\text{H}_2$ — на поверхности алюминия, покрытого нативной оксидной пленкой, были исследованы методами ИК-спектроскопии, эллипсометрии и измерения краевого угла смачивания.²¹ Показано, что структуры образующихся слоев и кинетика их роста существенно различаются для этих трех кислот. Так, фторированная фосфоновая кислота не образует упорядоченных слоев ни при каких условиях (рост степени упорядоченности слоя с увеличением времени модифицирования крайне незначителен), но толщина слоя со временем увеличивается (от 1.8 нм после 5 с модифицирования до 2.3 нм после 24 ч).

Следует отметить, что поведение частично фторированных фосфоновых кислот на поверхности окисленного алюминия резко отличается от поведения полностью фторированных тиолов на поверхности серебра и золота.^{22–24} Такое различие авторы объясняют двумя факторами: большим размером якорной PO_3H_2 -группировки по сравнению с тиольной и низкой латеральной подвижностью фосфонатных групп на поверхности Al_2O_3 по сравнению с подвижностью тиольной группы на поверхности благородных металлов.²¹

Кислоты $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PO}_3\text{H}_2$ и $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}\text{PO}_3\text{H}_2$ при больших временах модифицирования образуют упорядоченные слои, в которых алкильные цепи находятся в полностью трансoidной конформации. Различие в поведении этих кислот и частично фторированной кислоты обусловлено наличием в последней объемистого конформационно неподвижного перфторированного сегмента, который препятствует плотной упаковке радикалов. Кроме того, определенную роль могут играть низкая растворимость частично фторированной кислоты в этаноле (растворитель для модифицирования) и образование в растворе мицелл (хотя авторы отмечают, что прямых доказательств образования мицелл у них нет).

В ИК-спектрах модифицированных этими тремя кислотами образцов отсутствуют полосы AlOH -групп, что связывают с взаимодействием этих групп с OH -группами фосфоновой кислоты, сопровождающимся образованием на поверхности слоя алумофосфонатов.



Процесс модифицирования поверхности Al_2O_3 фторированной фосфоновой кислотой достигает равновесия весьма быстро. Эта кислота образует на поверхности неупорядоченные островки, которые затем сливаются. Время образования монослоя составляет $\sim 5\text{--}10$ мин. Заметное увеличение краевого угла смачивания модифицированной поверхности водой наблюдается уже после 5 с модифицирования. Докозилфосфоновая кислота $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}\text{PO}_3\text{H}_2$ модифицирует поверхность также по островковому механизму, однако расположение алкильных цепей в образующихся островках упорядочено. Кинетика модифицирования в этом случае сходна с таковой для фторированной кислоты. В то же время гексадецилфосфоновая кислота $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PO}_3\text{H}_2$ сначала образует неупорядоченный «жидкостноподобный» слой на поверхности алюминия, который по мере увеличения времени модифицирования упорядочивается. Время достижения

равновесия в этом случае составляет ~ 4 ч. (Увеличение скорости образования самособирающихся монослоев при использовании фторированных модификаторов обнаружено и в случае фторпроизводных трихлорсиланов^{25,26} и тиолов.²⁷)

Измерения краевого угла смачивания показали, что на исходных пластинах окисленного алюминия вода полностью растекается (краевой угол смачивания равен нулю). Модифицирование поверхности придает ей высокогидрофобные свойства: краевой угол смачивания поверхности, модифицированной гексадецил- и докозилфосфоновой кислотами, равен 110° , а частично фторированной кислотой — 122° .

Авторы отмечают,²¹ что при небольших степенях модифицирования все молекулы модификатора являются тридентатными: они связаны с поверхностью окисленного алюминия тремя ковалентными связями, одна из которых — донорно-акцепторная (образована фосфорильным кислородом и льюисовским кислотным центром поверхности). Однако при увеличении времени модифицирования на поверхности появляются би- и даже монодентатно связанные молекулы модификатора. Это подтверждается тем, что для тридентатных молекул с трансoidной конформацией алкильных цепей в привитом слое угол наклона цепей к поверхности должен составлять 35° . В исследованных же слоях при высоких степенях модифицирования этот угол заметно больше и увеличивается с увеличением продолжительности модифицирования.

Согласно теории, разработанной авторами работы²⁸, образующиеся на поверхности слои можно рассматривать как газо-, жидкостно- и кристаллоподобные (возможно также представление слоев с помощью двумерной диаграммы состояния). Температура тройной точки слоя, построенного из молекул докозилфосфоновой кислоты, заметно выше комнатной, а слой из молекул гексадецилфосфоновой кислоты — находится вблизи комнатной температуры. Для фторированной кислоты эта точка (так же как и кристаллоподобное состояние привитого слоя), очевидно, недостижима. Авторы пытались достичь кристаллоподобного состояния для слоя из молекул фторированной кислоты путем нагревания модифицированного образца с последующим охлаждением, но умеренное нагревание (не выше 250°C) не привело к каким-либо изменениям структуры привитого слоя, а нагревание выше 250°C привело к необратимому разрушению привитого слоя.

Адсорбция и самоорганизация фосфоновых кислот на окисленных поверхностях металлического алюминия были исследованы методами РФЭС, Оже-спектроскопии и FTIR.²⁹ Модифицировали поверхности высокочистого алюминия (99.999%) и технического сплава, содержащего 98.87% алюминия, 0.76% магния, 0.29% железа и 0.08% кремния. Перед модифицированием образцы тщательно полировали, после чего поверхность чистого алюминия становилась оптически гладкой, а на поверхности сплава были видны включения железа. Показано, что самоорганизация слоев возможна на обоих типах поверхностей. И на чистом алюминии, и на сплаве полное покрытие поверхности достигалось за 100 с. При исследовании образцов сплава с меньшим временем модифицирования было найдено, что адсорбция фосфоновых кислот в первую очередь происходит на включениях железа, и только потом — на поверхности алюминия. Примеси магния и кремния не оказывают влияния на образование привитого слоя.

Изучение упаковки алкильных цепей в привитом слое показало, что вначале образуются малоупорядоченные слои, которые постепенно упорядочиваются по мере увеличения времени модифицирования. Для образования полностью упорядоченных привитых слоев требуется около 70 ч.²⁹ Угол отклонения алкильных цепей от вертикали опре-

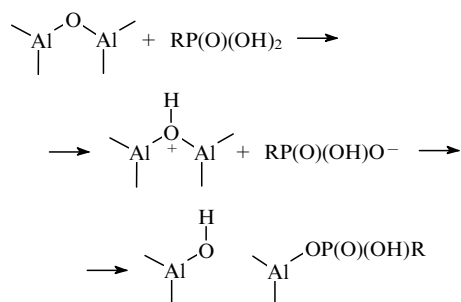
деляли из данных ИК-спектроскопии;^{30, 31} он оказался равным 31° , что близко к значению соответствующего угла отклонения алкильных цепей в тридентатно закрепленной фосфоновой кислоте (35°). Несколько меньшее значение этого угла может указывать на наличие на поверхности координированных групп меньшей дентатности. К сожалению, авторы работы²⁹ не указывают, какие именно алкилфосфоновые кислоты они использовали для модифицирования, что затрудняет осмысление полученных результатов.

В работе³² методом РФЭС исследована структура слоев из молекул децилфосфоновой кислоты, образованных на поверхностях алюминия и алюминиевого сплава 2024Т3, содержащего фазы включения $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, размер которых может достигать нескольких микрометров. Перед модифицированием образцы были тщательно отполированы, а оксидный слой с них удален бомбардировкой ионами аргона. Непосредственно перед модифицированием образцы подвергались кратковременному атмосферному воздействию, в результате которого на поверхности образовывался тонкий слой оксида.

Спектры РФЭС показали, что оксидный слой, присутствующий на поверхности сплава, не содержит заметных количеств меди. Полученные методом РФЭС с использованием сигнала $\text{P}(2s)$ данные о распределении молекул децилфосфоновой кислоты на поверхностях алюминия и алюминиевого сплава свидетельствуют об их равномерном покрытии; предпочтительной или пониженной сорбции модификатора на включениях обнаружено не было. В то же время краевой угол смачивания модифицированного образца чистого алюминия составил 110° , а сплава — всего 97° , что свидетельствует о меньшей упорядоченности привитого на сплаве слоя. Причина этого не вполне ясна.

В работах^{32, 33} рассматривается влияние на качество покрытия таких факторов, как предварительное длительное выдерживание образцов на воздухе, природа растворителя и случайная сорбция на поверхности образца углеводородных загрязнений.

Взаимодействие оксида алюминия с фосфоновыми кислотами часто сопровождается образованием на поверхности фазы фосфоната алюминия.³⁴



Например, фосфонатная фаза образуется при адсорбции фенилфосфоновой кислоты из воды при pH 4, а также при обработке оксида алюминия бис(триметилсилиловым) эфиром этой кислоты, в то же время при модифицировании при pH 6 фосфонатная фаза не обнаружена.

Предпринята попытка получения монослойного покрытия на поверхности Al_2O_3 путем обработки его октадецилфосфоновой кислотой.⁷ Однако в условиях эксперимента наблюдалось значительное разрушение частиц исходного оксида и образование только объемной фазы фосфоната алюминия.

В работе³⁵ изучена адсорбция большого числа органических молекул на поверхности магнетронно-очищенного алюминия. Перед модифицированием поверхность алюминия подвергали кратковременному воздействию воздуха, в

результате чего она покрывалась тонким слоем оксида. В качестве модификаторов использовали алкилфосфоновые и алканкарбоновые кислоты, а также алифатические триэтоксисиланы, трихлорсиланы, амины и эпоксиды. Модифицирование проводили в толуоле. Было обнаружено, что фосфоновые и карбоновые кислоты образуют на поверхности алюминия хорошо упорядоченные слои с плотностью прививки $\sim 5 \text{ нм}^{-2}$, трихлорсиланы — полимерные слои, а остальные соединения — малоупорядоченные слои с низкой плотностью прививки. В условиях эксперимента трихлорсиланы могут разрушить поверхность алюминия и, в предельном случае, растворить образец. Можно предположить, что это происходит из-за гидролиза силанов остатками влаги, присутствующими на поверхности металла и в растворителе (толуоле).

Согласно поляризационно-модулированным ИК-спектрам отражения число *g*-дефектов в слоях, сформированных фосфоновыми и карбоновыми кислотами, весьма низко; угол отклонения алкильных цепей от нормали к поверхности также мал. Измерения краевого угла смачивания поверхности водой показали, что при обработке поверхности алюминия карбоновыми кислотами он перестает изменяться после 4–6 ч модифицирования, а при обработке фосфоновыми кислотами — уже через 0.5 ч. Максимально достигнутое в этих экспериментах значение краевого угла составило 120° для фосфоновых и 117° для карбоновых кислот. Значения краевых углов смачивания водой поверхностей меди, серебра и золота, модифицированных алкантиолами, составляют 115 , 116 и 120° соответственно.³⁶ Учитывая, что алкантиолы образуют предельно упорядоченные слои на поверхности этих металлов, можно считать, что слои, сформированные карбоновыми и, в особенности, фосфоновыми кислотами, являются в высокой степени упорядоченными, что находится в хорошем согласии с данными работы³⁷, полученными для монослоев алкилфосфоновых и алкилсульфоновых кислот.

Найдено, что с увеличением длины алкильного радикала модификатора значение краевого угла увеличивается.^{37–39} Вместе с тем, как показано в работе⁴⁰, измерение краевого угла смачивания методом сидячей капли дает информацию о состоянии слоя модификатора на глубине не более четырех метиленовых звеньев. Из этого следует, что упомянутый выше эффект может быть объяснен только увеличением степени упорядоченности привитого слоя с ростом длины алкильной цепи.

Большая плотность и упорядоченность привитых слоев фосфоновых кислот по сравнению со слоями карбоновых кислот связаны со способностью фосфоновых кислот вытеснять загрязнения с поверхности подложки. По данным РФЭС, на поверхности алюминия всегда присутствуют углеродсодержащие загрязнения. Можно предположить, что они блокируют адсорбционные места, по которым может происходить прививка. Установлено, что ундекановая кислота не вытесняет всех загрязнений с поверхности алюминия, тогда как децилфосфоновая — вытесняет, что, очевидно, и является причиной более высокой степени упорядоченности получающегося привитого слоя. Лучшая по сравнению с карбоновыми кислотами способность фосфоновых кислот к вытеснению загрязнений с поверхности подложки, по-видимому, обусловлена большей стабильностью тридентатной якорной группировки по сравнению с бидентатной карбоксильной.[‡]

Описана методология получения и дальнейшего преобразования самособирающихся монослоев ω , α -алкандиил-

[‡] Способность к вытеснению загрязнений с сорбционных центров определяется энергией связи, образуемой вытесняющей группой с поверхностью (при прочих равных условиях энергия связи тем выше, чем выше дентатность).

дифосфоновых кислот на обычных промышленно применяемых металлах, таких как мягкая и нержавеющая стали, алюминий, медь, латунь.⁴¹ Были исследованы дикислоты с разным числом метиленовых звеньев $((\text{CH}_2)_n, n = 1-6)$ между фосфоновыми группами. Модифицирование поверхности проводили в этаноле при комнатной температуре, время модифицирования составляло 15–30 мин. Перед модифицированием к раствору дифосфоновой кислоты добавляли 1 экв. гидроксида натрия, для того чтобы на поверхность прививалась только одна фосфонатная группа, а вторая оставалась свободной. Степень упорядоченности образующихся монослоев росла с увеличением длины полиметиленовой цепочки. Так, в случае короткоцепочечных кислот на поверхности формировались неупорядоченные слои, а в случае додекандилдифосфоновой кислоты — слои с весьма высокой степенью упорядоченности. Отмечается, что при модифицировании поверхности стали в этаноле образуются монослои, а при модифицировании в воде — преимущественно полислои. Природа этого явления не вполне ясна.

С целью дальнейшего модифицирования монослоев из молекул дифосфоновых кислот провели комплексообразование свободных фосфонатных групп с катионами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , ZrO^{2+} , VO^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ce^{3+} . Модифицированные таким образом слои могли участвовать в комплексообразовании с органическими кислотами и полимерами, содержащими кислотные группы. При этом катион служил связующим звеном между фосфонатными группами привитого слоя и карбоксилатными или фосфонатными группами «приходящей» кислоты. Термическая стабильность таких слоев весьма высока. Так, разложение слоя, образованного дифосфоновой кислотой в присутствии связующего катиона Zn^{2+} , на воздухе начинается только при 250°C. После выгорания слоя на поверхности остается фосфатная фаза.

При действии на монослои, состоящие из молекул дифосфоновых кислот, сополимера этилена и метакриловой кислоты образуется очень прочный композит. Композиты на основе длинноцепочечных дифосфоновых кислот эффективно препятствуют коррозии металла в 5%-ной соляной кислоте, в то время как композиты на основе короткоцепочечных дифосфоновых кислот защитного эффекта не проявляют, более того, в ряде случаев коррозия поверхности металлов даже усиливается.⁸

Следует отметить, что модифицированные металлами монослои удивительно стабильны по отношению к органическим кислотам. Так, осуществлено комплексообразование этих слоев с такой сильной кислотой, как перфтороктановая, и слои при этом не разрушились.

Важными параметрами привитых слоев являются их термостабильность и устойчивость в различных растворителях, в частности в воде. От устойчивости слоев зависит возможность их применения в жидкостной и газовой хроматографии, в катализе, для защиты от коррозии и т.п.

В работе⁸ исследована зависимость плотности прививки алкилфосфоновых кислот на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от строения алкильного радикала и количества использованного модификатора. Было показано, что алкилфосфоновые кислоты активно взаимодействуют с поверхностью оксида. Во всех случаях наблюдалось резкое изменение гранулометрического состава частиц оксида — относительно крупные частицы оксида (100–200 мкм) превращались в мелкие частицы с диаметром не более 2 мкм. Это связано с тем, что взаимодействие алкилфосфоновых кислот с Al_2O_3 не оста-

навливается на стадии образования монослоя (прививки), а происходит дальнейшее взаимодействие привитых фосфоновых групп с поверхностными AlOH -фрагментами с образованием фосфоната алюминия и разрушением исходных частиц, что подтверждается высоким содержанием углерода в полученных образцах.

Зависимость плотности прививки от количества использованного модификатора сильно меняется при переходе от алкильных радикалов нормального строения к разветвленным. Так, для *трет*-бутилфосфоновой кислоты максимальное значение плотности прививки составляет $\sim 2.5 \text{ нм}^{-2}$ и оно практически не увеличивается при увеличении количества модификатора в реакционной смеси. Для изопропилфосфоновой кислоты плотность прививки увеличивается с ростом количества модификатора довольно слабо, а для *н*-бутилфосфоновой кислоты плотность прививки увеличивается практически до полного исчерпания модификатора в реакционной смеси.

В работе⁸ исследована также гидролитическая стабильность полученных привитых слоев. Показано, что стабильность максимальна в нейтральной области, однако и в этой области она не слишком высока (за 2 дня выдерживания образцов в водной среде при комнатной температуре плотность прививки падает примерно на 15%), а в кислой и щелочной средах она еще меньше. Изучена зависимость объема пор модифицированного носителя от типа модификатора и условий модифицирования. Найдено, что в большинстве случаев модифицирование существенно влияет на объем пор носителя.

В работе¹⁹ с использованием термогравиметрического метода изучена термическая стабильность монослоев фосфоновых кислот на поверхности оксида алюминия. В температурном интервале 200–600°C в атмосфере азота происходит значительная потеря массы модифицированных образцов вследствие деструкции привитого слоя. Интересно, что температуры начала разложения (200–250°C) и максимальной скорости разложения (400–450°C) очень слабо зависят от природы подложки. Не сказывается природа подложки и на величине энергии активации разложения: ее значение для исследованных образцов составляет $265 \pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. По данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, после разложения привитого слоя на поверхности подложки остаются незначительные количества углерода (в основном в виде карбидов) и весь фосфор, который входит в состав поверхностного слоя в виде фосфатов. Существенно, что стабильность привитых слоев на воздухе почти не отличается от таковой в инертной атмосфере; единственным отличием является снижение температуры максимальной скорости разложения на 50–100°C.

Проведено сравнение термической стабильности слоев, образующихся при модифицировании поверхности Al_2O_3 фосфоновыми кислотами, гидридами кремния (RSiH_3) и алкилдиметилхлорсиланами.¹⁹ Отмечено, что термическая стабильность слоев, образующихся при обработке поверхностей гидридами кремния, близка к стабильности слоев фосфоновых кислот, в то время как стабильность слоев, образуемых алкилдиметилхлорсиланами, существенно ниже.

Осуществлено компьютерное моделирование взаимодействия винилфосфоновой кислоты с гранью (0001) корунда и исследована энергетика этой реакции.⁴² Поскольку, согласно данным^{43,44}, в этой системе реализуется тридентатное связывание кислоты с поверхностью носителя, авторы работы⁴² исследовали три типа сорбционных мест, способных к трехточечному взаимодействию с модификатором, которые различались расстояниями между соседними гидроксильными группами и между ионом алюминия, лежащим ниже плоскости поверхности, и атомом фосфора. Кроме того,

§ Сами монослои дифосфоновых кислот коррозию металла 5%-ной соляной кислотой практически не замедляют.

было смоделировано би- и моодентатное взаимодействие винилфосфоновой кислоты с поверхностью.

Расчеты показали, что энтальпия связывания винилфосфоновой кислоты зависит от геометрии места сорбции и от расстояния от атома фосфора до иона алюминия, находящегося под плоскостью поверхности. Найдено, что тридентатное связывание характеризуется наиболее отрицательной энтальпией, а моодентатное — наименее отрицательной. Расположение винильного радикала относительно тридентатной якорной группировки не влияет на энтальпию реакции. Связи $Al-O-P$, удерживающие модификатор на поверхности носителя, преимущественно ионные, с небольшой долей ковалентности.

2. Эфиры фосфоновых кислот

Эфиры фосфоновых кислот значительно реже используются для модифицирования оксида алюминия, чем свободные фосфоновые кислоты. Модифицированию поверхности с помощью этого класса соединений посвящено всего несколько работ. Так, в работе³⁴ был исследован процесс модифицирования оксида алюминия диэтиловым эфиром фенилфосфоновой кислоты. Авторы отмечают, что при таком модифицировании поверхности формируется монослой; образования объемной фазы фосфоната алюминия не наблюдается.[¶] При модифицировании поверхности $\gamma-Al_2O_3$ диэтиловым эфиром *n*-бутилфосфоновой кислоты процесс также останавливается на стадии образования монослоя; объемная фаза фосфоната алюминия не обнаружена. Однако полученная в данных условиях плотность прививки невысока и составляет $\sim 0.9 \text{ нм}^{-2}$.

В работе⁴⁵, которая посвящена газохроматографическому исследованию поверхности $\gamma-Al_2O_3$, модифицированного диэтиловым эфиром *n*-бутилфосфоновой кислоты, приводится методика получения покрытий с высокой степенью заполнения (3.4 нм^{-2} , что составляет около 70% монослоя). Модифицированные сорбенты резко отличаются от исходного Al_2O_3 , а также от оксида алюминия, покрытого скваланом (20 мас.%). По свойствам они близки к кремнезему. Авторы связывают этот результат с тем, что фосфорильные группы привитых молекул модификатора взаимодействуют с кислотными центрами на поверхности оксида, эффективно экранируя поверхность.

В работе⁹ исследована зависимость плотности прививки диэтиловых эфиров фосфоновых кислот на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ от условий прививки. Показано, что предельно высокая плотность прививки ($4.5-5.0 \text{ нм}^{-2}$) достигается при прогревании кашицеобразной смеси оксида алюминия с чистым модификатором при температуре 120°C в течение 20 ч. Следует отметить, что этот способ при всех его достоинствах требует большого расхода модификатора. Близкие значения плотности прививки дает метод, включающий нанесение на поверхность оксида небольших количеств модификатора (достаточного для образования 2–3 монослоев) в летучем растворителе с последующим испарением растворителя и прогреванием носителя при 120°C в течение 20 ч. Оценено изменение объема пор носителя при модифицировании Al_2O_3 эфирами фосфоновых кислот.⁹ Показано, что этот параметр в процессе модифицирования уменьшается незначительно (на единицы процентов), что находится на пределе точности его измерения.

[¶] По-видимому, в этом случае появляется возможность избежать деструкции носителя, которая наблюдается при модифицировании Al_2O_3 свободными фосфоновыми кислотами или их бис(триметилсилиловыми) эфирами.

Несколько работ посвящено адсорбции эфиров различных фосфорсодержащих кислот (в частности, диметилового эфира метилфосфоновой кислоты) из паровой фазы на поверхности различных оксидов, в том числе Al_2O_3 . Эти работы представляют значительный интерес, так как в них подробно исследован химизм взаимодействия данного класса соединений с оксидной поверхностью.

Так, в работе⁴⁶ изучена хемосорбция фосфорной кислоты, триметилфосфата, моометилового и диметилового эфиров метилфосфоновой кислоты на чистой и окисленной грани (111) оксида алюминия. Предварительные исследования хемосорбции диметилового эфира метилфосфоновой кислоты (диметилметилфосфоната) на грани (111) платины,⁴⁷ грани (100) родия⁴⁸ и на поверхности оксида алюминия⁴⁹ показали, что она начинается с донорно-акцепторного взаимодействия атома кислорода фосфорильной группы с поверхностью. Энергия образующейся донорно-акцепторной связи может быть достаточно высокой ($\sim 58 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ по данным работы⁴⁸). При нагревании такого образца десорбция происходит только при высоких температурах, причем десорбируется не диметилметилфосфонат, а продукты его разложения: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 и $MeOH$. При разрушении молекулы эфира вначале рвутся связи $P-O(C)$, а затем при более высоких температурах — связи $P-C$. На примере сорбции триметилфосфита на грани (110) железа показано,⁵⁰ что процесс сорбции сопровождается образованием привитых метоксильных групп, которые при высоких температурах распадаются, давая оксид углерода и водород.

На грани (111) алюминия, очищенного от оксидной пленки, диметилметилфосфонат сорбируется с одновременной глубокой деструкцией молекулы эфира, о чем свидетельствуют десорбция с поверхности алканов и алкенов, а также образование на ней графитсодержащей фазы. Формирующийся на поверхности окисленного алюминия слой диметилметилфосфоната значительно стабильнее. По данным РФЭС, эфирные связи $P-O-C$ довольно быстро разрушаются с образованием связей $Al-O-P$, а связь $P-C$ остается стабильной вплоть до 550 K . (Следует отметить, что экспозиции газообразного эфира на поверхность были весьма низкими — от $0.5 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ Торр} \cdot \text{с}$ (см.⁴⁹).)

Для исследования сорбции диметил-, диизопропил- и дифенилметилфосфонатов на поверхности Al_2O_3 был использован метод туннельной электронной микроскопии.⁵¹ Поверхность Al_2O_3 была сформирована плазменным окислением алюминиевых пленок. Исследования проводили в интервале температур от 200 до 673 K ; диизопропиловый и диметиловый эфиры наносили из газовой фазы (экспозиция $1 \text{ Торр} \cdot \text{с}$), а дифениловый эфир — из 0.025 M раствора в гексане.

Было найдено, что при температурах сорбции ниже 295 K эфиры адсорбируются на поверхности с образованием донорно-акцепторной связи между фосфорильным атомом кислорода и атомом Al поверхности. Выше 295 K диметиловый и дифениловый эфиры начинают распадаться с разрывом одной эфирной связи $P-O-C$ и образованием одной связи $Al-O-P$, т.е. на поверхности формируется слой привитых метил- и фенилметилфосфонатных групп. В случае диизопропилового эфира такой процесс начинается только при температурах выше 373 K , что, по-видимому, связано со значительными пространственными затруднениями, создаваемыми изопропильными группами. При температурах выше 473 K наблюдается диссоциация второй метоксильной группы от привитого метилметилфосфоната, при этом на поверхности образуется слой метилфосфонатных групп (последние устойчивы в инертной атмосфере вплоть до 750 K). Отщепление второй феноксильной группы от привитого фенилметилфосфоната происходит только при 673 K .

В работе⁵¹ описан механизм взаимодействия всех трех эфиров с поверхностью Al_2O_3 .

Сходные исследования были проведены в работе⁴⁹. Авторы изучали адсорбцию газообразного диметилметилфосфоната на поверхности пленки Al_2O_3 . Температура адсорбции изменялась от 200 до 673 К, экспозиция — от $3 \cdot 10^{-4}$ до 10 Торр·с. Полученные данные полностью воспроизводят данные работы⁴⁶ по сорбции диметилметилфосфоната. Отмечается также, что сорбция метилметилфосфоната происходит по тому же механизму, что и сорбция карбоновых кислот. В обоих случаях имеет место взаимодействие гидроксильной группы поверхности с протоном карбоновой кислоты или метилметилфосфоната и карбонильного или фосфорильного атома кислорода с льюисовским кислотным центром поверхности, сопровождающееся образованием молекулы воды и бидентатно связанной молекулы модификатора.

Авторы работы⁴⁹ отмечают, что диметилметилфосфонат без диссоциации может сорбироваться по двум механизмам. Первый включает образование водородных связей между фосфорильным атомом кислорода и гидроксильными группами поверхности, второй — образование донорно-акцепторной связи того же атома кислорода с льюисовскими кислотными центрами поверхности. Во втором случае энергия связи молекулы эфира с поверхностью оксида алюминия примерно в 4 раза выше, чем в первом, и составляет $\sim 100 - 120$ кДж·моль⁻¹. Продукт сорбции по первому механизму может быть обнаружен по сдвигу полосы поглощения поверхностных гидроксильных групп в ИК-спектрах от 430 до 415 см⁻¹. Такой продукт действительно был обнаружен при низкотемпературной (200 К) сорбции диметилметилфосфоната. Однако, по данным ИК-спектроскопии, поверхность исходного оксида быстро приобретает первоначальный вид, из чего следует, что практически весь эфир при этой температуре десорбируется с поверхности.

Можно предположить, что предпочтительным механизмом молекулярной сорбции является механизм с образованием водородных связей. Это согласуется с известным фактом, что при 295 К на поверхности недегидроксилированного Al_2O_3 , на которой концентрация льюисовских кислотных центров весьма низка, все же присутствует некоторое количество хемосорбированного эфира. Это может быть как продукт донорно-акцепторного взаимодействия, так и продукт диссоциативной сорбции.

ИК-Спектры свидетельствуют в пользу диссоциативной сорбции. Подтверждением такого механизма сорбции служит зафиксированное образование метанола. Однако остается неясным, происходит ли перед диссоциативной сорбцией донорно-акцепторное взаимодействие? Для того чтобы ответить на этот вопрос, авторы изучили адсорбцию триметилфосфиноксида на поверхности Al_2O_3 .⁴⁹ Льюисовская основность этого соединения близка к основности диметилметилфосфоната, однако триметилфосфиноксид не способен к диссоциативной сорбции в рассматриваемых условиях. Было показано, что триметилфосфиноксид удерживается на поверхности до 473 К, что свидетельствует о сильном взаимодействии этой молекулы с поверхностью. В то же время известно, что эфиры фосфоновых кислот относительно малореакционноспособны и взаимодействие неактивированной молекулы эфира с такими нуклеофилами, как гидроксильные группы поверхности Al_2O_3 , маловероятно. Отсюда можно сделать вывод, что перед диссоциативной адсорбцией происходит образование донорно-акцепторных связей между фосфорильным атомом кислорода и льюисовскими кислотными центрами поверхности. Вероятно, при этом эфирные группы вытесняют воду и гидроксильные группы,

связанные с льюисовскими кислотными центрами. Показано также, что дегидроксилирование поверхности не оказывает существенного влияния на результаты прививки, следовательно, последнее предположение верно.

Авторы отмечают, что диссоциация второй метоксильной группы в образующемся на поверхности привитом метилметилфосфонате проходит с трудом. Даже при 673 К у связанного с поверхностью метилметилфосфоната отщепляется всего 60% метоксильных групп.

3. Другие производные фосфоновых кислот

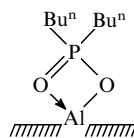
В работе⁵² изучена хемосорбция фторангидрида изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты на Al_2O_3 . Показано, что при комнатной температуре происходит прививка молекул эфира на поверхность с селективным отщеплением HF. Привитые молекулы постепенно распадаются с выделением пропена и образованием на поверхности Al_2O_3 моно-слоя из молекул метилфосфоната. При 295 К процесс идет довольно медленно (за неделю превращается только $\sim 2\%$ привитых моноэфирных групп), нагревание ускоряет его.

Осуществлено модифицирование поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ дихлорангидридами фосфоновых кислот.⁹ Дихлорангидриды взаимодействуют с поверхностью быстро и в мягких условиях. Найдено, что такое модифицирование коренным образом меняет гранулометрический состав частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: относительно крупные частицы (диаметром 100–200 мкм) превращаются в тонкую пыль (в частицы диаметром не более 2 мкм). В процессе модифицирования резко (на порядок) и неконтролируемо меняется величина объема пор носителя (она может как увеличиваться, так и уменьшаться). Эти данные, а также аномально высокая плотность прививки молекул дихлорангидридов фосфоновых кислот (~ 6 нм⁻²), свидетельствуют о том, что в процессе взаимодействия происходит разрушение поверхностного слоя частиц с образованием фаз фосфоната и, возможно, хлорида алюминия.

В той же работе было исследовано взаимодействие частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 0.1 М водным раствором *n*-октилфосфоната калия $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OK})_2$. Показано, что эта соль медленно взаимодействует с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — плотность прививки фосфонатных групп после 100 ч модифицирования составляет всего 1.2 нм⁻². В процессе модифицирования происходит измельчение частиц оксида, что свидетельствует о разрушении поверхностного слоя.

4. Фосфиновые кислоты

Ди-*n*-бутилфосфиновая кислота взаимодействует с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с образованием на поверхности слоя дибутилфосфината алюминия.⁹ Плотность прививки очень высокая — 4.8 нм⁻². Взаимодействие сопровождается измельчением носителя, что свидетельствует о разрушении поверхностного слоя оксида.



Гидролитическая стабильность полученного покрытия относительно высока (фосфорильный атом кислорода образует с льюисовским кислотным центром довольно прочную донорно-акцепторную связь): в интервале pH 2–7 плотность прививки после двух суток обработки водным диоксаном почти не меняется. За пределами этого интервала pH наблюдается заметное уменьшение плотности прививки.

IV. Модифицирование поверхности диоксида титана

Интерес исследователей к химическому модифицированию поверхности диоксида титана обусловлен широким применением металлического титана, что связано с его уникальными свойствами (высокой прочностью, коррозионной стойкостью, относительно низкой плотностью). Важным достоинством титана является его хорошая биологическая совместимость, что позволяет применять его для изготовления протезов костной ткани. Диоксид титана, будучи широкозонным полупроводником, находит применение в преобразователях солнечной энергии и в фотокатализе.

Модифицирование поверхности TiO_2 (металлический титан всегда покрыт слоем диоксида) позволяет варьировать свойства поверхности титана в широких пределах. Стандартные кремнийорганические модификаторы мало подходят для этих целей, так как они не образуют плотных и стабильных покрытий. В то же время органические кислоты фосфора и их производные легко реагируют с TiO_2 , образуя на поверхности плотные упорядоченные слои. Более того, как и в случае Al_2O_3 , они значительно повышают однородность и неспецифичность поверхности диоксида титана, т.е. ее способность к каким-либо взаимодействиям помимо ван-дер-ваальсовых.

1. Фосфоновые кислоты

Первое упоминание о модифицировании поверхности TiO_2 фосфоновыми кислотами относится к началу 1980-х гг.⁵³ В работах последних 10 лет основной акцент сделан на изучение тонкой структуры привитого слоя.

В зависимости от условий модифицирования поверхности TiO_2 фенилфосфоновой кислотой можно получать различные покрытия.³⁴ При обработке поверхности TiO_2 при комнатной температуре происходит координация фосфорильного атома кислорода по кислотным центрам поверхности оксида с последующей конденсацией групп $\text{P}-\text{OH}$ и $\text{Ti}-\text{OH}$ (аналогично взаимодействию с оксидом алюминия). Модифицирование TiO_2 фенилфосфоновой кислотой в жестких условиях (кипение в воде или толуоле в ампуле при 120°C в течение суток) приводит к образованию объемной фазы фосфоната титана, которая обнаруживается в спектрах ЯМР ^{31}P , причем в воде образуется больше фосфоната титана, чем в толуоле. Содержание углерода в таких образцах соответствует плотности прививки, равной 10 нм^{-2} . При уменьшении времени обработки поверхности до 5 ч плотность прививки уменьшается. В этом случае плотность прививки соответствует монослойной.

При модифицировании поверхности TiO_2 бис(триметилсилиловым) эфиром фенилфосфоновой кислоты в жестких условиях также может образоваться фаза объемного фосфоната, хотя и в меньшем количестве, чем при модифицировании фенилфосфоновой кислотой.⁵⁴ Авторы предполагают, что при образовании этой фазы триметилсилильная группа мигрирует от адсорбированной на поверхности молекулы модификатора на атом кислорода титаноксанового фрагмента с последующим разрушением одной из связей $\text{Ti}-\text{O}$. Диэтиловый эфир фенилфосфоновой кислоты в изученных условиях образует на поверхности TiO_2 только монослойное покрытие.

Изучение структуры привитых слоев с помощью ИК-спектроскопии показало,⁵⁴ что в спектрах образцов, модифицированных эфирами фенилфосфоновой кислоты, отсутствуют полосы поглощения, отвечающие связям $\text{P}=\text{O}$, $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$. На этом основании авторы сделали вывод о преимущественно тридентатном закреплении молекул эфиров фосфоновой кислоты на поверхности TiO_2 . В то же время в ИК-спектрах образцов, модифицированных фенилфосфо-

новой кислотой, обнаруживается полоса $\text{P}-\text{OH}$, что свидетельствует о бидентатном закреплении части молекул этого модификатора (при прогревании модифицированных образцов при 120°C группы $\text{P}-\text{OH}$ исчезают).

В работе⁵⁴ изучен также фотолиз $\text{P}-\text{C}$ связей на поверхности модифицированных образцов под действием мягкого УФ-излучения (350 нм). Отмечается, что при облучении образцов, находящихся в водной среде, связь $\text{P}-\text{C}$ разрывается и на поверхности образуется слой фосфата титана, а при их облучении в толуоле эта связь сохраняется.

При модифицировании поверхности TiO_2 октадецилфосфоновой кислотой⁷ полного покрытия не происходит — максимальная степень заполнения поверхности составляет ~61% от монослойной (при использовании короткоцепочечных алкилфосфоновых кислот образуются плотные монослои).⁵⁵ Октадецилфосфоновая кислота закрепляется на поверхности скорее всего бидентатно (в привитом слое зафиксированы свободные $\text{P}-\text{OH}$ -группы). По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C , упорядоченность этих слоев низкая, особенно в области концевых сегментов цепей.

В работе⁵⁶ описана структура слоев из молекул длинноцепочечных фосфоновых кислот, осажденных на поверхность нанокристаллического диоксида титана с использованием методики Лэнгмюра–Блоджетт. К сожалению, авторы не указывают на характер связывания молекул кислот с поверхностью, поэтому остается неясным, можно ли рассматривать данный процесс как химическое модифицирование поверхности.

Исследование процесса формирования упорядоченных монослоев фосфоновых кислот на полностью гидроксильном природном оксидном слое, покрывающем металлический титан,⁵⁷ показало, что если модифицирование поверхности проводить при комнатной температуре, образующиеся слои легко удаляются промывкой органическими растворителями, например горячим тетрагидрофураном. (Низкая плотность покрытия объясняется инертностью оксидной пленки, присутствующей на поверхности металлического титана, по отношению к фосфоновым кислотам.⁵⁸) Прогревание модифицированных образцов при 120°C существенно увеличивает стабильность привитых слоев, однако достичь плотного покрытия поверхности в одну стадию авторам не удалось — на поверхности оставалось много физически адсорбированных молекул кислоты. При повторении цикла модифицирование–нагревание–промывка степень заполнения поверхности увеличивается. Монослойное покрытие образуется только после шести циклов модифицирования. По данным атомной силовой микроскопии, молекулы хемосорбированной кислоты на поверхности TiO_2 сгруппированы в островки округлой формы, расположение молекул в них, согласно ИК-спектрам, упорядочено и близко к кристаллическому.

Прививка ω -карбоксиалкилфосфоновых кислот[†] на поверхность TiO_2 происходит селективно за счет образования системы связей $\text{Ti}-\text{O}-\text{P}$, при этом карбоксильная группа не связывается с поверхностью. Высокая степень заполнения поверхности достигается уже после одного цикла модифицирования, что авторы объясняют взаимодействиями между карбоксильными группами молекул модификатора.⁵⁷ Образующиеся слои достаточно стабильны и не удаляются при промывке.

Позже авторы работы⁵⁹ подтвердили селективность прививки ω -карбоксиалкилфосфоновых кислот $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$, где $\text{R} = (\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$, к поверхности диоксида титана за счет фосфоновой группы. Конформация цепей $(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ в образующемся привитом слое зависит от длины цепи.

[†] Согласно номенклатуре ИЮПАК эти соединения называют ω -фосфоалканкарбоновыми кислотами.

Упорядоченные квазикристаллические слои $\ddagger$ *транс*-конформацией всех звеньев образуются только при $n \geq 16$, число *гош*-дефектов в таких цепях незначительно. Кислота с $n = 12$ также образует достаточно упорядоченный слой с преимущественной *транс*-конформацией цепей, однако число *гош*-дефектов в этом случае уже велико (при комнатной температуре алкилфосфоновые кислоты с такой длиной цепи уже не образуют упорядоченных слоев). Более короткоцепочечные кислоты дают разупорядоченные слои. Отмечается также, что на поверхности могут образовываться и полислои, однако они разрушаются при промывке образцов полярными растворителями (например, ацетоном).

Для упорядоченных слоев обнаружен термический переход из квазикристаллического в «жидкостноподобное» состояние. Конформационная подвижность алкильных цепей в слоях, образованных ω -карбоксиалкилфосфоновыми кислотами, ниже, чем в слоях, образованных алкилфосфоновыми кислотами с тем же числом атомов углерода, что объясняется наличием водородных связей между карбоксильными группами (по данным ИК-спектроскопии все карбоксильные группы привитого слоя участвуют в образовании водородных связей). Водородные связи полностью разупорядочены, что резко отличает слои из молекул этих кислот от слоев ω -карбоксиалкилтиолов (ω -меркаптоалканкарбоновых кислот) на наночастицах золота.^{60,61}

Сходные результаты были получены в работе⁶², авторы которой изучали процессы модифицирования поверхности диоксида титана карбоксиалкилфосфоновыми кислотами $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$, где $n = 2, 3, 11$ и 15 . Авторы отмечают бидентатный характер связывания этих соединений с поверхностью за счет фосфонатных групп, поскольку на поверхности сохраняется значительное количество $\text{P}-\text{OH}$ -групп (сходные результаты были получены также и в работе⁵⁴).

Авторы работы⁶³ провели сравнительный анализ стабильности привитых слоев, образующихся на поверхности TiO_2 (анатаза) при обработке его октадецилфосфоновой кислотой, а также различными октадецилсиланами (якорные группировки SiH_3 , SiCl_3 , $\text{Si}(\text{OMe})_3$ и SiMe_2Cl). Анализ показал, что во всех случаях, за исключением модифицирования диметилсектадецилхлорсиланом, на поверхности образуются высокоупорядоченные монослои с плотностью прививки $4.3-4.8 \text{ нм}^{-2}$. При модифицировании диметилсектадецилхлорсиланом формируется неупорядоченный слой с низкой степенью прививки (около 1.5 нм^{-2}).

Кинетические кривые сорбции сходны для всех модификаторов: сначала наблюдается быстрое закрепление молекул модификатора на поверхности, затем медленный рост плотности прививки с постепенным упорядочением (в тех случаях, когда упорядочение вообще наблюдается). Полученные кривые адекватно описываются уравнением первого порядка с двумя константами скорости, отличающимися на 1–2 порядка. В соответствии со значениями полученных констант якорные группы по активности располагаются в следующий ряд: $\text{SiCl}_3 \gg \text{PO}(\text{OH})_2 > \text{SiMe}_2\text{Cl} > \text{Si}(\text{OMe})_3 > \text{SiH}_3$. На основании ИК-спектров полученных образцов были предложены два типа взаимодействия модификаторов с поверхностью носителя. Модификаторы, способные к горизонтальной сшивке (незамещенные трихлор- и триметоксисиланы), давали высокоупорядоченные слои уже при низких степенях заполнения поверхности (40–50% от предельно достигаемого). Это, по мнению авторов,⁶⁵ может свидетельствовать об островковом механизме модифицирования. Напротив, упорядоченный слой из молекул октадецилфос-

фоновой кислоты формировался только при высоких плотностях прививки, что (так же, как и в случае диметилсектадецилхлорсилана, вообще не дающего в исследованных условиях упорядоченных слоев) свидетельствует о равномерном заполнении поверхности. Термическая стабильность привитых слоев довольно велика: они начинают разрушаться при $\sim 200^\circ\text{C}$ на воздухе и при 300°C в инертной атмосфере.

Проведено сравнение гидролитической стабильности привитых слоев, образовавшихся на поверхности анатаза при обработке его октадецилфосфоновой кислотой, диметилсектадецилхлорсиланом и октадецилсиланом.⁶⁴ Установлено, что устойчивость слоев, образующихся при модифицировании поверхности анатаза диметилсектадецилхлорсиланом, низкая: уже при комнатной температуре в нейтральной среде за сутки происходит полное удаление привитого слоя с поверхности. Гидролитическая стабильность двух других слоев выше, причем фосфонатный слой заметно стабильнее. Тем не менее даже для него через неделю гидролиза в нейтральной среде при комнатной температуре наблюдается примерно 15%-ное уменьшение плотности прививки.

Исследование энтальпии реакции фосфоновых кислот с поверхностью TiO_2 показало,⁶⁵ что по мере увеличения длины алкильного радикала энтальпия увеличивается и может достигнуть даже положительных значений, тогда движущей силой реакции модифицирования становится энтропийный фактор.

2. Эфиры фосфоновых кислот

Диэтиловый и бис(триметилсилиловый) эфиры фенилфосфоновой кислоты также используются для модифицирования поверхности TiO_2 ,³⁴ причем диэтиловый эфир во всех условиях давал только монослойные покрытия, в то время как бис(триметилсилиловый) эфир в жестких условиях (кипячение с носителем в толуоле) разрушал поверхность оксида с образованием объемного фосфоната титана.

Возможность применения TiO_2 в качестве фотокатализатора стимулировала работы по изучению фотодеструкции эфиров фосфоновых кислот на поверхности TiO_2 . Исследование кинетики фотодегградации диметилового и диэтилового эфиров метилфосфоновой кислоты в водных растворах показало,⁶⁶ что происходит только физическая адсорбция этих соединений на поверхности TiO_2 .

При газофазной фотодегградации диметилового эфира метилфосфоновой кислоты на стеклянной подложке, покрытой слоем TiO_2 (концентрация эфира в воздухе — от 1 до 90 млн^{-1}), образуется метилфосфовая кислота, которая взаимодействует с поверхностью оксида.⁶⁷ Активность фотокатализатора падает из-за накопления на его поверхности продуктов дегградации, но может быть полностью восстановлена несколькими промывками дистиллированной водой.

При изучении взаимодействия диметилового эфира метилфосфоновой кислоты, диметилфосфита и триметилфосфата с поверхностью высокодисперсного TiO_2 найдено,⁶⁸ что при низких температурах происходит адсорбция этих соединений на поверхности, сопровождающаяся образованием водородных связей с гидроксильными группами поверхности; при более высоких температурах наблюдается диссоциативная адсорбция с отщеплением метоксильных групп, которая завершается при $T > 473 \text{ K}$; при $T > 573 \text{ K}$ связи $\text{P}-\text{C}$ разрушаются, в результате чего на поверхности TiO_2 образуется фосфатная фаза.

3. Фосфиновые кислоты и их эфиры

Взаимодействие дифенилфосфиновой кислоты, ее этилового и триметилсилилового эфиров с поверхностью TiO_2 исследо-

$\ddagger$ Вероятно, что квазикристаллическое состояние привитого слоя стабилизируется за счет образования водородных связей между карбоксильными группами.

вано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.⁵⁴ Из спектров образцов TiO_2 , модифицированных этиловым эфиром, следует, что в изученных условиях данный модификатор образует на поверхности TiO_2 монослойное покрытие. Спектры образцов TiO_2 , модифицированных свободной дифенилфосфиновой кислотой или ее триметилсилиловым эфиром, сложны и с трудом поддаются интерпретации. Авторы полагают, что в этих случаях на поверхности образуется некоторое количество дифенилфосфината титана.

V. Модифицирование поверхности диоксида циркония

Хотя поверхность ZrO_2 по своим химическим свойствам во многом сходна с поверхностью TiO_2 , у них имеются и довольно значительные различия. Так, концентрация гидроксильных групп на поверхности ZrO_2 примерно в 1.5 раза выше, чем на TiO_2 ; основность поверхности диоксида циркония также выше, чем амфотерного диоксида титана. Эти различия проявляются при модифицировании поверхности ZrO_2 органическими кислотами фосфора и их эфирами.

Строение привитого монослоя из молекул октадецилфосфоновой кислоты на поверхности порошка ZrO_2 детально исследовано методом ЯМР.^{69, 70} Спектры ЯМР ^{31}P свидетельствуют о значительной неоднородности структуры образующегося монослоя — ширина пика весьма велика, что говорит о разной дентатности связывания фосфонатной группы с поверхностью. Фосфонатные группы на поверхности ZrO_2 не являются абсолютно неподвижными — время их реориентации 0.1–1 с. По-видимому, это связано с высокой степенью ионности связи $\text{Zr}—\text{O}$ в образующемся поверхностном монослое фосфоната циркония.

Спектры ЯМР ^{13}C свидетельствуют о значительной упорядоченности алкильных цепей в привитом слое и о том, что связи $\text{C}—\text{C}$ в этих цепях в подавляющем большинстве находятся в трансoidной конформации, однако количество *gauche*-дефектов в привитом слое относительно велико даже при комнатной температуре, а при нагревании их число растет.

В работе⁷¹ методом ЯМР ^2H изучено строение слоев, образовавшихся на поверхности непористого нанопорошка ZrO_2 ($S_{\text{уд}} = 40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) при обработке его частично дейтерированной октадецилфосфоновой кислотой (атомы дейтерия вводили к атому углерода, находящемуся в α -положении к фосфонатной группе) при температурах 200–340 К. Показано, что при 340 К якорная фосфонатная группа обладает подвижностью, достаточной для обнаружения с помощью твердотельного ЯМР ^2H -эха. Авторы полагают, что такие скорости переориентации могут объясняться, в частности, большим размером фосфонатной группы и ее монодентатным связыванием с поверхностью. Моделирование спектров также показывает, что существует несколько способов закрепления фосфонатных групп на поверхности ZrO_2 .

Исследование фосфонатных монослоев на поверхности диоксида циркония методом ЯМР ^1H показало,⁷ что в таких монослоях может быть достигнута полностью трансoidная конформация алкильных цепей. Тем не менее эти слои не являются кристаллическими, поскольку цепи в них упакованы относительно рыхло и амплитуда их колебаний достаточно велика.

Влияние температуры и длины алкильной цепи на упорядоченность слоев, образующихся на поверхности диоксида циркония при обработке его алкилфосфовыми кислотами $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ($n = 8–18$), было изучено в работе⁷². Обнаружено, что кислоты с $n < 16$ не образуют на поверхности ZrO_2 упорядоченных слоев при комнатной температуре. Кислоты с $n = 16$ и 18 при комнатной температуре образуют слои, в которых подавляющее большинство ал-

кильных цепей находится в полностью трансoidной конформации, однако температура перехода слоя гексадецилфосфоновой кислоты в разупорядоченное состояние лишь немного выше комнатной. Для монослоя из молекул октадецилфосфоновой кислоты эта температура составляет примерно 50°C, но и в этом случае разупорядочение алкильных цепей происходит при более низких температурах, чем в кристаллических фосфонатах циркония, в которых алкильные цепи упакованы наиболее плотно. Плотной упаковке алкильных цепей в слое препятствует большой объем фосфонатной группы, посадочная площадка которой составляет $\sim 0.25 \text{ нм}^2$, тогда как для метиленового звена эта величина равна 0.18 нм^2 .

Авторы отмечают,⁷² что в исследованных монослоях угол отклонения алкильных цепей от нормали к поверхности составляет 31°. Это несколько меньше, чем равновесное значение для тридентатно связанного с поверхностью алкилфосфоната, однако такое искажение угла может быть скомпенсировано увеличением ван-дер-ваальсовых взаимодействий между алкильными цепями при уменьшении угла отклонения от нормали к поверхности.

В работах^{59, 60} исследованы структуры, образующиеся на поверхности нанопорошков ZrO_2 (были использованы два образца со средним диаметром частиц 5 и 30 нм) при их обработке ω -карбоксиялкилфосфовыми кислотами с длиной полиметиленового спейсера в 2, 3, 11 и 15 звеньев. Полученные результаты во многом аналогичны результатам, полученным для TiO_2 (см. раздел IV), однако есть и различия. Во-первых, в привитом на ZrO_2 слое с достоверностью не обнаруживаются группы $\text{P}—\text{OH}$, что, по-видимому, свидетельствует о более прочном закреплении фосфонатных групп на поверхности ZrO_2 . Во-вторых, наблюдается тенденция к образованию на поверхности ZrO_2 многослойных покрытий (второй и последующие слои связываются с поверхностью и первым слоем водородными и ван-дер-ваальсовыми связями). Эти слои устойчивы к многократным промывкам ацетоном, однако при промывке метанолом или водным ацетоном происходит удаление второго и последующих слоев.

Селективность связывания молекул модификатора с поверхностью ZrO_2 также меньше, чем с поверхностью TiO_2 : на поверхности порошка ZrO_2 с диаметром частиц 5 нм обнаруживается небольшое число молекул ω -карбоксиялкилфосфовых кислот, связанных с поверхностью за счет карбоксильной группы (на порошке с диаметром частиц 30 нм такого не наблюдается).

Изучено образование монослоев из молекул октадецилфосфоновой кислоты на поверхностях ZrO_2 и кремнезема, покрытого слоем диоксида циркония.⁷ Отмечается, что в обоих случаях образуются упорядоченные монослои, хотя концевые сегменты привитых цепей разупорядочены. Степень упорядоченности монослоя на цирконированном кремнеземе заметно выше, чем на чистом ZrO_2 . Предельного покрытия на чистом ZrO_2 достигнуть не удается — максимально достижимая плотность прививки составляет $\sim 73\%$ от предельной. Плотность прививки на цирконированном кремнеземе составляет всего 26% от теоретически возможной, что, вероятно, связано с неоднородным покрытием поверхности кремнезема слоем ZrO_2 (с кремнеземом длинноцепочечные фосфоновые кислоты не взаимодействуют).

На поверхности модифицированных образцов ZrO_2 обнаружено несколько структурно близких типов фосфонатных групп. Авторы связывают это с наличием на поверхности ZrO_2 сорбционных центров разных типов.⁷ На поверхности цирконированного кремнезема методом ЯМР ^{13}C зафиксировано образование небольшого количества фосфоната циркония.

Работа⁷³ посвящена модифицированию поверхности ZrO_2 региорегулярными амфифильными политиофенами, содержащими в боковой цепи фосфоновую группу.[§] Найдено, что такие политиофены образуют на поверхности самособирающиеся монослои.

Сравнение структуры и гидролитической стабильности монослоев, образующихся при модифицировании поверхности моноклинного кристалла ZrO_2 октадецилфосфоновой кислотой и диметилдоктадецилхлорсиланом, показало,⁶⁴ что кислота образует на поверхности высокоупорядоченные монослои с плотностью прививки $4-5 \text{ нм}^{-2}$, а силан — неупорядоченные слои с плотностью прививки, не превосходящей 2.2 нм^{-2} . Гидролиз осуществляли с использованием водно-тетрагидрофурановых смесей (тетрагидрофуран добавляли для лучшей смачиваемости модифицированного носителя). Гидролитическая стабильность слоев, образованных модификатором с диметилхлорсилановой якорной группой, низка — уже через сутки в нейтральной среде при комнатной температуре происходит полное разрушение привитого слоя. Слои, сформированные молекулами октадецилфосфоновой кислоты, удерживаются на поверхности значительно прочнее — при комнатной температуре за неделю гидролиза при pH от 1 до 10 наблюдается только незначительная потеря массы (около 2%). При 65°C стабильность слоев несколько уменьшается, но остается еще достаточно высокой.

Термическая стабильность¹⁹ фосфонатных слоев на поверхности ZrO_2 и энтальпия их образования⁶⁵ аналогичны полученным на TiO_2 .

VI. Модифицирование поверхности оксидов железа

Исследование взаимодействия фосфорорганических кислот и их эфиров с поверхностью оксидов железа стимулировано, главным образом, задачей создания прочных, но тонких антикоррозионных покрытий на железе и его сплавах.

1. Фосфоновые кислоты

Фосфоновые кислоты довольно широко используются для модифицирования поверхности оксидов железа, а также самого железа (обычно покрытого слоем нативного оксида). Подавляющее большинство работ по модифицированию поверхности железа фосфоновыми кислотами носит прикладной характер, однако определенное внимание в литературе уделено и проблеме строения привитого слоя. Структура привитого слоя из молекул октадецилфосфоновой кислоты на частицах аморфного Fe_2O_3 , синтезированного⁷⁶ действием ультразвука на раствор карбонила железа в декане, описана в работе⁷⁷. Термогравиметрический анализ модифицированных частиц Fe_2O_3 диаметром $5-10 \text{ нм}$ показывает, что термическое разложение привитого октадецилфосфонатного слоя происходит при 340°C . Установлено, что фосфонатная группа связывается с поверхностью по меньшей мере бидентатно, процесс термодесорбции сводится к реакции крекинга углеводородных цепей модификатора.

Намагничивание частиц оксида железа, покрытых октадецилфосфоновой кислотой, в 3 раза меньше, чем тех же образцов, модифицированных сульфоновыми кислотами, и как минимум на порядок меньше, чем намагничивание исходного оксида железа или оксида железа, модифицированного алкилкарбоновыми кислотами.^{78,79} Авторы объясняют этот факт тем, что молекулы фосфоновой кислоты, во-первых,

изменяют спиновое состояние близких к поверхности ионов Fe^{3+} за счет перевода их из высокоспинового в низкоспиновое состояние (в результате образования донорно-акцепторных связей между ними и фосфорильными группами модификатора), а во-вторых, свободные d-орбитали атома фосфора усиливают магнитное взаимодействие между соседними ионами Fe^{3+} .

Предположение о том, что уменьшение намагничивания вызвано разрушением частиц Fe_2O_3 под действием фосфоновой кислоты, очевидно, несостоятельно: сульфоновые кислоты значительно сильнее фосфоновых, и в случае модифицирования поверхности ими эффект уменьшения намагничивания должен быть выражен еще значительно сильнее, однако этого не наблюдается. Кроме того, величина удельной поверхности частиц Fe_2O_3 , модифицированных октадецилфосфоновой кислотой, практически совпадает с таковой для частиц, модифицированных карбоновыми кислотами (71.5 и $72 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно). Исследование структуры привитого слоя методом ИК-спектроскопии свидетельствует о том, что слой высокоупорядочен, а упаковка алкильных радикалов в нем близка к кристаллической.

Эффект резкого снижения намагничивания частиц оксида железа в результате их модифицирования фосфоновыми кислотами обнаружен также в работе⁸⁰, в которой такие частицы были изучены методом ЭПР. Авторы не наблюдали увеличения ширины линии поглощения СВЧ-излучения модифицированными частицами при снижении температуры (такое поведение характерно для суперпарамагнитных частиц).

В той же работе⁸⁰ с помощью электронной микроскопии было показано, что модифицированные частицы не растворяются в фосфоновых кислотах. Эти результаты в совокупности с данными спектроскопии ЭПР заставили авторов предположить, что причина различий в намагничивании исходных и модифицированных частиц состоит в разном взаимодействии поверхностных атомов железа (как это было отмечено в работе⁷⁷). По всей видимости, на поверхности частиц, модифицированных фосфоновыми кислотами, реализуются антиферромагнитные взаимодействия,⁸¹ которые приводят к суперантиферромагнитным частицам.⁸²

Методика образования и дальнейшего превращения самособирающихся монослоев из молекул α,ω -алкилдифосфоновых кислот на поверхности мягкой и нержавеющей сталей⁴¹ не имеет принципиальных отличий от описанной в разделе III.

2. Эфиры фосфоновых кислот

Диметилловый эфир метилфосфоновой кислоты, сорбированный на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из газовой фазы при 170 K , активно взаимодействует с поверхностью оксида по диссоциативному механизму с отщеплением метоксильных групп.¹¹ Уже при 250 K диссоциация затрагивает обе метоксильные группы, причем на поверхности образуется слой метилфосфоната. Дальнейшее нагревание ведет к разрушению эфира с выделением летучих продуктов (оксидов углерода, воды, метанола, водорода, муравьиной кислоты) и образованию на поверхности фосфата железа. Диссоциативная хемосорбция с отщеплением двух MeO -групп при температурах выше 250 K отмечалась также при модифицировании грани (110) кристалла железа триметилфосфитом.⁵⁰

Осуществлено эффективное модифицирование порошка железа диэтиловыми эфирами октил- и тетрадецилфосфоновой кислот.²⁰ Получающиеся покрытия активно противостояли коррозии (они не прокорродировали даже после нескольких недель нахождения в азированном 0.1 M растворе хлорида натрия), при этом электропроводность таких модифицированных порошков оставалась весьма высокой и

[§] Многослойные упорядоченные структуры, которые могут образовывать такие соединения, описаны в работах^{74,75}.

практически совпадала с электропроводностью чистого порошка железа, свежееотмытого от нативной оксидной пленки. Это свидетельствует о том, что образующееся монослойное покрытие не препятствует прохождению электронов (на расстояниях, соответствующих толщине монослойного покрытия, проявляется эффект туннелирования электронов). Этим фосфонатные покрытия отличаются от покрытий, получающихся при обработке порошка железа триэтоксисиланами, которые также хорошо защищают железо от коррозии, но снижают электропроводность на 3–6 порядков (очевидно, из-за образования на поверхности толстого полимерного непроводящего слоя модификатора). Термическая стабильность фосфонатных покрытий также велика — на воздухе они препятствуют окислению железа вплоть до температур 350–400 °C.

VII. Другие оксиды и металлы

При действии паров диэтилового эфира метилфосфоновой кислоты на диоксид олова при 300 °C происходит диссоциативная сорбция эфира с отщеплением этилена (из одной EtO-группы) и образованием на поверхности SnO₂ слоя привитого моноэтилового эфира метилфосфоновой кислоты.⁸³ При повышении температуры происходит отщепление второй EtO-группы. Авторы отмечают,⁸³ что изученный ими эфир используется в качестве модельного соединения при обнаружении с помощью полупроводниковых (SnO₂) сенсоров фосфорорганических соединений (в частности, отравляющих веществ).

Исследование монослоев эйкозилфосфоновой кислоты, осажденной на поверхность SnO₂ по методике Лэнгмюра–Блоджетт, показало,⁵⁶ что при величине посадочной площади кислоты, равной 0.23 нм², угол отклонения алкильных радикалов от нормали к поверхности составляет 17°, при уменьшении площади до 0.2 нм² угол уменьшается до 16°. К сожалению, авторы не исследовали природу связывания молекул кислоты с поверхностью SnO₂, поэтому не известно, происходит ли в этом случае химическая прививка молекул кислоты к поверхности или имеет место физическая сорбция.

В той же работе⁵⁶ было изучено образование слоев эйкозилфосфоновой кислоты на поверхности серебра и золота, однако и в этих случаях природа сорбции не изучалась. Можно, однако, предположить, что химической прививки не происходит, так как, по данным работы⁸⁴, чистое золото практически не реагирует с фосфоновыми кислотами, а физически адсорбированный на поверхности золота слой из молекул фосфоновых кислот может быть легко удален промывкой органическими растворителями (даже изооктаном). Учитывая, что монослои из молекул алкантиолов, активно взаимодействующих с поверхностью золота, не слишком устойчивы к окислению (их окисление ведет к десорбции и разрушению привитого слоя), разработка способов модифицирования поверхности золота сохраняет актуальность.

Авторы работы⁸⁴ предложили осаждать на поверхность золота субмонослои из атомов меди, а затем модифицировать поверхность фосфоновыми кислотами. Полученный по этой методике привитый слой стабилен и не удаляется с поверхности такими растворителями, как изооктан, этанол и вода. Для монослоя из молекул октадецилфосфоновой кислоты на поверхности омедненного золота значения краевого угла смачивания водой и гексадеканом составляют 111° и 28° соответственно, что свидетельствует о высокой плотности и упорядоченности слоя. Этот вывод подтверждается также данными ИК-спектроскопии.

В то же время, по данным ИК-спектроскопии, значение угла отклонения алкильных групп в молекулах октадецилфосфоновой кислоты от нормали к поверхности больше, чем в молекулах алкантиолов, привитых на поверхность золота.

По-видимому, это связано с тем, что медь на поверхности золота находится в количествах, меньших монослоя. По данным РФЭС, соотношение медь:кислород:фосфор на поверхности составляет 2:3:1, т.е. на каждые 2 атома меди приходится одна фосфонатная группа.

Слой из молекул октилфосфоновой кислоты на поверхности омедненного золота малоупорядочен и имеет жидкостноподобную структуру.⁸⁴ Толщина октадецил- и октилфосфовых слоев, по данным эллипсометрии, составляет 2 и 0.8 нм соответственно. Электроактивная 11-ферроценилундецилфосфоновая кислота также прививается на поверхность омедненного золота, однако не дает упорядоченных монослоев, что, по-видимому, связано с большим размером ферроценильной группы, препятствующей плотной упаковке радикалов. Плотность прививки молекул ферроценилундецилфосфоновой кислоты на поверхности составляет 4 мкмоль·м⁻² (см.⁸⁴), что несколько ниже значения, полученного для тиолов (4.3–5.6 мкмоль·м⁻²).^{85–88}

Образование монослоев из молекул α,ω-алкандиилдифосфоновых кислот на поверхности меди, латуни, тантала и хрома описано в работе⁴¹. Свойства полученных на этих поверхностях монослоев в общем аналогичны свойствам соответствующих монослоев, полученных на алюминии и титане (см. раздел III). Образующиеся на поверхности тантала монослои ω-карбоксиалкилфосфоновых кислот⁸⁹ аналогичны слоям, полученным для поверхности алюминия (см. раздел III). Исследованию самособирающихся монослоев из молекул октадецилфосфоновой кислоты на поверхности тантала посвящена работа⁹⁰. Степень упорядоченности алкильных групп в этих слоях весьма высока и близка к таковой в слоях, образуемых алкантиолами на поверхности золота.

Монослои из молекул *n*-амил- и *n*-тетрадецилфосфоновой кислот на поверхности цинка были получены⁹¹ обработкой полированной цинковой пластины растворами соответствующих кислот в этаноле или водном этаноле. Обе кислоты образуют плотные слои, причем степень упорядоченности молекул C₁₄ в слое весьма высока, а молекул C₅ значительно ниже (в последнем случае слой почти не упорядочен). Значения краевого угла смачивания водой и гексадеканом для слоя тетрадецилфосфоновой кислоты практически соответствуют таковым для полностью метилированной поверхности, что подтверждает высокую плотность и упорядоченность слоя. Тем не менее такие слои не защищают цинк от электрохимической коррозии.

Взаимодействие паров диметилового эфира метилфосфоновой кислоты с поверхностью триоксида вольфрама⁶⁸ протекает аналогично описанному для диоксида титана (см. раздел IV). Единственным существенным отличием сорбции эфира на этих двух поверхностях является образование на поверхности WO₃ существенно более сильных водородных связей между фосфорильной группой эфира и гидроксильными группами поверхности. По мнению авторов, это связано с существенно более высокой брэнстедовской кислотностью поверхности WO₃ по сравнению с TiO₂.

Имеются сведения о взаимодействии фосфоновых кислот с поверхностью кремнезема, покрытого слоем диоксида гафния.^{92,93}

VIII. Применение материалов, поверхностно-модифицированных фосфорорганическими соединениями

1. Разделительные мембраны

Одно из наиболее важных направлений практического использования фосфоновых кислот в качестве модификаторов

поверхностей Al_2O_3 и TiO_2 — изготовление органокарических мембран. Такие мембраны были получены⁹⁴ путем химической прививки *n*-бутилфосфоновой кислоты на поверхность алюминийоксидной мембраны. Модифицирование было проведено с целью изменения газотранспортных свойств мембраны, поскольку исходная мезопористая мембрана с диаметром пор 5 нм не давала возможности эффективно разделять газы с близкой молекулярной массой. Изменение свойств поверхности модифицированной мембраны позволило контролируемым образом изменить вклады различных транспортных механизмов и улучшить как проницаемость, так и селективность мембран. Модифицированные *n*-бутилфосфоновой кислотой мембраны были использованы для разделения CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , N_2 , H_2 и CO_2 при комнатной температуре. Лучшие результаты (высокая проницаемость и высокий коэффициент селективности) достигнуты при разделении пропан–азотной смеси. Отмечается, что *n*-бутилфосфонатный слой может быть удален с поверхности щелочной промывкой; при этом свойства исходной мембраны восстанавливаются, а в случае необходимости мембрана может быть модифицирована повторно.

Описан синтез мембран,⁵⁵ предназначенных для выделения бычьего сывороточного альбумина из нативной сыворотки методом ультрафильтрации. На мембранах из чистого TiO_2 происходит необратимая сорбция альбумина; смыть его с поверхности мембраны без полной денатурации не удается. Однако если мембрану обработать бутилфосфоновой кислотой, сорбция альбумина становится обратимой. *n*-Бутилфосфоновая кислота образует на поверхности TiO_2 монослой с плотностью прививки $\sim 5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$, что соответствует величине сорбционной площади $\sim 0.3 \text{ нм}^2$. Однако модифицированная этой кислотой мембрана является высокогидрофобной; чистая вода сквозь нее при используемых давлениях не проходит. Смачивание мембраны водно-спиртовой смесью гидрофилизует поверхность, после этого через мембрану можно прокачивать воду или водные растворы. Десорбция бутилфосфонатных групп с поверхности при этом не происходит. Альбумин на такой мембране не сорбируется, а отфильтровывается практически со 100%-ной эффективностью.

Авторы отмечают,⁵⁵ что использовать мембраны из Al_2O_3 или SiO_2 нельзя — первый разрушается, на втором привитые слои нестабильны.

В ИК-спектрах модифицированного TiO_2 не наблюдается полос $\text{P}=\text{O}$ - и $\text{P}-\text{OH}$ -групп. По мнению авторов, это свидетельствует о триденатной прививке бутилфосфоновой кислоты. Привитый слой может быть удален с поверхности промывкой раствором NaOH по методике, описанной в работе⁹⁵, при этом исходные свойства мембраны восстанавливаются.

Аналогичные результаты были получены для мембраны на основе ZrO_2 .⁵⁵

2. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы

Фосфонатные якорные группировки используются для иммобилизации металлокомплексных катализаторов на твердые носители. В работе⁹⁶ изучена активность металлопорфириновых комплексов, закрепленных на поверхности TiO_2 , в реакциях окисления алкенов. Катализаторы были получены путем прививки металлопорфиринов, содержащих в качестве заместителей фосфонатные группы, на поверхность TiO_2 . Авторы отмечают также возможность прививки таких комплексов на поверхность титаноксидных электродов, что может использоваться в электрокатализе и при получении электрохимических сенсоров.

Описан синтез гетерогенных металлокомплексных катализаторов на основе бипиридилных комплексов родия и

иридия, привитых на поверхность TiO_2 . Прививка осуществлялась за счет фосфонатных групп, содержащихся в боковых цепях лигандов.⁹⁷ Каталитическая активность таких соединений оказалась весьма высокой, близкой к активности гомогенных аналогов. Наивысшей активностью обладали комплексы, иммобилизованные на свежеприготовленном (гидролиз тетраизопропоксититана) оксиде титана, в то время как прививка на промышленный оксид (удельная поверхность $429 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) дает несколько менее активные образцы.

Следует отметить, что фенилфосфиновые лиганды чрезвычайно часто используются для синтеза каталитически активных металлокомплексов. В работе⁹⁸ изучена возможность иммобилизации фосфинов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ на поверхность различных неорганических оксидов (MgO , TiO_2 , Al_2O_3 и SiO_2). Найдено, что такие фосфины легко прививаются на поверхность Al_2O_3 и SiO_2 , но не прививаются на поверхность TiO_2 или MgO .⁹⁸ В то же время при наличии фосфонатных якорных группировок⁹⁹ подобные лиганды с успехом прививаются на поверхность последних.

Исследование зависимости активности катализатора от pH среды показало,⁹⁷ что наивысшая активность наблюдается при pH 5.6 и сохраняется на этом уровне вплоть до pH 12.5 в течение двух дней (авторы говорят даже о небольшом увеличении активности), что свидетельствует о стабильности привитого слоя в области $5.6 \leq \text{pH} < 12.5$. Однако уже при pH 12.9 наблюдается резкое падение активности со временем, что связано с разрушением привитого слоя.

3. Модифицированные электроды

Фосфоновые кислоты часто используют для модифицирования поверхности оксидных электродов. Так, осуществлено модифицирование поверхности нанокристаллов TiO_2 (анатаза), нанесенных на проводящее стекло, виологеном (дихлорид 1,1'-дизйкозил-4,4'-бипиридиния) и зйкозилфосфоновой кислотой.¹⁰⁰ Смесь зйкозилфосфоновой кислоты и виологена осаждали, используя технологию Лэнгмюра–Блоджетт. При высоком разбавлении виологена кислотой на каждом нанокристалле TiO_2 адсорбируется только одна молекула виологена в известной ориентации, при этом не происходит переноса электронов между молекулами виологена, адсорбированными на разных нанокристаллах. Эта система может использоваться как фоточувствительный электрод в фотоэлектрохимической ячейке (такая ячейка обладает высокой чувствительностью в видимой части спектра).

Довольно большое число работ посвящено модифицированию электродов, изготовленных из индий-оловооксидной керамики (91% In_2O_3 , 9% SnO_2). В частности, отмечается,¹⁰¹ что такие электроды могут быть модифицированы фосфоновыми кислотами с образованием на их поверхности солевого моноослоя.

Методом циклической вольтамперометрии были изучены¹⁰² электрохимические свойства модифицированных 2,5-бис(фосфонометил)гидрохиноном индий-оловооксидного электрода (ИООЭ) и ИООЭ, покрытого слоем ZrO_2 .[†]

Молекулы 2,5-бис(фосфонометил)гидрохинона спонтанно и необратимо реагируют с поверхностью ИООЭ вне зависимости от наличия на ней циркония. Плотность прививки составляет $\sim 2.6 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$, т.е. около 40% от теоретически возможной. Модифицированные электроды хорошо зарекомендовали себя при электрохимическом молекулярном распознавании катионов щелочных металлов

[†] Такой электрод был получен путем предварительной пропитки исходного ИООЭ растворами, содержащими Zr(IV) .

и аммония. С их помощью удалось наблюдать уникальные сдвиги пиков окислительно-восстановительных потенциалов, зависящих от молярной концентрации каждого катиона в области 0.01–1.0 моль·л⁻¹. Такие электроды обладают селективностью к ионам калия в присутствии ионов натрия. Электрохимические характеристики нецирконированного модифицированного электрода вначале практически совпадали с таковыми для цирконированного, однако с течением времени постепенно менялись, что, по-видимому, связано с меньшей гидролитической стабильностью привитого слоя на нецирконированном электроде. Привитый слой на цирконированном электроде стабилен в интервале pH от 0 до 12.

Изучено¹⁰³ взаимодействие 6-(ферроценил)гексилфосфоновой кислоты с поверхностью ИООЭ. Эта кислота прививается на поверхность электрода (плотность прививки составляет 3.1 мкмоль·м⁻², что, согласно данным¹⁰⁴, составляет около 70% от предельно достижимого покрытия), причем в привитом слое наблюдаются сильные межмолекулярные взаимодействия между ферроценильными радикалами. Отмечается, что полученные монослои устойчивы в ацетонитриле (как в ферроценовой, так и в феррициниевой форме), но протонные растворители постепенно разрушают привитый слой, вызывая десорбцию привитых молекул с поверхности (при комнатной температуре в этаноле этот процесс идет медленно, в воде — быстрее). Кипячение модифицированных образцов в воде приводит к полной десорбции привитых молекул с поверхности.

В результате сильных межмолекулярных взаимодействий между ферроценильными радикалами молекулы модификатора прививаются на поверхность носителя островками даже при низких поверхностных концентрациях. Попытки получить более равномерную прививку путем «разбавления» 6-(ферроценил)гексилфосфоновой кислоты короткоцепочечными фосфоновыми кислотами не привели к успеху — очевидно, взаимодействия между ферроценильными радикалами заметно сильнее, чем их взаимодействия с короткими алкильными цепями. При использовании в качестве «разбавителя» додецилфосфоновой кислоты некоторый эффект «разбавления» наблюдался, однако и в этом случае не удалось эффективно изолировать ферроценильные радикалы друг от друга. Очевидно, для этого следует применять еще более длинноцепочечные кислоты.

Индий-оловооксидные электроды чаще всего применяют в качестве анода в электролюминесцентных приборах с органическим бислоем, поскольку индий-оловооксидное стекло прозрачно (90% пропускания) и хорошо проводит электрический ток, при этом катодом могут служить различные металлы. К сожалению, металлы с низкой работой выхода электрона являются высокоактивными, они легко окисляются (например, кальций или сплав магния с серебром), что ограничивает время жизни прибора.

Известно, что фосфоновые кислоты образуют самособирающиеся монослои на поверхности индий-оловооксидного стекла.¹⁰⁵ Используя ИООЭ, покрытый электроноакцепторной 2-хлорэтилфосфоновой кислотой, и алюминий в качестве катода, авторы работы¹⁰⁶ сумели значительно уменьшить пороговое напряжение до значения, характерного для гораздо менее стабильного магний-серебряного электрода. Применение модифицированных ИООЭ делает обязательным применение электродов из высокоактивных металлов и позволяет преодолеть один из факторов, ограничивающих ресурс электролюминесцентного прибора (поскольку, как было найдено, привитый слой в условиях эксплуатации таких приборов совершенно стабилен).

Модифицирование ИООЭ 2-хлорэтилфосфоновой кислотой привело¹⁰⁷ к значительному улучшению стабильности светопускающего диода на основе поли(5-метокси-2-оксифенил-1,4-фениленвинилена) за счет снижения рабочего

напряжения. Электронные эффекты на границе полимер/ИООЭ в электролюминесцентных приборах на основе ИООЭ, модифицированного 2-хлорэтилфосфоновой кислотой, рассмотрены в работе¹⁰⁸.

4. Биосорбенты

Пористые сферические частицы ZrO₂, модифицированные этилендиамин-*N,N,N',N'*-тетракис(метилфосфоновой) кислотой, используются в качестве псевдоаффинного сорбента для хроматографического выделения человеческого иммуноглобулина G из необработанной сыворотки крови.¹⁰⁹ Диаметр частиц составлял от 25 до 38 мкм. Исследовано влияние температуры, содержания хлорида натрия в элюенте и значения pH элюента на максимальное связывание белка и равновесную константу связывания. Измерения проводились в области температур от 4 до 35°C, при концентрациях хлорида натрия в элюенте, равных 0.05, 0.1 и 0.2 моль·л⁻¹, и значениях pH, равных 5.5, 6.0, 6.5, 7.0 и 8.0. Изменение температуры в указанных пределах практически не влияло на константу связывания, в то время как увеличение концентрации соли или значения pH вызывало заметное уменьшение максимального связывания и рост константы связывания. Максимальное связывание иммуноглобулина G при минимальном из исследованных pH (5.5) составляет 55 мг·мл⁻¹ (см.[†]). Полученный сорбент позволяет разделять иммуноглобулины A, G и M в необработанной сыворотке. При линейной скорости элюирования, равной 4.32 см·мин⁻¹, выходы этих иммуноглобулинов составили соответственно 29.5 ± 6.3, 3.22 ± 0.70 и 6.84 ± 0.70%. Чистота иммуноглобулинов, выделенных за один проход, составила 89.0 ± 2.6%.

Уменьшение связывания с увеличением концентрации электролита (хлорида натрия) заставляет предположить, что в связывании иммуноглобулина на сорбенте наиболее важную роль играют электростатические взаимодействия и, возможно, водородные связи. Механизм взаимодействия иммуноглобулина с сорбентом до конца не установлен.

Форма адсорбционных кривых при всех исследованных температурах хорошо описывается уравнением Лэнгмюра. Найденные значения констант связывания свидетельствуют о средней степени аффинности сорбента, что вообще характерно для псевдоаффинных лигандов.^{110, 111}

Позже работы по изучению, оптимизации и моделированию хроматографического процесса на данном сорбенте были продолжены.¹¹² Максимальное статическое связывание человеческого иммуноглобулина G на использованном сорбенте составляло 55–65 мг·мл⁻¹, максимальное динамическое связывание — 12–20 мг·мл⁻¹. В работе¹¹² отмечено, что ZrO₂ обладает важными преимуществами перед обычными кремнеземными и полимерными носителями — он высокопрочен и обладает отличной термической и химической стабильностью, что позволяет применять его в качестве носителя.^{110, 113–115}

Авторы отмечают,¹¹² что использованная для модифицирования фосфоновая кислота является чрезвычайно эффективным блокирующим агентом по отношению к львицовским кислотным центрам, концентрация которых на поверхности немодифицированного диоксида циркония составляет 4–5 ммоль·м⁻² (см.¹¹⁶). Показано также, что исследованный сорбент обладает высокой гидролитической стабильностью: при значениях pH от 1 до 10 изменений в составе привитого слоя обнаружено не было. В статье¹¹² рассмотрены также возможные механизмы псевдоаффинного взаимодействия сорбента с иммуноглобулином G.

[†] Количество иммуноглобулина на 1 мл сорбента.

5. Имплантанты

Для производства костных имплантантов широко используется титан. Одной из основных проблем титановых имплантантов является то, что они вживляются в кость только пассивно. Между нарастающей костной тканью и имплантантом не образуется химических связей, что ведет к низкой прочности системы в месте соединения. Для увеличения сцепления имплантанта с костной тканью на титановые диски были привиты этан-1,1,2-триилтрифосфоновая и метилendisфосфоновая кислоты.¹¹⁷ С использованием таких дисков были исследованы пролиферация, дифференциация и продукция белка для остеобластов крысы (эксперименты *in vitro*). Никаких статистически значимых отклонений пролиферации по сравнению с контрольным экспериментом обнаружено не было. Это свидетельствует о том, что исследованные фосфоновые кислоты не являются цитотоксикантами по отношению к остеобластам. В то же время наблюдалось существенное (до 16%) увеличение продукции коллагена типа 1 на модифицированных образцах по сравнению с немодифицированными, что свидетельствует о более прочном соединении модифицированных имплантантов с окружающей костной тканью.

Сходные результаты были получены в работе¹¹⁸, авторы которой изучали возможность использования модифицированных титановых образцов в стоматологии, где имеются те же проблемы, что и в остеопластике. В качестве модификаторов были использованы этан-1,1,2-триилтрифосфоновая и пропан-1,1,3,3-тетраилтетрафосфоновая кислоты. Полученные результаты подтвердили лучшую биосовместимость модифицированных имплантантов, причем образцы, модифицированные этантриилтрифосфоновой кислотой, показали более сильную сорбцию кальция, чем образцы, модифицированные пропантетраилтетрафосфоновой кислотой.

6. Магнитные материалы для медицины

Наночастицы магнетита (средний диаметр 6–8 нм) с привитым биосовместимым слоем додецил- или гексадецилфосфоновой кислот могут найти применение в медицине для создания магнитных изображений.¹¹⁹

С помощью ИК-спектроскопии было показано, что фосфоновые кислоты образуют на поверхности наночастиц магнетита островки с упорядоченным расположением алкильных групп и с высокой плотностью прививки. Термогравиметрический анализ (ТГА) полученных частиц свидетельствует, что фосфонатные покрытия более стабильны, чем карбоксилатные. Из данных ТГА следует, что термодесорбция молекул происходит в два этапа. Подобный эффект наблюдался также для частиц Fe_2O_3 (см.⁷⁷) и Ta_2O_5 (см.¹²⁰). Авторы работ^{77, 120} объясняют этот эффект двумя типами взаимодействия молекул модификатора с поверхностью, а авторы работы¹¹⁹ приписывают это явление образованию на поверхности частиц бислоя модификатора, подобного фосфолипидному слою биомембран.

В пользу последнего предположения говорят следующие факты. Во-первых, добиться количественного взаимодействия кислот с поверхностью весьма сложно, поэтому очевидно, что избыток кислот, удерживающихся на поверхности за счет слабых водородных и ван-дер-ваальсовых связей, будет легко десорбироваться. Во-вторых, двухстадийная десорбция наблюдалась не только для фосфоновых, но и для карбоновых кислот, которые, согласно данным⁷⁷, связываются с поверхностью оксидов единообразно. В-третьих, переходы в спектрах дифференциальной сканирующей калориметрии происходят при температурах, примерно соответствующих пикам ТГА, но в температурной области,

соответствующей второму пику ТГА, они более выпуклы. Это, по мнению авторов, подтверждает образование бислоя модификатора на поверхности частиц оксида.

7. Антикоррозионные покрытия

Фосфоновые кислоты активно используют для получения антикоррозионных покрытий на алюминии, железе и его сплавах. Традиционным методом защиты алюминия от коррозии является хромирование. Данный метод широко применяется в промышленности. Однако слабая адгезия хромированного алюминия к лакокрасочным материалам, а также токсичность соединений шестивалентного хрома,[‡] используемых для хромирования, стимулируют поиск и разработку альтернативных хромированию методов защиты алюминия от коррозии. Например, в работе¹²¹ в качестве защитных покрытий предлагается использовать производные целлюлозы, содержащие в качестве заместителей фосфонатные группы. Поверхностные слои формировали погружением образцов металла в разбавленные растворы фосфорилированной целлюлозы. По данным сканирующей электронной микроскопии, после такой обработки дефекты поверхности исходного металла перестают быть видны. Данные FTIR свидетельствуют о том, что звенья целлюлозы в образующихся поверхностных слоях преимущественно ориентированы параллельно поверхности носителя. Свойства образующихся слоев зависят от концентрации раствора модификатора. При использовании 0.1%-ного раствора толщина образующегося слоя составляет ~1 нм, при концентрации 2% — около 6 нм, при 3%-ной концентрации толщину слоя определить не удалось (по данным электронной микроскопии, образовавшийся слой обладает предельно неомогенной структурой).

Измерения краевого угла смачивания показали,¹²¹ что после первого смачивания угол немного уменьшается, но в последующих измерениях он остается постоянным. Краевые углы смачивания на пластинках, модифицированных 0.1%-ным раствором, имеют постоянные значения по всей площади образца. В случае же модифицирования более концентрированными растворами их значения меняются от места к месту. Это свидетельствует о неомогенности слоев, полученных из концентрированных растворов. Эти выводы подтверждаются также коррозионными тестами. Так, тонкий слой, полученный из разбавленного раствора фосфорилированной целлюлозы, хорошо защищает алюминий от коррозии, в то время как более толстые слои, полученные из концентрированных растворов, не защищают его вообще (очевидно, в силу своей неоднородности). Несмотря на полученные в работе¹²¹ положительные результаты, следует отметить, что хромирование алюминия более эффективно.

Авторы работы¹²² предложили использовать для защиты алюминия от коррозии самособирающиеся слои органических молекул. Были исследованы многочисленные типы модификаторов — моноалкилфосфаты, алкилфосфоновые кислоты, тетраалкилфосфониевые соли и алкил-иминобис(метилфосфоновые) кислоты, алкилтриметоксисиланы, алкилдиметилметоксисиланы, алканкарбоновые кислоты, алифатические спирты, бромиды, амины, тиолы, алкилсульфаты и алкилсульфонаты натрия. При исследовании гидролитической стабильности таких слоев при pH 7 и 12 хорошие результаты показали только слои моноалкилфосфатов, фосфоновых кислот и триметоксисиланов. Все

‡ Использование токсичных производных Cr(VI) усложняет технологию защиты, и кроме того, эти соединения, адсорбированные на алюминии, со временем постепенно диффундируют в окружающую среду, вызывая ее загрязнение.

остальные слои обладали неудовлетворительной гидролитической стабильностью, поэтому дальнейшие исследования проводились только с этими тремя типами модификаторов.

Данные по измерению краевого угла смачивания (рабочая жидкость — вода) показали, что силановые слои уступают по гидрофобности и коррозионной устойчивости алкилфосфатным и фосфонатным (последние слои характеризуются близкими значениями краевого угла смачивания).

Полученные фосфорсодержащие привитые слои были изучены методом ИК-спектроскопии.¹²² Исследования показали, что якорная фосфорсодержащая группа связывается с поверхностью оксида алюминия через три атома кислорода. Для простых алкильных производных степень упорядоченности расположения алкильных радикалов в привитом слое растет с увеличением времени модифицирования и достигает предельного значения примерно через 70 ч (что находится в хорошем согласии с данными работы²⁹), причем высокая плотность прививки, практически равная предельной, достигается уже через несколько часов. В то же время бифункциональные производные, содержащие в составе молекулы полярные группы, не дают предельного заполнения даже через сутки модифицирования. Степень упорядоченности таких слоев авторам оценить не удалось.

Большое число работ по модифицированию поверхности металлов с помощью фосфоновых кислот посвящено проблеме защиты металлического железа от коррозии. Например, фосфоновые кислоты применяют для защиты теплообменников. Они используются и как ингибиторы коррозии, и как стабилизаторы теплообмена.^{123, 124} Из-за низкой токсичности, высокой химической стабильности и способности к ингибированию коррозии железа в нейтральных средах фосфоновые кислоты широко применяют в качестве добавок к теплоносителю (к воде).^{125, 126} Короткоцепочечные фосфоновые кислоты являются хорошими ингибиторами коррозии железа и сталей.^{124, 127}

Авторы работы¹²⁸ исследовали антикоррозионное влияние гидроксизандиилдифосфоновой кислоты (ГЭДФК) в присутствии ионов кальция на свойства металлического железа.⁸ Использование для обработки железа ГЭДФК совместно с ионами кальция позволяет уменьшить анодный ток, а также реакцию катодного восстановления кислорода. С помощью электрохимических методов, РФЭС и оже-спектроскопии показано, что оптимальное соотношение молярных концентраций ионов кальция и ГЭДФК составляет 1 : 2. По мере увеличения концентрации ионов кальция коррозионный потенциал сдвигается в катодном направлении.¹²⁸

Для изучения синергетического ингибирования коррозии мягкой стали, модифицированной ионами цинка и 3-фосфонопропионовой кислотой, в 0.006%-ном хлоридном растворе были использованы¹³¹ электрохимические и весовые методы. Найдено, что привитый слой содержит железо-фосфонатные комплексы, а также гидроксид цинка, присутствие которого, по-видимому, замедляет диффузию железо-фосфонатных комплексов и ионов водорода через привитый слой, что в свою очередь замедляет скорость коррозии.

Возможность защиты железа от коррозии с помощью обработки его фосфоновыми кислотами исследована также в работе¹³². Модифицирование поверхности железа проводили из водных растворов при pH 7; в качестве модификаторов применяли алкилфосфоновые и α,ω -алкандиилдифосфоновые кислоты, а в качестве подщелачивающего агента — гидроксид натрия. Авторы нашли, что образование фосфонатного слоя на поверхности привело к изменению

поляризационного потенциала сопротивления и поверхностной емкости железного образца. Благодаря образованию плотного привитого слоя наблюдалось значительное замедление коррозии (анодный тип защитного механизма).

Изучение кинетики модифицирования поверхности железа фосфоновыми кислотами показало, что на первой стадии происходит быстрая адсорбция фосфоновых кислот с образованием малоупорядоченных слоев, а на второй — упорядочивание привитого слоя, о чем свидетельствует медленное возрастание поляризационного сопротивления. Полное упорядочивание привитого слоя происходит после нескольких суток модифицирования. Главное отличие между слоями, образованными моно- и дифосфоновыми кислотами, состоит в том, что алкилфосфоновые кислоты формируют на поверхности гидрофобное монослойное покрытие, тогда как дифосфоновые кислоты способны к образованию тонких полислоев за счет относительно сильных межмолекулярных взаимодействий.

В работе¹³³ в качестве ингибиторов коррозии железа использовали пиперидин-1-илметилфосфоновую и пиперазин-1,4-диилбис(метилфосфоновую) кислоты. Показано, что при добавлении упомянутых фосфоновых кислот происходит сдвиг питтингового потенциала в хлоридных растворах в положительную область, что ингибирует питтинговую атаку. Потенциал коррозии сдвигается в отрицательную область, и ток коррозии, а следовательно, и ее скорость, уменьшаются. Это объясняют образованием на поверхности электрода плотной защитной пленки из молекул фосфоновых кислот. Найдено, что эффективность обеих кислот увеличивается с ростом их концентрации в растворе и достигает максимума при концентрации ~ 5 ммоль $\cdot$ л⁻¹. Показано также, что пиперазин-1,4-диилбис(метилфосфоновая) кислота является более эффективным ингибитором коррозии, чем пиперидин-1-илметилфосфоновая.

Изучено¹³⁴ ингибирование коррозии железа в горячем растворе гидрокарбоната калия, часто применяемом для поглощения CO₂. Согласно данным¹³⁵, хорошим ингибитором коррозии мягких сталей является ГЭДФК, поэтому было интересно рассмотреть ингибирующее действие этой кислоты по отношению к нержавеющей стали. Действительно, авторы нашли,¹³⁴ что она ингибирует коррозию нержавеющей стали. Добавка небольших количеств 2-аминотиофенола к ГЭДФК заметно усиливает ее ингибирующее действие. Усилителем является также диэтаноламин. Наилучшие результаты были получены для тройной смеси 2-аминотиофенола, ГЭДФК и диэтанолamina, взятых в соотношении 1 : 10 : 30 000; данная смесь является также хорошим ингибитором коррозии мягких сталей.

8. Регулирование адгезии

Проблемы адгезии органических соединений к поверхности металлов рассмотрены в работе⁸⁹. Авторы отмечают, что ω -функционализированные фосфоновые кислоты обладают хорошими адгезионными свойствами по отношению к алюминию. Фосфорилирование является хорошей альтернативой процедуре хроматирования. По данным работы⁸⁹, для образования фосфонатного монослоя на поверхности алюминия требуется всего 20 мин.

Фосфоновые кислоты могут быть использованы в качестве компонентов грунтовочных смесей для железа. Такие смеси повышают адгезию лаков и красок к поверхности металла. Работа¹³⁶ посвящена исследованию новых грунтовочных систем для железа и мягких сталей. В качестве основных компонентов таких систем были использованы додецилфосфоновая кислота, а также несколько фосфоновых кислот, содержащих тиенильные группы. Такие кислоты образуют на поверхности пассивированного железа само-

§ В работе¹²⁹ показано, что сама кислота практически не ингибирует коррозию мягкой стали, однако в присутствии ионов кальция ее антикоррозионное действие, согласно данным¹³⁰, резко усиливается.

собирающиеся монослои. Покрытие наносилось погружением образцов в водные растворы модификатора. Железо перед модифицированием обрабатывали 10%-ным раствором HNO_3 для пассивации.

Образование на поверхности самособирающегося монослоя из молекул тиенилфосфоновых кислот было подтверждено вольтамперометрией и измерениями краевого угла смачивания. Измерения свидетельствуют об эффективной гидрофобизации поверхности железа. Так, было найдено, что для пассивированного железа угол смачивания водой составляет $18.5 \pm 4.0^\circ$, для непассивированного железа — $51.4 \pm 4.0^\circ$, для железа, обработанного 6-(3-тиенил)гексилфосфоновой и додецилфосфоновой кислотами — 121.2 ± 2.0 и $148.5 \pm 3.0^\circ$ соответственно. Высокие значения углов смачивания свидетельствуют о плотности и упорядоченности образующихся на поверхности железа слоев. Несмотря на большее значение краевого угла смачивания, получаемого при обработке железа додецилфосфоновой кислотой, по сравнению с тиенилфосфовыми, применение последних позволяет провести полимеризацию тиенильных групп и тем самым повысить стабильность привитого слоя.

Адгезию органических соединений к поверхности титана также можно повысить путем фосфорилирования.⁸⁹

IX. Заключение

Приведенные в обзоре литературные данные свидетельствуют о том, что фосфоновые кислоты и их эфиры, а также фосфиновые кислоты являются важными и перспективными модификаторами поверхности оксидов. Во многих случаях фосфорорганические соединения обеспечивают получение на поверхности высокоупорядоченных монослоев с плотностью прививки, близкой к предельной. Фосфоновые кислоты в целом предпочтительнее фосфиновых, поскольку они образуют более упорядоченные привитые слои и синтетически более доступны. Эфиры фосфовых кислот, несмотря на их более низкую реакционную способность по сравнению с самими кислотами, довольно часто используются для модифицирования оксидов, в частности оксида алюминия, так как они не разрушают поверхность этого носителя.

Следует отметить, что фосфорорганические соединения являются лучшими модификаторами оксидов титана и циркония. Они образуют на поверхности этих металлов привитые слои более высокого качества, чем кремнийорганические соединения. Эффективность фосфовых кислот и силанов в модифицировании поверхности оксидов алюминия и железа примерно одинакова. Фосфорсодержащие слои на этих оксидах имеют более высокую плотность, но их гидролитическая стабильность ниже. Если эксплуатация оксида алюминия происходит в безводных условиях, для его защиты можно рекомендовать фосфорорганические соединения. Для защиты кремнезема силаны более предпочтительны, чем фосфорорганические модификаторы, так как последние дают меньшую плотность прививки и проявляют существенно более низкую гидролитическую стабильность, хотя и способны образовывать на поверхности кремнезема высокоупорядоченные слои.

Несмотря на интенсивные исследования, многие задачи в рассматриваемой области пока остаются нерешенными. Так, недостаточно изучены механизмы взаимодействия эфиров фосфовых кислот с поверхностью TiO_2 . Слабо исследовано и влияние кристаллической структуры Al_2O_3 и TiO_2 на результаты модифицирования поверхности. Круг оксидных поверхностей, подвергаемых модифицированию с использованием фосфовых кислот и их эфиров, пока узок — он ограничен упомянутыми в обзоре минеральными носителями.

Фосфорорганические модификаторы оксидных поверхностей имеют широкие перспективы практического использования в химии, биологии и медицине. Можно полагать, что с их помощью будут созданы селективные химические сенсоры, в частности на основе полупроводникового диоксида олова;^{137, 138} эффективные фотокатализаторы на основе диоксида титана;¹³⁹ биосовместимые титановые, танталовые и фосфатнокальциевые имплантаты с привитыми фосфонатными слоями;^{140, 141} асимметрические гетерогенные металлокомплексные катализаторы;^{142, 143} очень тонкие, но стабильные антикоррозионные покрытия;¹⁴⁴ специфичные сорбенты для разделения и концентрирования биомолекул;¹⁴⁵ материалы для молекулярного распознавания¹⁴⁶ и т.д.

Литература

1. Химия привитых поверхностных соединений. (Под ред. Г.В.Лисичкина). Физматлит, Москва, 2003
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. (Под ред. Г.В.Лисичкина). Химия, Москва, 1986
3. В.А.Тертых, Л.А.Белякова. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Наукова думка, Киев, 1991
4. E.F.Vansant, P.Van der Voort, K.C.Vranken. *Characterisation and Chemical Modification of the Silica Surface*. Elsevier, Amsterdam, 1995
5. В.Н.Зайцев. Комплексообразующие кремнеземы. Фолио, Харьков, 1997
6. I.Lukes, M.Borbaruah, L.D.Quin. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1737 (1994)
7. W.Gao, L.Dickinson, C.Groezinger, F.G.Morin, L.Reven. *Langmuir*, **12**, 6429 (1996)
8. М.В.Бучнев, П.Г.Мингалев, Г.В.Лисичкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1613 (2001)
9. М.В.Бучнев. Дис. канд. хим. наук. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2004
10. M.B.Mitchell, V.N.Sheinker, E.A.Mintz. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 11192 (1997)
11. M.A.Henderson, T.Jin, J.M.White. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4607 (1986)
12. J.F.Richards. M.Sci. Thesis. North California State University, Raleigh, USA, 1997
13. M.Binggeli, C.M.Mate. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 415 (1994)
14. B.R.A.Neves, D.N.Leonard, M.E.Salmon, P.E.Russell, E.B.Troughton Jr. *Nanotechnology*, **10**, 399 (1999)
15. J.T.Woodward, A.Ulman, D.K.Schwartz. *Langmuir*, **12**, 3626 (1996)
16. D.K.Schwartz, S.Steinberg, J.Israelachvili, J.A.N.Zasadzinski. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3354 (1992)
17. J.T.Woodward, D.K.Schwartz. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7861 (1996)
18. C.Messerschmidt, D.K.Schwartz. *Langmuir*, **17**, 462 (2001)
19. J.McElwee, R.Helmy, A.Y.Fadeev. *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 551 (2005)
20. С.Г.Белявский. Дис. канд. хим. наук. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2004
21. M.J.Pellerite, T.D.Dunbar, L.D.Boardman, E.J.Wood. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11726 (2003)
22. H.Fukushima, S.Seki, T.Nishikawa, H.Takiguchi, K.Tamada, K.Abe, R.Colorado Jr., M.Graupe, O.E.Shmakova, T.R.Lee. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7417 (2000)
23. S.Frey, K.Heister, M.Zharinkov, M.Grunze, K.Tamada, R.Colorado Jr., M.Graupe, O.E.Shmakova, T.R.Lee. *Isr. J. Chem.*, **40**, 81 (2000)
24. M.W.Tsao, C.L.Hoffmann, J.F.Rabolt, H.E.Johnson, D.G.Castner, C.Erdelen, H.Ringsdorf. *Langmuir*, **13**, 4317 (1997)
25. M.J.Pellerite, E.J.Wood, V.W.Jones. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4746 (2002)
26. R.Banga, J.Yarwood, A.M.Morgan, B.Evans, J.Kells. *Langmuir*, **11**, 4393 (1995)
27. C.D.Bain, E.B.Troughton, Y.T.Tao, J.Evall, G.M.Whitesides, R.G.Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 321 (1989)

28. J.B.Brzoska, I.Benazouz, F.Rondelez. *Langmuir*, **10**, 4367 (1994)
29. C.Bram, C.Jung, M.Startmann. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **358**, 108 (1997)
30. E.Matheisen. Ph.D. Thesis. Max-Planck-Institut, Düsseldorf, 1993
31. N.Tillman, A.Ulman, J.S.Schildkraut, T.L.Penner. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6136 (1988)
32. A.Roberts, D.Engelberg, Y.Liu, G.E.Tompson, M.R.Alexander. *Surf. Interface Anal.*, **33**, 697 (2002)
33. A.L.Lewis. *Colloids Surf. B*, **18**, 261 (2000)
34. P.H.Mutin, G.Guerrero, A.Vioux. *C.R. Chimie*, **6**, 1153 (2003)
35. I.L.Liakos, R.C.Newman, E.McAlpine, M.R.Alexander. *Surf. Interface Anal.*, **36**, 347 (2004)
36. P.E.Laibinis, G.M.Whitesides, D.L.Allara, Y.T.Tao, A.N.Parikh, R.G.Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7152 (1991)
37. A.Berman, S.Steinberg, S.Campbell, A.Ulman, J.Israelachvili. *J. Tribol.*, **43** (1998)
38. D.Allara, R.Nuzzo. *Langmuir*, **1**, 45 (1985)
39. A.Ulman. *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996)
40. C.D.Bain, G.M.Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5897 (1988)
41. J.G.van Alsten. *Langmuir*, **15**, 7605 (1999)
42. L.G.Hector Jr., S.M.Opalka, G.A.Nitowski, L.Wieserman, D.J.Siegel, H.Yu, J.B.Adams. *Surf. Sci.*, **494**, 1 (2001)
43. P.K.Hansma. In *Tunneling Spectroscopy*. (Ed. P.K.Hansma). Plenum, New York, 1982
44. R.D.Ramsier, P.N.Henriksen, A.N.Gent. *Surf. Sci.*, **203**, 72 (1988)
45. М.В.Бучнев, П.Г.Мингалева, А.А.Сердан, А.Н.Морозов, Г.В.Лисичкин. *Журн. аналит. химии*, **58**, 838 (2003)
46. P.R.Davies, N.G.Newton. *Appl. Surf. Sci.*, **181**, 296 (2001)
47. M.A.Henderson, J.M.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6939 (1988)
48. R.J.Hedge, G.M.Greenlief, J.M.White. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2886 (1985)
49. M.K.Templeton, W.H.Weinberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 97 (1985)
50. A.W.Holbert, J.D.Batteas, A.Wong-Foy, T.S.Rufael, C.M.Friend. *Surf. Sci.*, **401**, L437 (1998)
51. M.K.Templeton, W.H.Weinberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 774 (1985)
52. A.E.T.Kuiper, J.J.G.M.van Bokhoven, J.Medema. *J. Catal.*, **43**, 154 (1976)
53. W.Siripala, M.Tomkiewicz. *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1240 (1982)
54. G.Guerrero, P.H.Mutin, A.Vioux. *Chem. Mater.*, **13**, 4367 (2001)
55. J.Randon, P.Blanc, R.Paterson. *J. Membr. Sci.*, **98**, 119 (1995)
56. X.Marguerettaz, D.Fitzmaurice. *Langmuir*, **13**, 6769 (1997)
57. E.S.Gawalt, M.J.Avaltroni, N.Koch, J.Schwartz. *Langmuir*, **17**, 5736 (2001)
58. E.S.Gawalt, G.Lu, S.L.Bernasek, J.Schwartz. *Langmuir*, **15**, 8929 (1999)
59. S.Pawsey, K.Yach, L.Reven. *Langmuir*, **18**, 5205 (2002)
60. J.F.Smalley, K.Chalfant, S.W.Feldberg, T.M.Nahir, E.F.Bowden. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1676 (1999)
61. R.Arnold, W.Azzam, A.Terfort, C.Woll. *Langmuir*, **18**, 3980 (2002)
62. S.Pawsey, M.McCormick, S.De Paul, R.Graf, Y.S.Lee, L.Reven, H.W.Speiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4174 (2003)
63. R.Helmy, A.Y.Fadeev. *Langmuir*, **18**, 8924 (2002)
64. S.Marcinko, A.Y.Fadeev. *Langmuir*, **20**, 2270 (2004)
65. J.M.Ferreira, S.Marcinko, R.Sheardy, A.Y.Fadeev. *J. Colloid Interface Sci.*, **286**, 258 (2005)
66. K.E.O'Shea, S.Beightol, I.Garcia, M.Aguilar, D.V.Kalen, W.J.Cooper. *J. Photochem. Photobiol. A*, **107**, 221 (1997)
67. T.N.Obee, S.Stayapal. *J. Photochem. Photobiol. A*, **118**, 45 (1998)
68. C.S.Kim, R.J.Lad, C.P.Tripp. *Sensors Actuators B*, **76**, 442 (2001)
69. A.Badia, R.B.Lennox, L.Reven. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 475 (2000)
70. L.Reven, L.Dickinson. *Thin Films*, **24**, 149 (1998)
71. C.T.Yim, S.Pawsey, F.G.Morin, L.Reven. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1728 (2002)
72. W.Gao, L.Dickinson, C.Grozing, F.G.Morin, L.Reven. *Langmuir*, **13**, 115 (1997)
73. K.K.Stokes, K.Heuze, R.D.McCullough. *Macromolecules*, **36**, 7114 (2003)
74. H.E.Katz, M.L.Schilling, C.E.D.Chidsey, T.M.Putvinski, R.S.Hutton. *Chem. Mater.*, **3**, 699 (1991)
75. F.Garnier, R.Hajlaoui, A.Yassar, P.Srivastava. *Science*, **265**, 1684 (1994)
76. X.Cao, R.Prozorov, Y.Koltypin, G.Katapy, A.Gedanken. *J. Mater. Res.*, **12**, 402 (1997)
77. C.Yee, G.Katapy, A.Ulman, T.Prozorov, H.White, A.King, M.Rafailovich, J.Sokolov, A.Gedanken. *Langmuir*, **15**, 7111 (1999)
78. G.Katapy, A.Ulman, R.Prozorov, A.Gedanken. *Langmuir*, **14**, 1512 (1998)
79. G.Katapy, M.Cojocar, R.Prozorov, A.Gedanken. *Langmuir*, **15**, 1703 (1999)
80. K.V.P.M.Shafi, A.Ulman, X.Z.Yan, N.L.Yang, C.Estournes, H.White, M.Rafailovich. *Langmuir*, **17**, 5093 (2001)
81. K.Tanaka, K.Kamiya, T.Yoko, S.Tanabe, K.Hirao, N.Soga. *J. Non-Cryst. Solids*, **109**, 289 (1989)
82. S.H.Tolbert, P.Sieger, G.D.Stucky, S.M.J.Aubin, C.C.Wu, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8652 (1997)
83. F.Berger, E.Brunol, R.Planade, A.Chambaudet. *Thin Solid Films*, **436**, 1 (2003)
84. M.V.Baker, G.K.Jennings, P.E.Laibinis. *Langmuir*, **16**, 3288 (2000)
85. G.K.Jennings, P.E.Laibinis. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5208 (1997)
86. C.E.D.Chidsey, C.R.Bertozzi, T.M.Putvinski, A.M.Mujsc. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4301 (1990)
87. J.J.Hickman, D.Ofer, C.F.Zou, M.S.Wrighton, P.E.Laibinis, G.M.Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1128 (1991)
88. D.D.Popenoe, R.S.Deinhammer, M.D.Porter. *Langmuir*, **8**, 2521 (1992)
89. G.Busch, E.Jaehne, X.D.Cai, S.Oberoi, H.J.P.Adler. *Synth. Met.*, **137**, 871 (2003)
90. D.Brovelli, G.Hähner, L.Ruiz, R.Hofer, G.Kraus, A.Waldner, J.Schlosser, P.Oroszlan, M.Ehrat, N.D.Spencer. *Langmuir*, **15**, 4324 (1999)
91. F.Sinapi, L.Forget, J.Delhalle, Z.Mekhalif. *Surf. Interface Anal.*, **34**, 148 (2002)
92. J.T.O'Brein, A.C.Zeppenfeld, G.L.Richmond, C.J.Page. *Langmuir*, **10**, 4657 (1994)
93. A.C.Zeppenfeld, S.L.Fiddler, W.K.Ham, B.J.Klopfenstein, C.J.Page. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9158 (1994)
94. J.Randon, R.Paterson. *J. Membr. Sci.*, **134**, 219 (1997)
95. W.A.Schafer, P.W.Carr, E.F.Funkenbusch, K.A.Parson. *J. Chromatogr.*, **587**, 137 (1991)
96. M.Wedel, A.Walter, F.P.Montforts. *Eur. J. Org. Chem.*, 1681 (2001)
97. C.Maillet, P.Janvier, M.Pipelier, T.Praveen, Y.Andres, B.Bujoli. *Chem. Mater.*, **13**, 2879 (2001)
98. C.Merckle, J.Blümel. *Chem. Mater.*, **13**, 3617 (2001)
99. G.Guerrero. Ph.D. Thesis. Universite Montpellier 2, France, 2000
100. A.Merrins, X.Marguerettaz, S.N.Rao, D.Fitzmaurice. *Chem.-Eur. J.*, **7**, 1309 (2001)
101. S.H.Brewer, D.A.Brown, S.Franzen. *Langmuir*, **18**, 6857 (2002)
102. H.G.Hong, Y.Kim. *Electrochim. Acta*, **46**, 2313 (2001)
103. B.Vercelli, G.Zotti, G.Schiavon, S.Zecchin, A.Berlin. *Langmuir*, **19**, 9351 (2003)
104. J.Y.Gui, D.A.Stern, F.Lu, A.T.Hubbard. *J. Electroanal. Chem.*, **305**, 37 (1991)
105. T.J.Gardner, C.D.Frisbie, M.S.Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6927 (1995)
106. S.F.J.Appleyard, M.R.Willis. *Opt. Mater.*, **9**, 120 (1998)
107. S.Besbes, A.Ltaief, K.Reybier, L.Ponsonnet, N.Jaffrezic, J.Davenas, H.B.Ouada. *Synth. Met.*, **138**, 197 (2003)
108. J.Davenas, S.Besbes, H.B.Ouada. *Synth. Met.*, **138**, 295 (2003)
109. A.Subramanian, S.Sarkar. *J. Chromatogr. A*, **944**, 179 (2002)
110. A.El-Kak, S.Manjini, M.A.Vijayalakshmi, *J. Chromatogr.*, **604**, 29 (1992)
111. M.A.Vijayalakshmi. *Trends Biotechnol.*, **7**, 71 (1989)
112. S.Sarkar, P.W.Carr, C.V.McNeff, A.Subramanian. *J. Chromatogr. B*, **790**, 143 (2003)
113. M.P.Rigney, T.P.Weber, P.W.Carr. *J. Chromatogr.*, **484**, 273 (1989)
114. W.A.Schafer, P.W.Carr. *J. Chromatogr.*, **587**, 149 (1991)
115. T.P.Weber, P.W.Carr, E.F.Funkenbusch. *J. Chromatogr.*, **519**, 31 (1990)

116. J.Nawrocki, C.J.Dunlap, P.W.Carr, J.A.Blackwell. *Biotechnol. Prog.*, **10**, 561 (1994)
117. C.Viorneri, H.L.Guenther, B.-O.Aronsson, P.Péchy, P.Descouts, M.Grätzel. *J. Biomed. Mater. Res.*, **62**, 149 (2002)
118. C.Viorneri, Y.Chevolot, D.Léonard, B.-O.Aronsson, P.Péchy, H.J.Mathieu, P.Descouts, M.Grätzel. *Langmuir*, **18**, 2582 (2002)
119. Y.Sahoo, H.Pizem, T.Fried, D.Golodnitsky, L.Burstein, C.N.Sukenik, G.Markovich. *Langmuir*, **17**, 7907 (2001)
120. M.Textor, L.Ruiz, R.Hofer, A.Rossi, K.Feldman, G.Hähner, N.D.Spencer. *Langmuir*, **16**, 3257 (2000)
121. T.Kowalik, H.-J.P.Adler, A.Plage, M.Startmann. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2064 (2000)
122. I.Mäge, E.Jähne, A.Henke, H.-J.P.Adler, C.Bram, C.Jong, M.Stratmann. *Prog. Org. Coat.*, **34**, 1 (1998)
123. M.Dupart. *Corrosion*, **37**, 262 (1989)
124. J.L.Fang, Y.Li, X.R.Ye, Z.W.Wang, Q.Liu. *Corrosion*, **49**, 266 (1993)
125. S.Rajendran, B.V.Apparao, N.Palaniswamy. *Electrochim. Acta*, **44**, 533 (1998)
126. E.Kálmán. In *Working Party on Corrosion Inhibitors. Vol. 11*. EFC Publications, IOM Communications, 1994. P. 12
127. P.Poczik, I.Felhösi, J.Teleghi, M.Kalaji, E.Kálmán. *J. Serb. Chem. Soc.*, **66**, 859 (2001)
128. F.H.Kármán, I.Felhösi, E.Kálmán, I.Cserny, L.Köber. *Electrochim. Acta*, **43**, 69 (1998)
129. E.Kálmán, B.Varhegyi, I.Bako, I.Felhösi, F.H.Kármán, A.Shaban. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3357 (1994)
130. E.Kálmán, F.H.Kármán, I.Cserny, L.Köber, J.Teleghi, D.Varga. *Electrochim. Acta*, **39**, 1179 (1994)
131. G.Gunasekaran, N.Palanisamy, B.V.Appa Rao, V.S.Muralidharan. *Electrochim. Acta*, **42**, 1427 (1997)
132. I.Felhösi, J.Teleghi, G.Pálkás, E.Kálmán. *Electrochim. Acta*, **47**, 2335 (2002)
133. H.Amar, J.Benzakour, A.Derja, D.Villemin, B.Moreau. *J. Electroanal. Chem.*, **558**, 131 (2003)
134. I.Sekine, T.Shimode, M.Yuasa, K.Takaoka. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 434 (1992)
135. I.Sekine, T.Shimode, M.Yuasa, K.Takaoka. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1460 (1990)
136. U.Harm, R.Bürgler, W.Fürbeth, K.-M.Mangold, K.Jüttner. *Macromol. Symp.*, **187**, 65 (2002)
137. R.W.Catrrall. *Chemical Sensors*. Oxford University Press, Oxford; New York; Melbourne, 1997
138. N.Wisniewski, M.Reichert. *Colloids Surf. B*, **18**, 197 (2000)
139. Г.В.Лисичкин, А.Ю.Фадеев. *Рос. хим. журн.*, **40**, 65 (1996)
140. В.С.Спиридонов, П.Г.Мингалева, Г.В.Лисичкин. В кн. *Керамика и композиционные материалы. (Тезисы V Всероссийской конф.)*. Сыктывкар, 2004. С. 206
141. E.Ostuni, L.Yan, G.M.Whitesides. *Colloids Surf. B*, **15**, 3 (1999)
142. Г.В.Лисичкин, А.Я.Юффа. *Гетерогенные металлокомплексные катализаторы*. Химия, Москва, 1981
143. F.R.Hartley. *Supported Metal Complexes. A New Generation of Catalysts*. Reydel Publishing Company, Dordrecht; Boston; Lancaster; Tokyo, 1987
144. С.Г.Белявский, П.Г.Мингалева, Г.В.Лисичкин, Ф.Жюлери, Р.Комбарье. *Защита металлов*, **42**, 262 (2006)
145. *Physical Chemistry of Biological Interfaces*. (Eds A.Baszkin, W.Norde). Marcel Dekker, New York, 2000
146. Г.В.Лисичкин, Р.Ю.Новоторцев, С.З.Бернадюк. *Коллоид. журн.*, **66**, 437 (2004)

CHEMICAL MODIFICATION OF OXIDE SURFACES WITH ORGANOPHOSPHORUS(V) ACIDS AND THEIR ESTERS

P.G.Mingalyov, G.V.Lisichkin

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)236-0533*

Published data on modification of oxide materials with phosphonic and phosphinic acids and their derivatives are analysed. The regularities of such grafted layers of modifying agents on the oxide surface are considered. It is shown that phosphonic acids and their derivatives are able to form dense, uniform, well-ordered layers. The analysis of factors affecting the properties of these layers is performed. The most important applications of these modifiers are considered.

Bibliography — 146 references.

Received 8th June 2005