

Онуфрій БАНАХ

РИЧАРД БАРРЕР – ОСНОВОПОЛОЖНИК ХЕМІ ЦЕОЛІТІВ

Здавна людям відомі були мінерали, що вбирають у себе воду, а при нагріванні виділяють піну з характерним шипінням. Першими цю дивну властивість відмітили, мабуть, пастухи, обкладаючи камінням вогнища уночі. У 1756 році їх описав шведський мінералог Аксель Кронстедт (1722–1765), давши назву «цеоліти», що з грецької перекладається як «шипуче каміння». Згодом учені дослідили, що цим мінералам притаманна кристалічна структура, яка не руйнується при нагріванні, тобто ефект шипіння повторяється щоразу. Воду вони втягують мікроскопічними порами, розташованими всередині кристалічної ґратки. Пори надзвичайно дрібні, розмірами з невеликі молекули, як наприклад, води, і відкриваються назовні так званими «вхідними вікнами». Дрібніші молекули проникають крізь них усередину пор, а більші відсіюються, через що за цеолітами закріпилася назва «молекулярні сита». Поступово нагромадився доволі великий обсяг відомостей про різні їх типи, однак загалом вони все ще залишалися маловивченими. Допоки не потрапили у поле зору видатного британського вченого Ричарда Баррера.

Ричард-Мейлінг Баррер народився у Веллінгтоні в Новій Зеландії, на цей час домініоні Британської імперії, 16 червня 1910 року в родині вихідців з Ірландії. Його батько Томас-Роберт Баррер (1863–1952) 14-літнім хлопцем прибув із Корка, що у провінції Манстер. Мати Ніна-Агата-Розамонд Грінсіл натомість народилася 1879 року вже в Новій Зеландії в місті Піктон, де її батько Джон-Абрагам-Робертс Грінсіл, котрий емігрував у 17-літньому віці, був довголітнім мером. Предки по лінії матері служили священниками, зокрема її прадід – деканом у Вотерфордї в тому ж Манстері. Ніна-Агата-Розамонд закінчила Кентерберійський коледж (нині Кентерберійський університет) у Крайстчерчі на Південному острові, отримавши диплом магістра першого класу, і до заміжжя в 1904 році працювала вчителькою. За заслуги в освіті її нагородили Орденом Британської імперії п'ятого ступеня, що втім не давало права на лицарський титул «дама». Згодом вона випустила автобіографію «Туманний острів» і стала співавтором книги «Жінки-піонерки Нової Зеландії».

Ричард-Мейлінг був одним з їхніх чотирьох дітей, окрім старшої дочки Мойни-Етель (нар. 1906) і двох молодших синів Браяна-Амгерста (нар. 1908) і Патріка-Робертса (нар. 1914). Діти виростили на родинній фермі «The Lowlands», де батько розводив овець. Чотири тисячі акрів землі, чудові краєвиди, мальовничі пагорби й долини, струмки і потоки – на все життя Ричард зберіг щемливу прив'язаність до своєї малої батьківщини на Північному острові.

Через віддаленість від вогнищ цивілізації діти попервах навчалися вдома. Все ж батьки прагнули дати їм добру освіту. З цієї причини родина у 1919 році переїхала до Мастертона, найбільшого міста в регіоні Вайрапапа за 30 миль від їхньої

ферми. Звідти було 100 кілометрів на південь до Веллінгтона. Томас-Роберт Баррер кілька років числився в складі Веллінгтонської портової ради і навіть очолював її у 1934–1936 роках як 26-й з черги голова.



Томас-Роберт Баррер (1863–1952).



Ричард-Мейлінг Баррер.

У Мастертоні дев'ятилітній Ричард-Мейлінг спершу пішов до початкової школи, а з 1923 року навчався у Waingarara High School (середній школі; нині коледж Вайрарапа). Її директор Атлі був доктором наук (ступінь вищий, аніж доктор

філософії), вів заняття з хемії, фізики й математики і мав репутацію талановитого та вимогливого педагога. Тож Ричардові в цьому плані пощастило. По закінченні школи він у 1928-му отримав стипендію на навчання в Кентерберійському коледжі у Крайстчерчі. Там через три роки здобув ступінь бакалавра з математики, фізики й хемії, а також сеньйорську (для студентів останнього року навчання) стипендію для спеціалізації з фізичної хемії.

Тоді ж на четвертому році навчання Ричардові трапилася монографія кембриджського професора Еріка Райдела (1890–1974) *«An Introduction to Surface Chemistry»* (*«Вступ до хемії поверхні», 1926*) і в результаті він подав заявку до його лабораторії колоїдної хемії в Кембриджському університеті. Склавши іспит на ступінь магістра першого класу з хемії, юний Баррер восени 1932 року покинув Нову Зеландію і подався до Великої Британії. Зберігся щоденник, в якому він детально занотував свою подорож через океани пароплавом «Rangitata» до Тілбері, порту на Темзі, як прожив кілька днів у лондонському районі Саут-Кенсінгтон і загалом своє захоплення мегаполісом.

Кембриджський університет тоді переживав свій золотий вік у царині фундаментальних наук, пов'язаний з іменем Ернеста Резерфорда (1871–1937). Той, як і Баррер, був вихідцем з Нової Зеландії і випускником Кентерберійського коледжу в Крайстчерчі. В Кембриджі в нього часто гостював Нільс Бор (1885–1962). Тоді ж Ричард-Мейлінг і розпочав свої студії в Клер-коледжі, одному з найстаріших в університеті.

Змалку він ріс акуратним і педантичним хлопцем. Також був неабияким спортсменом у Новій Зеландії та переміг у бігу на 3 милі по пересічній місцевості на Міжколеджному чемпіонаті країни. В Англії він виграв у 1934 році гонку Оксфорд – Кембридж, а наступного року – чемпіонат із кросу серед університетів Великої Британії. Також претендував на участь в олімпійській збірній Сполученого королівства з бігу на 10-кілометрову дистанцію на берлінську Олімпіаду 1936 року. Неодноразово брав участь у міжміських змаганнях із гри в настільний теніс.

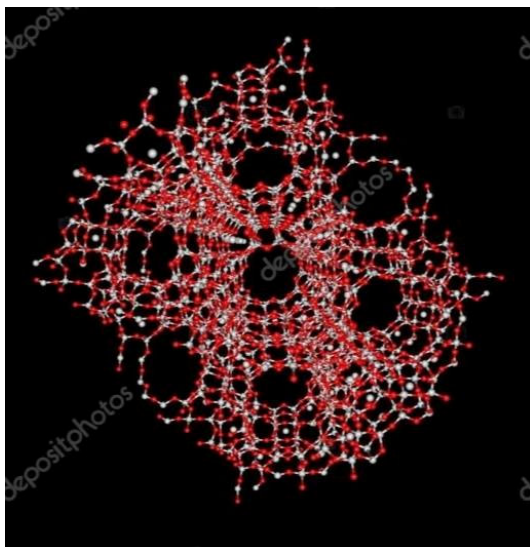
Здобувши у 1935 році ступінь доктора філософії, Баррер отримав стипендію старшого дослідника, а з 1937-го почав працювати науковим співробітником (research fellow) Клер-коледжу. Того ж року за наукові здобутки йому в Новій Зеландії надано ступінь доктора наук, а наступного – в Кембриджі.

В лабораторії професор Райдел доручив йому дослідити фізичну та хемічну адсорбцію водню активованим вугіллям. У процесі роботи Ричард при очищенні вугільного адсорбенту під дією високих температур виявив вибіркочку проникність кварцевого скла для низькокиплячих газів. Це спонукало його подальший інтерес до вивчення поверхневих явищ на адсорбентах і мембранах.

Тоді ж він захопився цеолітами.

В одному з розділів монографії канадського хеміка Джеймса-Вільяма МакБейна (1882–1953) *«The Sorption Of Gases and Vapours By Solids»* (*«Сорбція газів і парів на поверхнях твердих тіл», 1932*) описана сорбція простих газів на цеоліті шабазиті. При цьому зазначено, що результат залежить від розмірів і форми молекул сорбату і саме це спричиняє ефект молекулярного сита. Та оскільки сорбція деяких молекул проходила надто інтенсивно, було очевидно, що цей процес забезпечується за рахунок значного внутрішнього об'єму порожнин у мінералі. Враховуючи те, що шабазит є кристалом, Баррер припустив, що взаємне розташування цих порожнин може бути зумовлене його регулярною геометричною

структурою, яку можна точно визначити. Він з ентузіазмом поринув у цю сферу, якою досі нехтували фізики й хеміки.



Структура молекулярного сита.

Зважаючи на те, що суміші можна розділяти за розмірами і геометричною формою молекул їхніх компонентів, Баррер виділив три класи молекулярних сит. У 1938 році він повідомив про це у «*Proceedings of the Royal Society*», головному науковому журналі Лондонського королівського товариства.

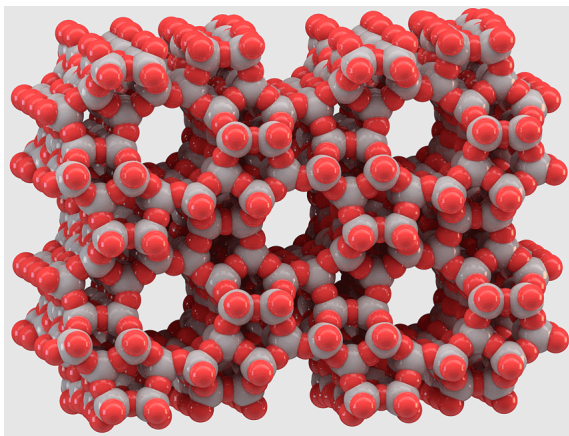
Наступного року Баррер переїхав до Бредфорда викладати хемію в тамтешньому технічному коледжі (нині Бредфордський університет, Західний Йоркшир) і очолив там кафедру хемії. Того ж 1939 року він одружився; в його сім'ї народилося четверо дітей – син Пітер і дочки Елісон, Гіллари й Крістін. Наукових досліджень теж не полишав і у 1945 році ним запропоновано першу класифікацію цеолітів за розмірами адсорбованих молекул.

У 1946 році Баррер подався викладачем хемії у Бедфордський дівочий коледж Лондонського університету, а через два роки отримав посаду професора Абердінського університету, де очолив департамент хемії.

На тоді у цеолітних дослідженнях він досягнув визначних результатів. Уперше в світі йому вдалося синтезувати при високих температурах (200–400°C) аналоги природних цеолітів, а також фельдшпатоїдів, польових шпатів і слюд. Крім того, Баррер розробив метод іонообміну як технологію для модифікації цеолітів і довів його фундаментальне значення. Про свої проривні відкриття він ознайомив наукову громадськість у 1948 році після переїзду в Шотландію – насамперед про синтез цеоліту морденіту.

В Абердіні Баррер створив власну дослідницьку школу із 15 осіб, серед яких був Ловат-Віктор-Чарльз Ріс (1927–2006), місцевий уродженець. Два останні роки аспірантури Ріс навчався у Баррера, а здобувши у 1953-му ступінь доктора

філософії, подався до Atomic Weapons Research Establishment (науково-дослідний центр зі створення атомної зброї) в Олдермастон, графство Беркшир, неподалік Лондона. Баррер натомість у 1954 році переїхав професором фізичної хемії в Імперіал-коледж Лондонського університету, де очолив департамент хемії. У 1956-му його обрали членом Лондонського королівського товариства. Через два роки в Лондон до Баррера перебрався з Олдермастона й Піс викладачем фізичної хемії Імперіал-коледжу.



Молекулярно-ситова структура морденіту

За той час цеолітну тематику підхопили американці. Натхнений результатами Баррера, вчений-дослідник Роберт Мільтон з Union Carbide Corporation зацікавився синтезом шабазиту як перспективним сорбентом для розділення і очищення різних газів. Компанією була ініційована оригінальна програма синтезу цеолітів при температурах кристалізації 25–150°C – значно нижчих, аніж з якими працював Баррер. Позаяк нижчі температури сприяють більшому залученню води, синтезовані за цих умов цеоліти, хоча й менш стабільні, мають більші пори і більший внутрішній об’єм. У результаті Мільтону і його помічнику Дональдові Бреку (1921–1980) за участі Баррера як консультанта вдалося синтезувати нові типи цеолітів: А, Х і ще чотирнадцять. Процес синтезу тривав усього кілька годин. Згодом з’явився більш стабільний цеоліт типу Y – стійкіший в умовах високих температур. У 1954 році компанія представила їх як новий клас промислових адсорбентів, а в 1957-му в Тонаванді, штат Нью-Йорк, було запущено перший завод з виробництва цеолітів.

Загалом цеоліти стали однією з найважливіших технологічних розробок ХХ століття. Їхня унікальна молекулярно-ситова властивість виявилась незамінною передовсім у нафтохемії – враховуючи революційні зміни у машинобудуванні. Адже необхідно було активно розділяти на фракції й очищати нафтопродукти задля отримання високооктанового бензину. Використання цеолітів у цьому процесі дало гігантський економічний ефект. У 1959 році цеоліт Y визнали найкращим каталізатором при крекінгу нафти. Так само в інших галузях, зокрема у

виробництві миючих засобів, де німецька компанія Henkel повідомила у 1974-му про виняткове значення синтетичного цеоліту А.

У 1967 році в Лондоні відбулася перша міжнародна конференція з молекулярних сит під головуванням Ричарда Баррера. На наступній конференції 1970 року у Вустері створено Міжнародну організацію з молекулярних сит, а через три роки в Цюриху затверджено її статут. У 1977-му в Чикаго назву організації змінено на Міжнародну асоціацію з цеолітів (International Zeolite Association). Було ухвалено проводити що три роки наукові конференції з цієї тематики. Тоді ж започатковано Британську цеолітну асоціацію (BZA) як її регіональне відділення; першим президентом BZA став доктор Ловат Піс. У 1980-их виникли регіональні відділення в Японії, Франції, Італії, Угорщині, Нідерландах, Німеччині.

Тісна наукова співпраця поєднувала Ричарда Баррера зі завідувачем лабораторії адсорбції та хроматографії професором Андрієм Кисельовим (1908–1984). Той часто відвідував його в Імперіал-коледжі, а водночас керував і лабораторією хемії поверхні в Інституті фізичної хемії, очолюваному академіком Михаїлом Дубініним (1900–1993). Під впливом останнього київський професор Ізраїль Неймарк (1907–1997) з Інституту фізичної хемії ім. Писаржевського у 1959 році першим синтезував цеоліти типів А й X. Тоді ж розвинулася і грузинська цеолітна школа під керівництвом академіка Георгія Цицишвілі (1915–2012). Однак вільний обмін думками обмежувала радянська тоталітарна система. По тому, як Кисельов у США публічно покритикував на одній з конференцій директора інституту Михаїла Дубініна, йому перекрили всі шляхи на Захід.



Ричард Баррер

В Імперіал-коледжі Баррер викладав до 1976 року. Результатом багатолітніх цеолітних досліджень стала монографія «*Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*» («*Цеоліти і глинисті мінерали як сорбенти і молекулярні сита*»), видана в Лондоні у 1978 році. 1980 року за активної участі його й Ловата Ріса засновано науковий журнал «*Zeolites*». У 1994 році Баррера обрали Почесним президентом Міжнародної асоціації з цеолітів.

Також він вивчав процеси проникнення молекул крізь полімерні мембрани. Перша монографія з цієї тематики «*Diffusion in and through solids*» («*Дифузія в і крізь тверді тіла*») була опублікована ним у Кембриджському університеті ще 1941 року.

Не гаючи зайвого часу, ми спробували ознайомитися з умовами публікування, але жодного примірника «*Zeolite*» не знайшли. У результаті стаття вийшла друком в американському часописі «*Pure and Applied Chemistry*» в листопаді наступного року.

Свого часу мені пощастило поспілкуватися з Ричардом Баррером особисто. В листопаді 1988-го відбувався Міжнародний симпозиум з хемії поверхні, адсорбції і хроматографії пам'яті професора Андрія Кисельова. Ми зі співробітником Львівської цеолітно-хроматографічної групи Володимиром Роговиком (нар. 1957) мали на цьому форумі спільну доповідь. Заодно вирішили ознайомити когось з іноземців з нашою статтею «*Chromatographic properties of zeolites modified for analysis of atmospheric pollutants*», написаною у співавторстві з академіком АН Грузії Теймуразом Андронікашвілі (1928–2013) – два роки тому її зарубали в київському Міністерстві охорони здоров'я. Яке ж було наше здивування, коли у програмі виступів виявили прізвище живої легенди, класика цеолітної науки! Звісно ми не оминули нагоди обмінятися з ним кількома словами. Роль модератора взяв на себе наш колега-хроматографіст Юрій Ельтеков (нар. 1923) з Інституту фізичної хемії.

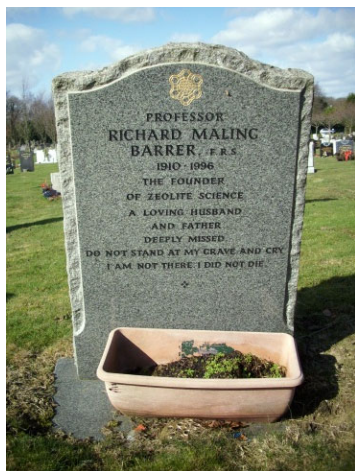
Професор Баррер виявся жвавим співбесідником. Хоча вже в літах, але вигляд спортивний, підтягнутий. Із властивою іноземцям ввічливістю він вислухав нашу пропозицію і тут же взявся переглядати статтю:

– Окей, це можна публікувати. У «*Zeolite*» або якомусь іншому журналі. Надішліть до редакції і після отримання рецензії її надрукують.

В особистому житті, як згадував Ловат Ріс¹, Ричард Баррер відзначався скромністю, сором'язливістю, навіть якоюсь відстороненістю. Був надзвичайно сумлінним працівником, зокрема щодня віднаходив час для спілкування з кожним зі своїх співробітників. Утім жодного панібратства не допускав, до колег звертався виключно на прізвище. Був принциповий і непідкупний, позбавлений будь-яких задрощів. Наполеглива праця стала стикою його життя. Утім поза академічним середовищем допускав більше теплоти в стосунках, надто в родинному колі. Дбайливо доглядав великий сад на своєму обійсті в Чизлгерсті (колишнє графство Кент, нині в складі району Бромлі, Великий Лондон). Любив малювати олівцем та аквареллю.

Ричарда Баррера кілька разів номінували на Нобелівську премію з хемії, востаннє у 1996 році. Однак отримати її не встиг. Того ж року 12 вересня він тихо і непомітно помер у себе вдома після шести років боротьби з раком хребта. Похований там же в Чизлгерсті. Через кілька тижнів після того померла його дружина Гелен.

Для своїх послідовників і світової наукової спільноти Ричард Баррер залишився зразком скрупульозного дослідника і справжнього вченого. На його честь іменовано природний цеоліт баррерит, уперше виявлений 1974 року на острові Сардинія. Його іменем названо одиницю газопроникності баррер. Найбільше досягнення – хемія цеолітів активно розвивається у багатьох країнах світу.



1. Rees Lovat V. C. Richard Maling Barrer. 16 June 1910–12 September 1996. Biogr. Mem. Fell. R. Soc. Vol. 44. P. 37–49. <http://doi.org/10.1098/rsbm.1998.0003>.