

УДК 541(64+128)

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

© 2023 г. М. В. Анахов^а, Р. А. Гумеров^а, И. И. Потемкин^{а,*}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 2, Россия

*e-mail: igor@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

С помощью компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц исследовано влияние архитектуры и состава гидрофильного микрогеля-катализатора на скорость межфазной каталитической реакции, проходящей на границе вода–масло с участием реагентов, растворенных в противоположных фазах. Показано, что снижение плотности шивки микрогеля, наличие полости в его архитектуре и увеличение ее размера, добавление в состав макромолекулы гидрофобных сомономеров, а также возрастание степени растворимости сетчатой макромолекулы в масле способствуют повышению скорости каталитической реакции за счет увеличения площади контакта вода–масло–микрогель и росту числа контактов реагентов и каталитических групп. Однако в случае амфифильных и растворимых в обеих фазах микрогелей ускорение реакции сдерживается низкой скоростью диффузии реагентов и быстрым уменьшением концентрации реагентов в окрестности каталитических центров.

DOI: 10.31857/S2308114723700218, EDN: HOITKS

ВВЕДЕНИЕ

Микрогели представляют собой полимерные сетки размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон. Такие макромолекулярные объекты способны набухать в хороших растворителях, в результате чего становятся проницаемыми и деформируемыми, и коллапсировать в плохих растворителях, в результате чего приобретают свойства твердых коллоидных частиц [1, 2]. Особый интерес вызывает поведение микрогелей на межфазной границе. Они способны адсорбироваться на ней, деформируясь при этом, и подобно ПАВ эффективно снижать поверхностное натяжение, т.е. выступать в роли стабилизаторов эмульсий [3, 4].

Свойства микрогелей могут быть адаптированы для решения конкретных задач путем подбора их архитектуры и химического состава, благодаря чему они находят применение в таких областях, как доставка лекарств [5, 6], очистка жидкостей от примесей [7–9] и во многих других [2]. Отдельного внимания заслуживает применение микрогелей в качестве носителей катализаторов химических реакций [10–18]. Катализаторами могут служить заключенные в объеме микрогеля наночастицы металлов [11, 12, 17] или ферменты [10, 13, 18], а также каталитические группы, непосред-

ственно встроенные в химическую структуру полимера [14–16].

Благодаря способности к адсорбции на границе двух жидкостей микрогели-катализаторы могут применяться в реакциях катализа на межфазных границах, в которых сетчатые макромолекулы могут одновременно выступать стабилизаторами эмульсий, а также локализовать катализатор на границе фаз [10, 14–16]. Одним из преимуществ таких систем является возможность разрушения эмульсии путем изменения внешних условий, что облегчает разделение продуктов реакции и катализатора, который затем можно использовать повторно [10]. Кроме того, развитие методов синтеза сделало возможным создание сенсодержащего микрогель-катализатора, имитирующего каталитические свойства фермента, с помощью которого может быть проведена каталитическая реакция окисления акролеина [14]. Таким образом, применение микрогелей в межфазном катализе широко изучается, однако влияние их архитектуры на скорость и эффективность катализа еще недостаточно изучено.

Компьютерное моделирование показало себя удобным и эффективным инструментом в вопросах, касающихся исследования поведения микрогелей на межфазной границе [15, 16, 19, 20]. В частности, с помощью моделирования была про-

демонстрирована возможность смешивания несовместимых жидкостей в объеме сетчатой макромолекулы, абсорбированной на межфазной границе [19, 21]. Кроме того, компьютерный эксперимент может применяться непосредственно для изучения поведения сетчатых макромолекул в межфазных каталитических системах [15, 16]. Так, был продемонстрирован механизм увеличения скорости каталитической реакции с температурой в системах, где носителем катализатора выступает термочувствительный микрогель, адсорбированный на границе вода–реагенты [16]. Наконец, в нашей недавней работе [22] был впервые смоделирован двухфазный каталитический процесс, где, в частности, было показано преимущество применения микрогелей, имеющих схожую растворимость в водной и органической фазах. Однако в работе [22] было рассмотрено влияние лишь ограниченного набора параметров архитектуры сетки, а их значение варьировалось в достаточно узком диапазоне.

В настоящей работе детально исследуется влияние архитектуры и химической структуры гидрофильных микрогелей на скорость каталитической реакции, проходящей на межфазной границе с участием несмешивающихся реагентов и катализатора, встроенного в структуру сетчатой макромолекулы. Рассматривается влияние количества катализатора, степени сшивки, наличия и размера полости, наличия гидрофобных сомономеров в составе, а также совместимости микрогеля с органической фазой. Кроме того, внимание уделено изучению пространственной локализации реакций внутри микрогелей на границе раздела.

МОДЕЛЬ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследование каталитической реакции с участием микрогеля проводили с помощью компьютерного моделирования методом стандартной диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [23–25]. В рамках этого метода все компоненты системы представляются в виде эквивалентных по размеру и массе сферических частиц нескольких типов. При этом ДДЧ-частицы данного типа включают в себя группы атомов или молекулы представляемого низкомолекулярного вещества. Частицы взаимодействуют друг с другом посредством парных аддитивных сил:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R + \mathbf{F}_{ij}^B) \quad (1)$$

Здесь \mathbf{F}_{ij}^C – консервативная сила, отвечающая за отталкивание между частицами посредством “мягкого” потенциала, характеризуемого параметром a_{ij} [23]; \mathbf{F}_{ij}^D , \mathbf{F}_{ij}^R – соответственно диссипативная и случайная силы, выполняющие вместе

роль термостата; \mathbf{F}_{ij}^B – сила, связывающая между собой соседние частицы в цепочки полимера и задаваемая с помощью гармонического потенциала с коэффициентом жесткости k_s и равновесной длиной связи r_0 . Консервативная, диссипативная и случайная силы действуют на пару частиц только в том случае, когда расстояние между частицами меньше радиуса обрезки потенциала r_c . Сумма в формуле (1) берется по всем N частицам. Все величины измеряются в единицах массы частиц m , тепловой энергии $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана) и радиуса обрезки r_c . Средняя плотность в системе ρ принимается равной трем, что является стандартным значением и позволяет связать параметр a_{ij} (в единицах $k_B T/r_c$) с параметром Флори–Хаггинса χ_{ij} линейным соотношением [25]

$$a_{ij} \approx a_{ii} + 3.27\chi_{ij}, \quad (2)$$

где $a_{ij} = 25$ для всех ДДЧ-частиц одного типа. Более подробная информация может быть найдена в работах [23–25].

Модели микрогелей были сконструированы на основе алмазоподобной решетки [16, 19, 21] по следующему алгоритму: 1) в узлах решетки помещаются тетрафункциональные частицы сшивателя; 2) ближайшие друг к другу частицы сшивателя соединяются между собой полностью вытянутыми полимерными субцепями, состоящими из частиц типа А (или частиц А и В в случае амфифильного микрогеля); длина субцепи M (число составляющих ее частиц) определяет степень сшивки микрогеля, как $1/(2M + 1)$; 3) в центре получившейся структуры помещается сфера заданного радиуса R_M , вне которой все частицы удаляются; 4) для конструирования полого микрогеля в центре также помещается сфера радиуса R_H ($R_H < R_M$); отношение R_H/R_M характеризует размер полости. Общее число частиц типа А и В, N_{tot} в конструируемых моделях во всех случаях составляло около 50000. Далее к определенному числу N_C случайно выбранных сегментов субцепей сорта А в качестве боковых групп были привиты частицы катализатора сорта С; доля модифицируемых сегментов $c_{cat} = N_C/N_{tot} \times 100\%$ характеризует число каталитических групп. Таким образом, для изучения влияния количества каталитических групп были приготовлены три модели с длиной субцепи $M = 5$ (доля сшивателя 9.1%), отличающиеся числом каталитических групп, $c_{cat} = 5, 10$ и 20%. Также были созданы модели с одинаковой долей катализатора $c_{cat} = 5\%$, характеризующиеся различной длиной субцепи ($M = 10$ и 15, доля сшивателя 4.8 и 3.1% соответственно), что позволяет изучить влияние плотности сшивки сетки. Кроме того, для исследования влияния размера полости были сконструированы модели полых микрогелей с размером полости $R_H/R_M = 0.3$ и 0.5 ($c_{cat} = 5\%$, $M = 5$).

Таблица 1. Модели микрогелей, используемые в моделировании

Модель	$c_{cat}, \%$	M	R_H/R_M	$c_B, \%$	$a_{AO}, k_B T/r_c$
1	5	5	0	0	35
2	10	5	0	0	35
3	20	5	0	0	35
4	5	10	0	0	35
5	5	15	0	0	35
6	5	5	0.3	0	35
7	5	5	0.5	0	35
8	5	5	0	25	35
9	5	5	0	50	35
10	5	5	0	75	35
11	5	5	0	0	30
12	5	5	0	0	25

Наконец, рассмотрены несколько моделей амфифильной сетки с различным соотношением числа частиц сорта В N_B , к общему числу частиц N_{tot} : $c_B = N_B/N_{tot} \times 100\% = 25, 50$ и 75% [21]. В реальности такие сетчатые макромолекулы могут быть синтезированы на основе гидрофобных и гидрофильных сомономеров [26]. Субцепи считаются гибкими, вследствие чего были выбраны следующие параметры сил связей: $k_s = 100$ и $r_0 = 0.7$ [27]. Полный набор моделей представлен в табл. 1.

Роль органического растворителя (масла) и воды в моделируемых системах выполняют частицы сорта О и W соответственно (табл. 2). Значение параметра взаимодействия между этими частицами $a_{OW} = 60$ позволяет обеспечить плоскую межфазную границу и пренебрежимо малую долю воды/масла в соответствующей противоположной фазе [19]. Также системы содержали ча-

стицы реагентов (субстратов) сортов S_W и S_O , совместимых с водой и маслом соответственно. Для удобства взаимодействия частиц S_W и S_O с противоположными фазами аналогичны взаимодействиям частиц W и O. В моделях 1–10 (табл. 1) частицы звеньев полимера сорта А растворимы только в водной фазе ($a_{AW} = 25, a_{AO} = 35$). Кроме того, для исследования влияния растворимости микрогеля в органической фазе проводили моделирование систем с меньшим параметром взаимодействия частиц сорта А с частицами масла: $a_{AO} = 30$ и 25 (модели 11 и 12). В реальном эксперименте примером сетчатой макромолекулы, растворимой одновременно и в масляной, и в водной фазе, может служить микрогель на основе поли(N-изопропилакриламида), если в качестве масла выбрать октанол [9]. В случае амфифильной сетки сегменты сорта В растворимы только в масле ($a_{BW} = 35, a_{BO} = 25$) [21]. Наконец, частицы катализатора во всех случаях считались растворимыми только в водной фазе, но при этом совместимыми с обоими сортами реагентов [14]. Полный набор параметров взаимодействия a_{ij} (в том числе для продуктов реакции P_W и P_O , см. ниже) для всех сортов ДДЧ-частиц приведен в табл. 2.

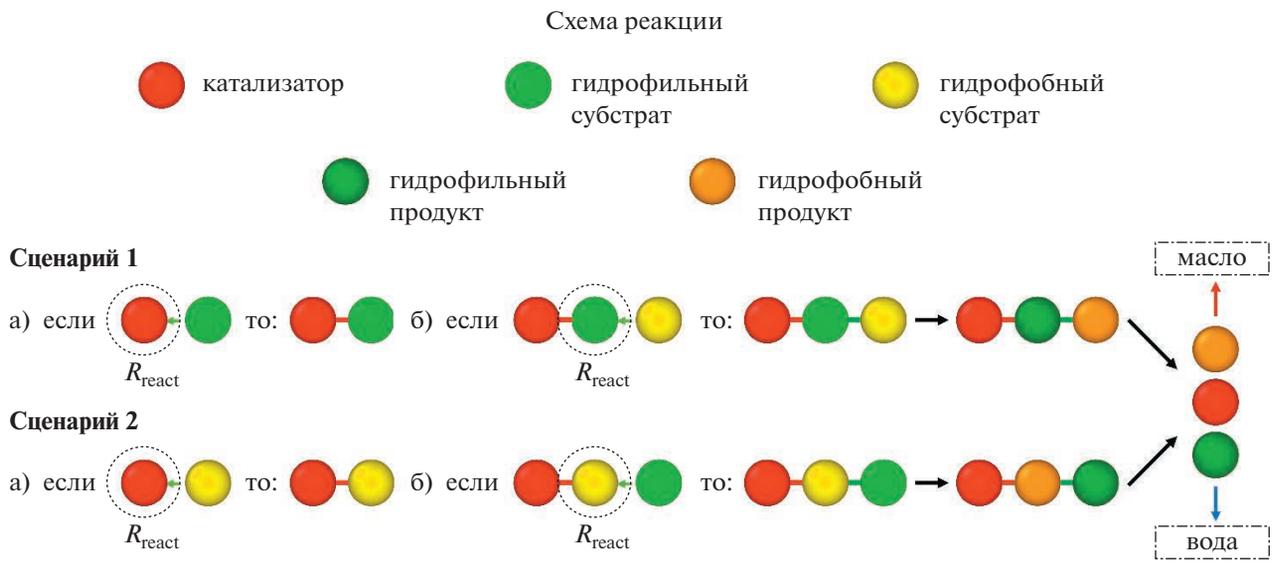
Моделирование систем выполняли в программном пакете LAMMPS с открытым исходным кодом [28] с шагом по времени $\Delta t = 0.02\tau$, где τ – характерная единица времени [25]. Частицы помещали в ячейку моделирования с размерами $L_x = L_y = 80r_c$ и $L_z = 120r_c$. Число частиц, составляющих фазы масла и воды, было одинаковым, а исходная доля реагентов равна 20% от каждой фазы. Одиночные микрогели, адсорбированные на сформированной плоской межфазной границе вода–масло, сначала уравнивали в течение 1×10^6 шагов, а затем на протяжении 1×10^6 шагов собирали данные для анализа равновесного состояния. Далее в течение 5×10^6 шагов (време-

Таблица 2. Параметры взаимодействия a_{ij} ДДЧ-частиц (в единицах $k_B T/r_c$)

i	j								
	A	B	C	W	O	S_W	S_O	P_W	P_O
A	25	35	25	25	25; 30; 35	25	25; 30; 35	25	25; 30; 35
B		25	25	35	25	35	25	35	25
C			25	25	35	25	25	25	35
W				25	60	25	60	25	60
O					25	60	25	60	25
S_W						25	60	25	60
S_O							25	60	25
P_W								25	60
P_O									25

ни, необходимого для достижения более 70% конверсии реагентов в продукты) моделировали

каталитическую реакцию, реализованную по следующей схеме [22]:



1. Когда частица реагента S_w или S_o находится рядом с частицей катализатора на расстоянии меньше, чем R_{react} , то с вероятностью $p = 0.5$ между ними формируется временная связь.

2. Если в течение промежутка времени, равного 100 шагам, частица реагента из противоположной фазы приблизится к частице реагента, связанной с катализатором, на такое же расстояние R_{react} , то между ними также образуется временная связь с той же вероятностью p .

3. Считается, что в этот момент все условия для реакции выполняются, происходит превращение частиц реагентов в частицы гидрофильного и гидрофобного продуктов типов P_w и P_o соответственно, все временные связи разрушаются, частицы продуктов свободно уходят в соответствующие фазы.

Данная схема является упрощенной версией реакции окисления жирорастворимых альдегидов в присутствии селеносодержащего катализатора, входящего в состав сетки микрогеля [14]. Кроме того, подобные системы могут быть реализованы и для других межфазных каталитических реакций при условии синтеза микрогелей, содержащих необходимый для реакции катализатор [29, 30]. В частности, такими реакциями может быть окисление различных органических соединений, проходящее через образование надкислот [31, 32].

Для анализа результатов моделирования применяли следующие методы. Для визуального анализа систем были сделаны мгновенные снимки уравновешенных систем до начала моделирования реакции. Также были вычислены характери-

стики системы, непосредственно влияющие на быстроту протекания реакции: среднее число тройных контактов N_{triple} частиц катализатора и частиц реагентов, а также площадь S_{cont} межфазной границы вода—масло с адсорбированными сегментами микрогеля. Число тройных контактов рассчитывали для уравновешенного состояния системы до начала реакции как число каталитических групп, на расстоянии не больше r_c от которых находятся частицы реагентов двух типов. Затем проводили усреднение по 50 снимкам системы на протяжении 1 млн шагов. Площадь контакта S_{cont} оценивали с помощью программы OVITO [33] как площадь полимерного слоя, контактирующего с масляной фазой (с водной в случае гидрофобного микрогеля с $c_b = 75\%$). С целью визуализации и анализа процесса реакции строили зависимости доли прореагировавших веществ от времени. Численную оценку эффективности протекания реакции проводили с помощью двух параметров: доли Y частиц, прореагировавших к концу моделирования (5 млн шагов), а также периода полупревращения $t_{1/2}$, т.е. времени, необходимого для превращения половины реагентов в продукты. Для определения областей микрогеля, в которых проходила реакция, были построены тепловые карты, демонстрирующие интенсивность I реакции в объеме микрогеля, т.е. количество реакций, происходящее в единичном объеме за один шаг моделирования. Наконец, были построены графики зависимости числа тройных контактов от времени для выяснения влияния диффузионных процессов на скорость реакции.

Таблица 3. Результаты моделирования каталитической реакции

Модель	Параметры модели	N_{triple}	S_{cont}, r_c^2	$t_{1/2} \times 10^{-6}, \Delta t$	$Y, \%$
1	$M = 5, c_{cat} = 5\%, R_H/R_M = 0, c_B = 0\%, a_{AO} = 35$	39.4 ± 0.7	1600	2.25	0.72
2	$c_{cat} = 10\%$	82 ± 1	1800	1.3	0.85
3	$c_{cat} = 20\%$	175 ± 3	2000	0.85	0.93
4	$M = 10$	58.8 ± 0.8	3000	1.2	0.87
5	$M = 15$	88 ± 2	5100	0.875	0.91
6	$R_H/R_M = 0.3$	44 ± 1	1700	1.75	0.79
7	$R_H/R_M = 0.5$	49 ± 1	2100	1.55	0.83
8	$c_B = 25\%$	80 ± 1	2800	1.6	0.82
9	$c_B = 50\%$	185 ± 2	—	1.125	0.9
10	$c_B = 75\%$	141 ± 2	2800	1.225	0.88
11	$a_{AO} = 30$	64 ± 1	2500	1.525	0.83
12	$a_{AO} = 25$	133 ± 1	3000	0.9	0.92

Примечание. Для моделей 2–12 указаны только параметры, отличающиеся от параметров модели 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования каталитической реакции для всех моделей собраны в табл. 3. Для исследования влияния характеристик микрогеля на эффективность каталитической реакции, разберем каждую их характеристик в отдельности.

Влияние количества катализатора

Сначала рассмотрим влияние на скорость реакции концентрации каталитических групп в составе микрогеля c_{cat} . Увеличение количества катализатора, очевидно, должно приводить к ускорению катализа. По этой причине моделирование реакции с различным количеством катализатора полезно в качестве точки отсчета для дальнейшей оценки влияния других факторов. В рамках исследования было проведено моделирование межфазной каталитической реакции с одиночными микрогелями, к 5, 10 и 20% звеньям которых были прикреплены каталитические группы. Изображения исследуемых систем перед началом реакции приведены на рис. 1. Как и ожидалось, сетчатые макромолекулы деформируются при адсорбции на межфазную границу несовместимых жидкостей, экранируя их невыгодные контакты друг с другом. При этом они находятся преимущественно в водной фазе, которая является хорошим растворителем для микрогеля, а масло — плохим растворителем. Конформация микрогелей и их положение на границе практически не меняется с увеличением параметра c_{cat} . Процесс протекания реакции наглядно демонстрирует зависимость доли прореагировавших реагентов от времени, представленную на рис. 2 и демонстрирующую

значительное ускорение реакции с ростом числа каталитических групп. При увеличении доли катализатора с 5 до 20% выход реакции к концу моделирования Y возрастает примерно в 1.3 раза, а период полупревращения $t_{1/2}$, в течение которого расходуется 50% реагентов, уменьшается в 3 раза (табл. 3). Тепловые карты интенсивности реакции (среднее число реакций, приходящихся на один шаг моделирования в единичном объеме) внутри микрогеля показывают, что реакция происходит практически исключительно в полимерном слое, образуемом микрогелем на границе жидкостей, а ее интенсивность растет вместе с долей катализатора (рис. 1). Для исследования механизма увеличения скорости реакции полезно обратиться к среднему числу тройных контактов между частицами катализатора и реагентов N_{triple} до начала реакции: чем оно больше, тем большее количество реагентов смешано в окрестности каталитических центров и тем больше реакций может произойти в единицу времени. С повышением доли катализатора с 5 до 20% число тройных контактов возрастает в 4.5 раза (табл. 3). Можно предположить, что такое нелинейное увеличение числа тройных контактов вызвано как неоднородным распределением каталитических групп адсорбированного микрогеля и реагентов, так и их объемными взаимодействиями. Однако число тройных контактов зависит не только от концентрации катализатора в микрогеле, но и от количества реагентов, смешанных в объеме макромолекулы, которое в свою очередь определяется архитектурой и строением макромолекулы, о чем и пойдет речь далее.

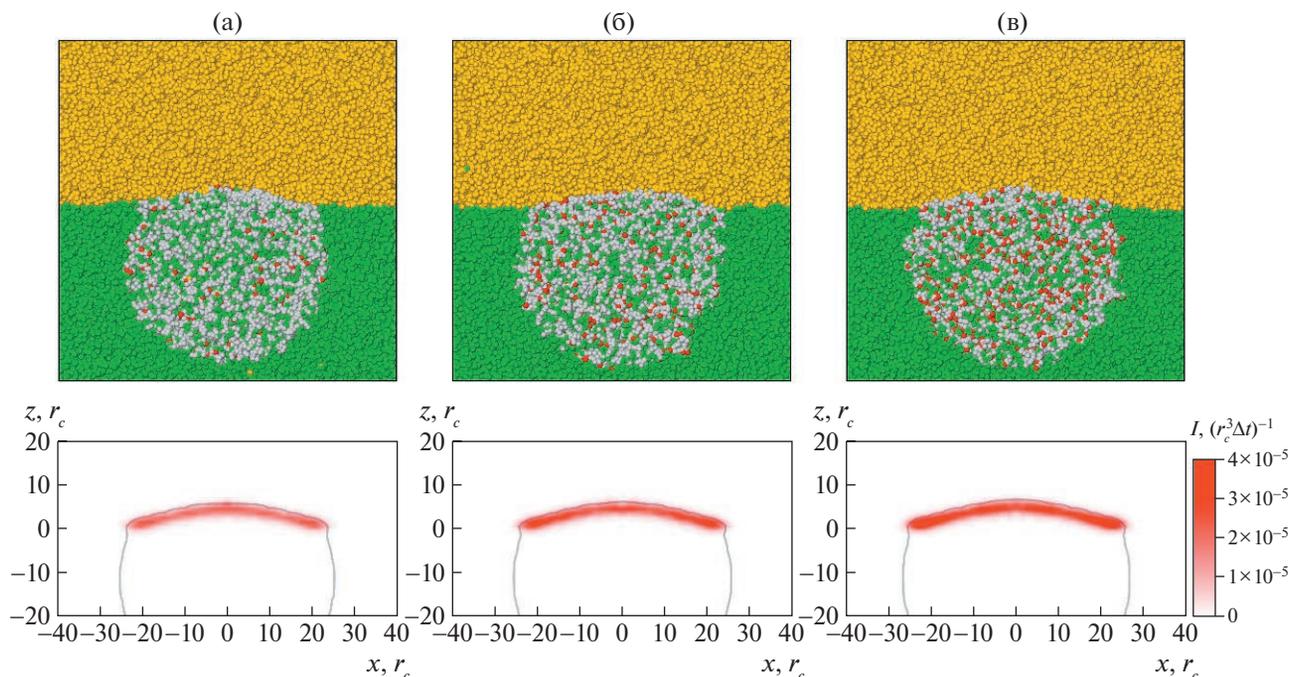


Рис. 1. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для моделей 1–3 с долей катализатора $c_{cat} = 5$ (а), 10 (б) и 20% (в). Здесь и на рис. 3, 5 и 9 серым цветом в нижнем ряду указаны границы микрогеля; частицы микрогеля А в верхнем ряду показаны серым цветом, частицы катализатора С – красным, частицы гидрофильного реагента S_W – зеленым, частицы гидрофобного реагента S_O – желтым. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Влияние степени сшивки

Известно, что уменьшение степени сшивки микрогеля приводит к увеличению площади, занимаемой им на межфазной границе [19]. Этот

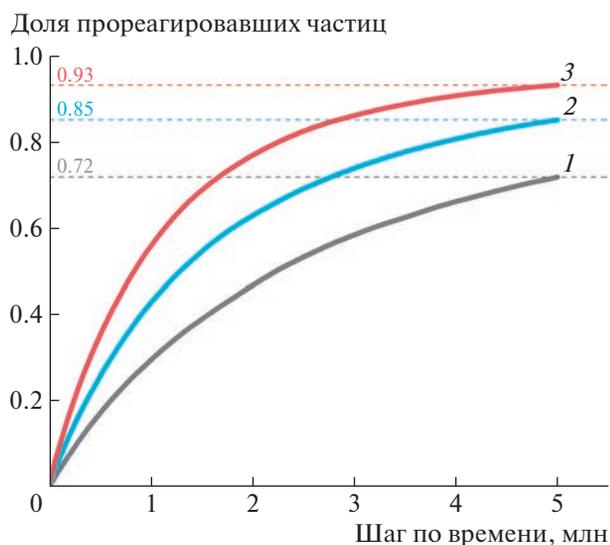


Рис. 2. Зависимость доли прореагировавших частиц реагентов от времени для моделей 1–3 с долей катализатора $c_{cat} = 5$ (1), 10 (2), 20% (3).

эффект демонстрируют снимки систем с различной длиной субцепи микрогеля, представленные на рис. 3. С ростом длины субцепи (уменьшением степени сшивки) макромолекула все больше “растекается” по межфазной границе, и оцененная площадь контакта микрогель–вода–масло (табл. 3) увеличивается в 3 раза. Построенный по результатам моделирования каталитической реакции график зависимости выхода продуктов от времени свидетельствует о значительном повышении скорости протекания реакции (рис. 4). Выход реакции к концу моделирования увеличивается с 0.72 в случае наибольшей рассматриваемой степени сшивки ($M = 5$) до 0.91 для наименьшей ($M = 15$), т.е. в 1.25 раза, а время полупревращения снижается приблизительно в 3 раза (табл. 3). Причиной ускорения в данном случае является именно увеличение площади контакта микрогель–вода–масло в 2 ($M = 10$) и даже в 3 раза ($M = 15$) (табл. 3). Тепловая карта интенсивности реакции (рис. 3) наглядно демонстрирует разрастание области микрогеля, в которой проходит реакция. Увеличение области также приводит к большему смешиванию реагентов в окрестности каталитических центров, что отражается в росте числа тройных контактов в 2 раза (табл. 3). Однако нужно отметить, что при сопоставимом росте эффективности реакции, происходящем при увели-

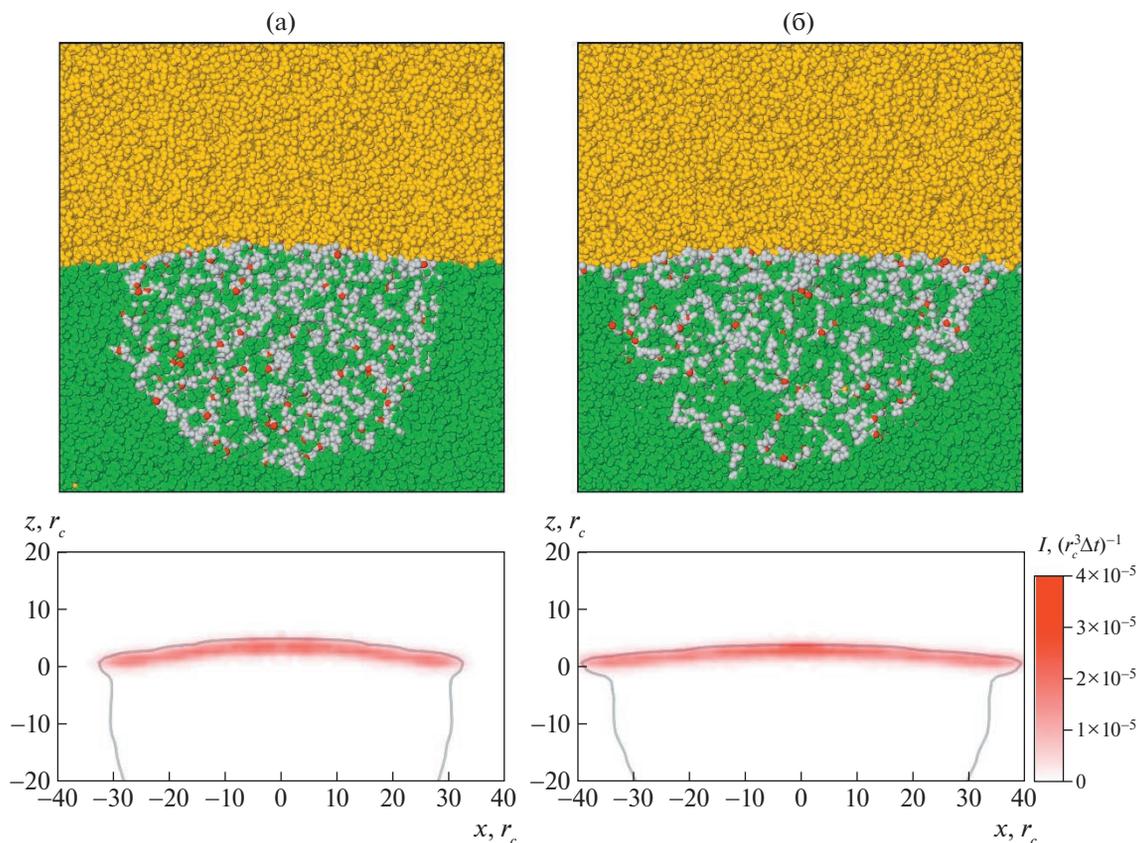


Рис. 3. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для моделей 4 и 5 с длиной субцепи $M = 10$ (а) и 15 (б).

чении числа каталитических групп и при уменьшении плотности сшивки, число тройных контактов для моделей 3 и 5 отличается в 2 раза. Причина, по которой микрогель с высокой концентрацией катализатора не более эффективен, чем слабо сшитый, будет подробно рассмотрена в последнем разделе настоящей статьи.

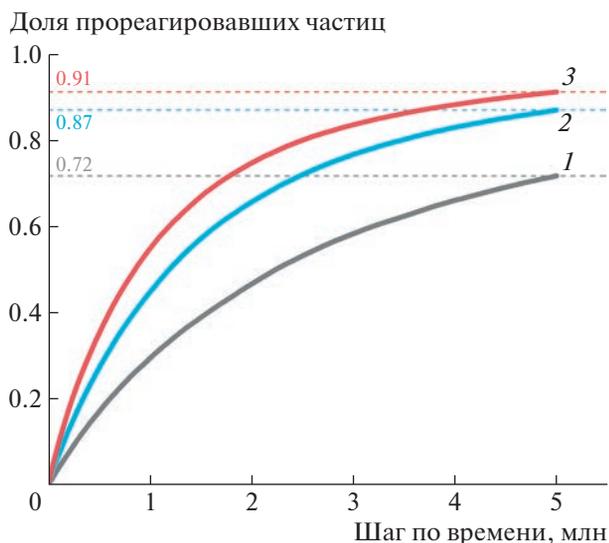
Влияние полости и ее размера

Другой важной особенностью архитектуры микрогелей может быть наличие полости [34]. Подобно слабо сшитым макромолекулам, полые микрогели занимают большую площадь на межфазной границе по сравнению с регулярными аналогами [35]. Рисунок 5 демонстрирует изменение положения и формы микрогеля на границе жидкостей при появлении в его структуре полости и увеличении ее размера. Сетчатая макромолекула находится большей частью в водной фазе, а полость заполнена водой и водорастворимым реагентом. Действительно, площадь границы контакта S_{cont} увеличивается на 30% в случае наибольшего исследованного размера полости (табл. 3). Полученная в результате моделирова-

ния реакции зависимость доли прореагировавших частиц от времени (рис. 6) позволяет сделать вывод о большей скорости реакции в случае, когда носителем катализатора выступает макромолекула полой архитектуры. В рассматриваемом диапазоне размеров полости можно наблюдать увеличение выхода реакции примерно на 15% по сравнению с микрогелем регулярной архитектуры и уменьшение времени полупревращения в 1.5 раза (табл. 3). Тепловая карта интенсивности реакции также показывает, что область, в которой происходит реакция, увеличивается с размером полости (рис. 5б). Таким образом, в случае микрогелей с полой архитектурой эффективность реакции также растет за счет увеличения площади контакта микрогель–вода–масло и вызываемого им повышения смешиваемости реагентов в объеме микрогеля, численно выражающемся в росте числа тройных контактов в 1.2 раза (табл. 3).

Влияние доли гидрофобных сомономеров

Перейдем к рассмотрению влияния доли гидрофобных групп в составе микрогелей на скорость межфазной каталитической реакции. Из-



вестно, что микрогели, содержащие одновременно гидрофобные и гидрофильные мономеры, способны эффективно смешивать внутри своего

объема несовместимые жидкости [21]. Повышение эффективности смешения может приводить к ускорению исследуемого нами типа реакций. На рис. 7, демонстрирующем положение на межфазной границе микрогелей с различной долей гидрофобных сомономеров, можно отчетливо наблюдать смешение реагентов внутри объема микрогеля в случае, когда половина звеньев макромолекулы гидрофобны (рис. 7б). При меньшей доле гидрофобных частиц ($c_B = 25\%$) макромолекула смещена в водную фазу (рис. 7а), а при большей ($c_B = 75\%$) – в органическую (рис. 7в). Моделирование реакции позволяет сделать вывод о том, что добавление гидрофобных групп в состав микрогеля действительно увеличивает эффективность реакции – выход продуктов растет с 0.72 для макромолекулы, не содержащей гидрофобных групп, до 0.9 для модели, в которой 50% полимерных звеньев гидрофобные (рис. 8). При этом период полупревращения падает в 2 раза (табл. 3). Тепловая карта интенсивности реакции показывает, что область, в которой проходит реакция, больше не ограничена полимерным слоем (рис. 7б). Реакция теперь осуществляется во всем объеме микрогеля за счет эффективного смешения реагентов. Однако наибольшая интенсив-

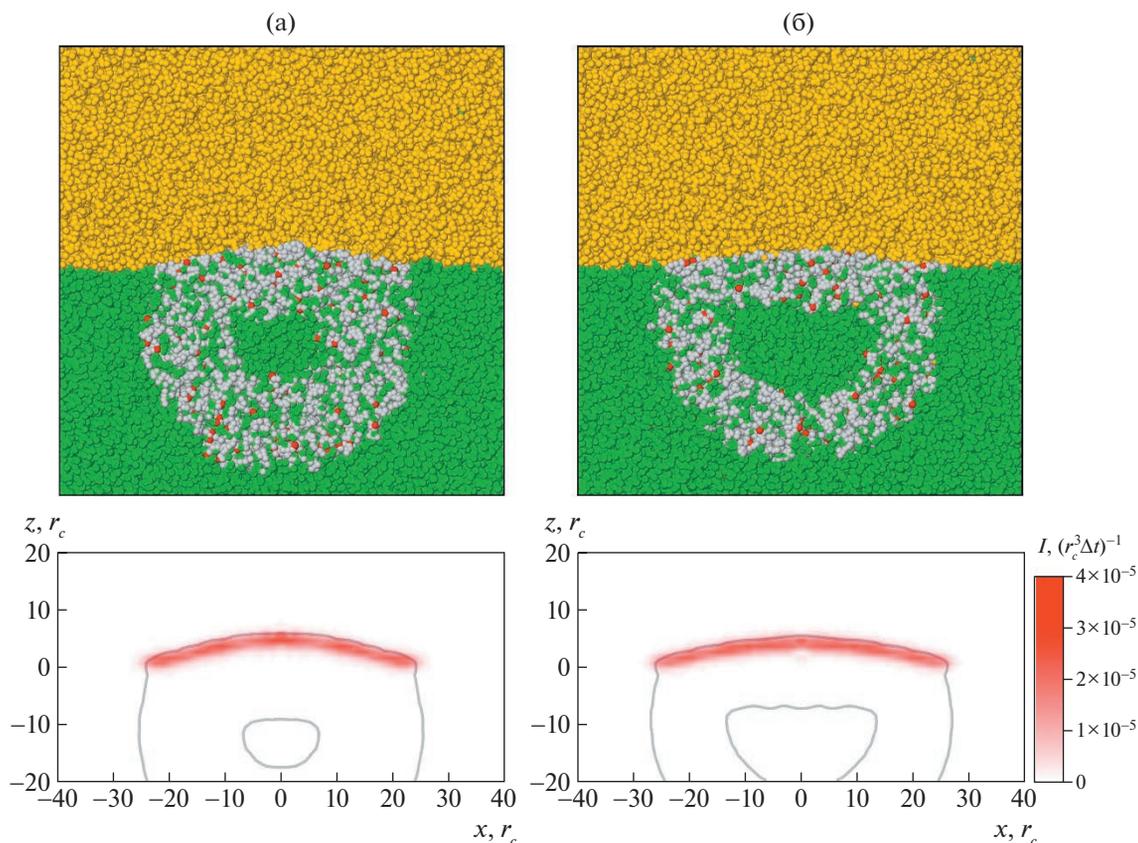


Рис. 5. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для моделей полой архитектуры 6, 7 с размером полости $R_H/R_M = 0.3$ (а) и 0.5 (б).

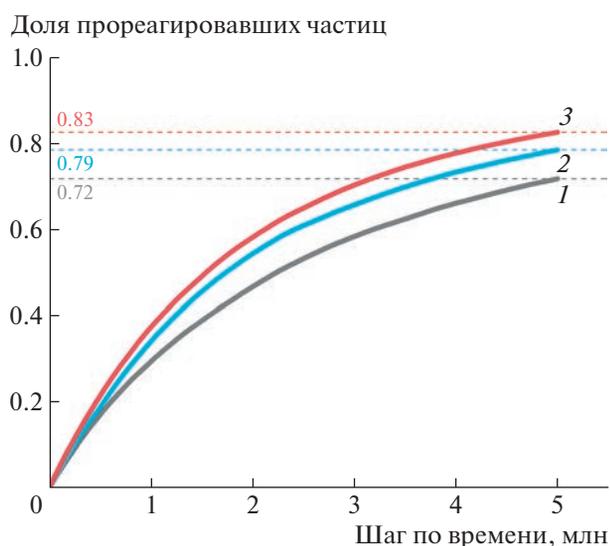


Рис. 6. Зависимость доли прореагировавших частиц реагентов от времени для моделей 1, 6, 7 с размером полости субцепи $R_H/R_M = 0$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3).

ность реакции наблюдается ближе к периферии микрогеля в области тройного контакта микрогеля с межфазной границей, так как данная область наиболее доступна для реагентов и ее быстрее по-

кидают продукты реакции. Дальнейшее увеличение доли гидрофобных звеньев до 75% ведет к падению выхода реакции до 0.88.

Действительно, количество смешанных реагентов в объеме макромолекулы растет – число тройных контактов в случае микрогелей, содержащих 25, 50 и 75% гидрофобных звеньев, увеличивается в 2, 4.5 и 3.5 раза соответственно. Однако вновь нужно отметить, что хотя число контактов растет сильнее, чем в случае слабо сшитых микрогелей, наибольшее наблюдаемое повышение выхода продукта практически одинаково, а при одинаковом росте числа тройных контактов амфифильный микрогель имеет меньшую эффективность, чем слабо сшитый (табл. 3).

Влияние совместимости с маслом

Еще одним параметром, влияние которого на скорость реакции было изучено, является совместимость микрогеля с масляной фазой. Повышение совместимости полимерных звеньев с одной из фаз также ведет к увеличению площади, занимаемой сетчатой макромолекулой на границе [19]. Поскольку явление может представлять интерес с точки зрения повышения эффективности каталитической реакции, было проведено моделирование реакции с уменьшенным параметром

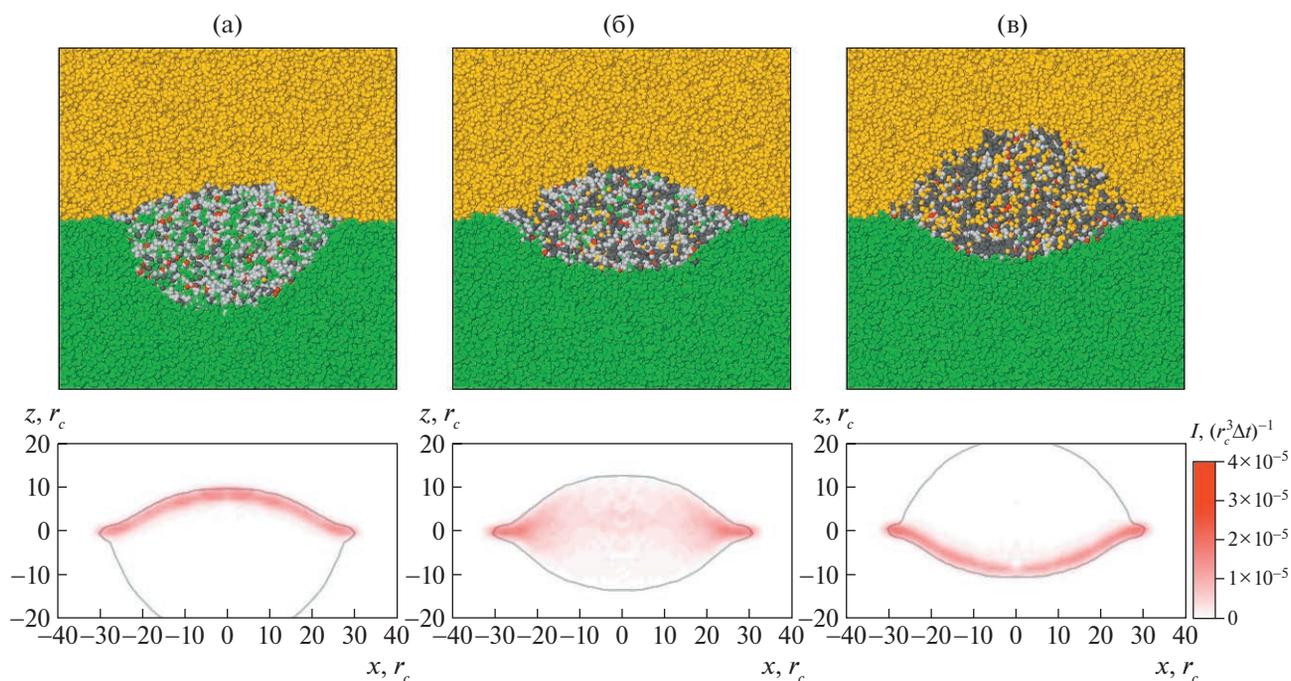


Рис. 7. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для амфифильных моделей 8–10 с долей гидрофобных сомономеров $c_B = 25$ (а), 50 (б), 75% (в). Серым цветом в нижнем ряду указаны границы микрогеля. Гидрофильные частицы микрогеля А в верхнем ряду показаны серым цветом, гидрофобные частицы В – темно-серым, катализатор С – красным, частицы гидрофильного реагента S_W – зеленым, частицы гидрофобного реагента S_O – желтым.

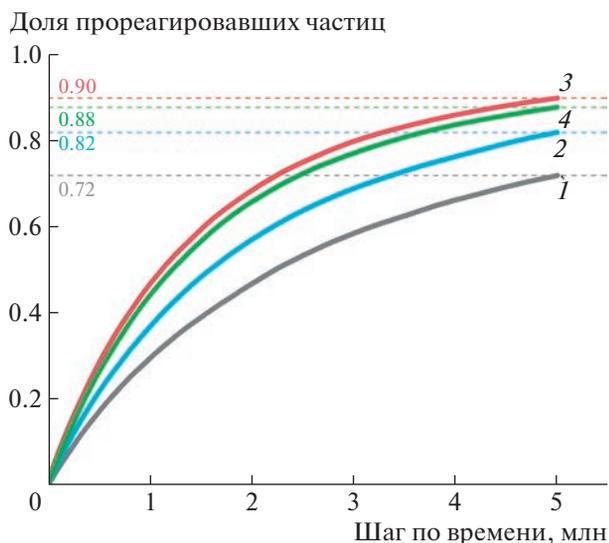


Рис. 8. Зависимость доли прореагировавших частиц реагентов от времени для моделей 1, 8–10 с долей гидрофобных сомономеров $s_B = 0$ (1), 25 (2), 50 (3) и 75% (4).

взаимодействия между частицами типа А и органической фазой ($a_{AO} = 30$ и 25). Снимки систем (рис. 9) демонстрируют все большее растекание микрогеля по межфазной границе с уменьшением параметра a_{AO} , а данные табл. 3 – увеличение площади контакта полимер–вода–масло в 1.5–2 раза. Как показывает моделирование реакции, такое понижение a_{AO} ведет к повышению эффективности реакции (рис. 10). Выход реакции растет практически в 1.3 раза, а период полупревращения уменьшается в 2.5 раза, когда микрогель одинаково хорошо растворим в обеих фазах, по сравнению с олеофобной базовой моделью 1 (табл. 3). Более того, даже в случае, когда совместимость с маслом не полная, выход возрастает на 15%. При этом смешения реагентов в глубине объема сетки, которого можно было бы ожидать, не происходит, и, как показывают тепловые карты на рис. 9, реакция проходит в поверхностном полимерном слое, размер которого увеличивается с ростом совместимости. Данный эффект, по-видимому, связан с гидрофильностью катализатора, кото-

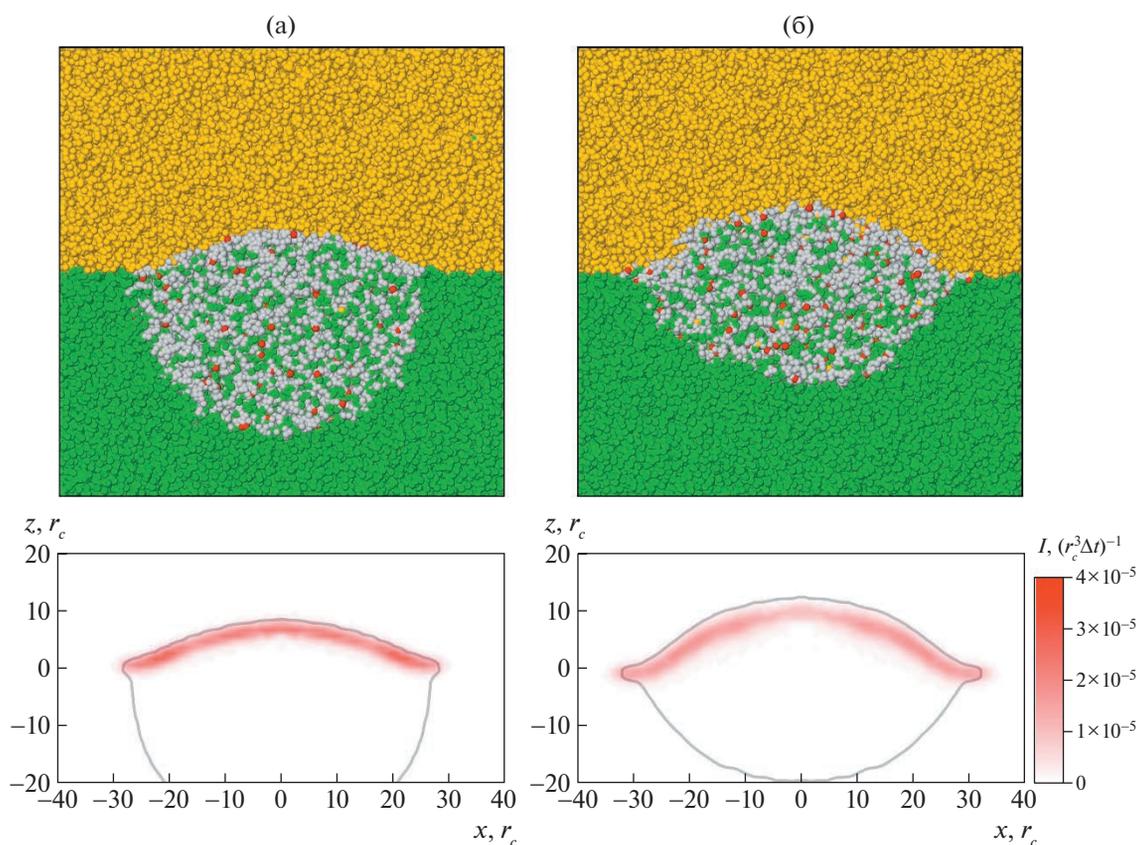


Рис. 9. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для моделей 11 и 12 с взаимодействием микрогель–масло $a_{AO} = 30$ (а) и 25 (б). Серым цветом в нижнем ряду указаны границы микрогеля. Частицы микрогеля А в верхнем ряду показаны серым цветом, частицы катализатора С – красным, частицы гидрофильного реагента S_W – зеленым, частицы гидрофобного реагента S_O – желтым.

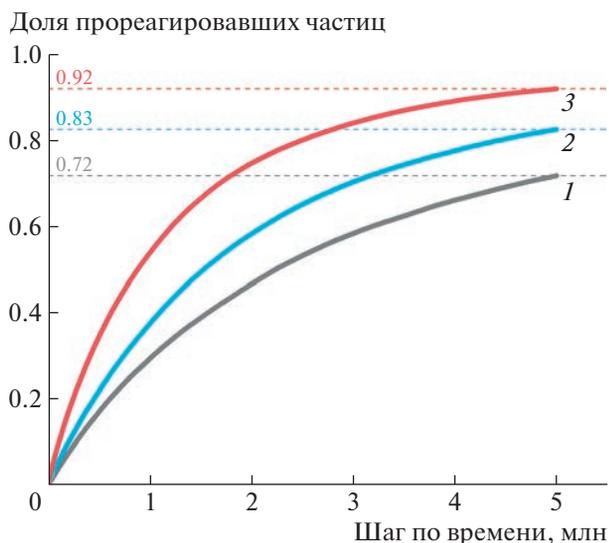


Рис. 10. Зависимость доли прореагировавших частиц реагентов от времени для моделей 1, 11 и 12 с взаимодействием микрогель–масло: $a_{AO} = 35$ (1), 30 (2) и 25 (3).

рый способствует преимущественному заполнению микрогеля водой даже при одинаковой совместимости воды и масла с мономерными звеньями микрогеля. Видно, что улучшение растворимости микрогеля в масле сопровождается увеличением числа тройных контактов в 4 раза, что свидетельствует об увеличении количества реагентов, смешанных в окрестности каталитических центров. Однако, как и в случае амфифильных микрогелей, повышение эффективности реакции при снижении параметра a_{AO} не превышает рост, наблюдаемый в случае слабо сшитых сеток (модель 5).

Сравнение эффектов характеристик микрогеля

Как было отмечено выше, число тройных контактов реагентов и катализатора слабо сшитого микрогеля практически в два раза меньше, чем в случае сеток с высоким содержанием катализатора, а также амфифильных и растворимых в органической фазе микрогелей. В то же время эффективность реакции в случае слабо сшитого микрогеля сравнима или превышает таковую у перечисленных моделей. Какова же возможная причина данного явления?

Для ответа на этот вопрос было вычислено число тройных контактов N_{triple} в течение первых 500 тыс шагов реакции и построен график, демонстрирующий изменение N_{triple} во времени для наиболее эффективных моделей 3, 5, 9, 12 (рис. 11). График показывает быстрое снижение N_{triple} в ходе реакции и сближение всех кривых: для всех моделей значение N_{triple} по истечении 500 тыс шагов

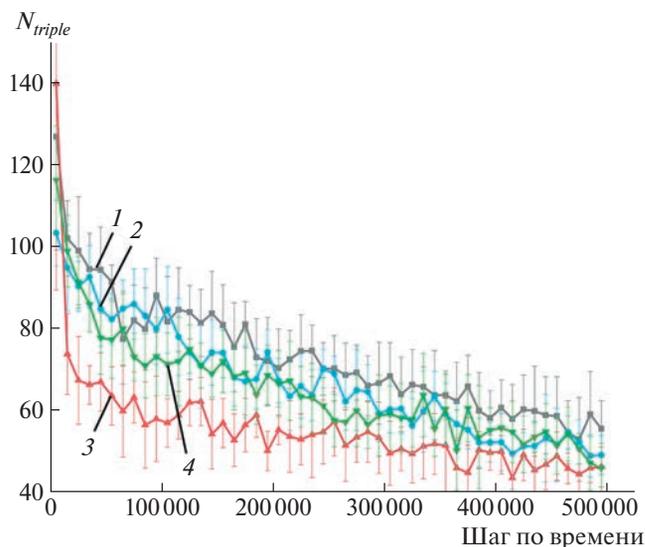


Рис. 11. Число тройных контактов каталитических групп и двух типов реагентов в зависимости от времени для модели 3 с высокой долей катализатора $c_{cat} = 20\%$ (1), модели 5 с большой длиной субцепи $M = 15$ (2), амфифильной модели 9 с долей гидрофобных частиц $c_B = 50\%$ (3) и модели 12 с симметричным взаимодействием полимера с фазами $a_{AO} = a_{AW} = 25$ (4).

находится в пределах 50–60 контактов. Причина такого поведения систем состоит в высокой доле полимера, ограничивающей диффузию. Высокая степень смешения приводит к быстрому расходованию доступных реагентов реакции, замещение которых происходит недостаточно быстро из-за небольшой скорости диффузии новых реагентов к каталитическим центрам, а также диффузии продуктов реакции от них. Это приводит к снижению концентрации реагентов внутри микрогеля и быстрому уменьшению числа тройных контактов катализатора и реагентов в ходе реакции. Другими словами, свежий реагент не успевает достаточно быстро занять место израсходованного. Кроме того, в случае амфифильных микрогелей реакция происходит глубоко внутри объема макромолекулы, который отделен от водной и органической фазы экранирующим слоем [21]. В свою очередь слабо сшитый микрогель за счет большей пористости меньше препятствует диффузии реагентов. Таким образом, кроме смешиваемости и концентрации катализатора, влияние которых на реакцию может быть предсказано с помощью вычисления числа тройных контактов катализатора и реагентов до начала реакции, важную роль играет диффузия и интенсивность замены реагентов продуктами в окружении каталитических центров. Нужно отметить, что в нашем компьютерном эксперименте реакция является диффузионно-контролируемой вследствие выбранного нами набора параметров. Однако в ре-

альных системах это условие может не выполняться. Вопрос влияния характера реакции на эффективность катализа будет рассмотрен в будущем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерного моделирования исследована реакция межфазного катализа в присутствии микрогелей различной структуры. Подробно изучено влияние доли катализатора, плотности сшивки, наличия и размера полости, присутствия гидрофобных сомономеров, а также растворимости в масляной фазе на эффективность каталитической реакции. Показано, что уменьшение степени сшивки микрогеля существенно ускоряет протекание реакции благодаря увеличению площади, занимаемой на границе, и, как следствие, увеличению области, в которой может проходить реакция. Установлено, что амфифильность и повышение растворимости гидрофильного микрогеля в органической фазе также увеличивают эффективность реакции. Результаты исследования демонстрируют высокий практический потенциал коллоидных сетей в реализации межфазных каталитических процессов и обеспечивают основу для создания более эффективных межфазных каталитических систем.

Моделирование было проведено на суперкомпьютере “Ломоносов-2” [36].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-30013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karg M., Pich A., Hellweg T., Hoare T., Lyon L.A., Craschowsky J.J., Suzuki D., Gumerov R.A., Schneider S., Potemkin I.I., Richtering W. // *Langmuir*. 2019. V. 35. № 19. P. 6231.
2. Anakhov M.V., Gumerov R.A., Potemkin I.I. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 5. P. 555.
3. Richtering W. // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 50. P. 17218.
4. Li Z., Ngai T. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 4. P. 1399.
5. Wechsler M.E., Stephenson R.E., Murphy A.C., Oldenkamp H.F., Singh A., Peppas N.A. // *Biomed. Microdevices*. 2019. V. 21. № 2. P. 31.
6. Dirksen M., Dargel C., Meier L., Brändel T., Hellweg T. // *Colloid Polym. Sci.* 2020. V. 298. № 6. P. 505.
7. Van Tran V., Park D., Lee Y.C. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. № 25. P. 24569.
8. Naseem K., Hussain Farooqi Z., Zia Ur Rehman M., Atiq Ur Rehman M., Ghufuran M. // *Rev. Chem. Eng.* 2019. V. 35. № 2. P. 285.
9. Kozhunova E.Y., Komarova G.A., Anakhov M.V., Gumerov R.A., Potemkin I.I. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 51. P. 57244.
10. Wiese S., Spiess A.C., Richtering W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 2. P. 576.
11. Ajmal M., Demirci S., Siddiq M., Aktas N., Sahiner N. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 2. P. 1485.
12. Shah L.A., Haleem A., Sayed M., Siddiq M. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. V. 4. № 3. P. 3492.
13. Borrmann R., Palchik V., Pich A., Rueping M. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. № 9. P. 7991.
14. Tan K.H., Xu W., Stefka S., Demco D.E., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Petrovskii V.S., Potemkin I.I., Pich A. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. V. 58. № 29. P. 9791.
15. Kleinschmidt D., Fernandes M.S., Mork M., Meyer A.A., Krischel J., Anakhov M.V., Gumerov R.A., Potemkin I.I., Rueping M., Pich A. // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 559. P. 76.
16. Kleinschmidt D., Nothdurft K., Anakhov M.V., Meyer A.A., Mork M., Gumerov R.A., Potemkin I.I., Richtering W., Pich A. // *Mater. Adv.* 2020. V. 1. № 8. P. 2983.
17. Sabadasch V., Dirksen M., Fandrich P., Cremer J., Biere N., Anselmetti D., Hellweg T. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 43. P. 49181.
18. Dubey N.C., Gaur D., Tripathi B.P. // *J. Polym. Sci.* 2023.
19. Gumerov R.A., Rummyantsev A.M., Rudov A.A., Pich A., Richtering W., Möller M., Potemkin I.I. // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. № 5. P. 612.
20. Bochenek S., Camerin F., Zaccarelli E., Maestro A., Schmidt M.M., Richtering W., Scotti A. // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 3744.
21. Gumerov R.A., Filippov S.A., Richtering W., Pich A., Potemkin I.I. // *Soft Matter*. 2019. V. 15. № 19. P. 3978.
22. Gumerov R.A., Anakhov M.V., Potemkin I.I. // *Dokl. Chem.* 2023. accepted.
23. Hoogerbrugge P.J., Koelman J.M.V.A. // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. № 3. P. 155.
24. Español P., Warren P. // *Europhys. Lett.* 1995. V. 30. № 4. P. 191.
25. Groot R.D., Warren P.B. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 11. P. 4423.
26. Biglione C., Neumann-Tran T.M.P., Kanwal S., Klinger D. // *J. Polym. Sci.* 2021. V. 59. № 22. P. 2665.
27. Goicochea A.G., Romero-Bastida M., López-Rendón R. // *Mol. Phys.* 2007. V. 105. № 17–18. P. 2375.
28. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in 't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. // *Comput. Phys. Commun.* 2022. V. 271. P. 108171.
29. Wang H. // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 3. P. 244.
30. Kaneko S., Kumatabara Y., Shirakawa S. // *Org. Biomol. Chem.* 2016. V. 14. № 24. P. 5367.
31. Vianello C., Piccolo D., Lorenzetti A., Salzano E., Maschio G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 34. P. 11517.
32. Schmidt F., Cokoja M. // *Green Chem.* 2021. V. 23. № 2. P. 708.
33. Stukowski A. // *JOM*. 2014. V. 66. № 3. P. 399.
34. Nayak S., Gan D., Serpe M.J., Lyon L.A. // *Small*. 2005. V. 1. № 4. P. 416.
35. Geisel K., Rudov A.A., Potemkin I.I., Richtering W. // *Langmuir*. 2015. V. 31. № 48. P. 13145.
36. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A., Sobolev S.I., Sidorov I.Y., Stefanov K.S., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A. // *Supercomput. Front. Innov.* 2019. V. 6. № 2. P. 4.