Реферат

по биологии

на тему:

«Химические реакции в микрогетерогенных системах»

2009

Капли микроэмульсии как микрореакторы для химических реакций

Микроэмульсии, будучи микрогетерогенными смесями масла, воды и поверхностно-активных веществ, являются прекрасными растворителями как для неполярных органических соединений, так и для неорганических солей. Способность микроэмульсий солюбилизировать широкий спектр веществ в однофазной композиции нашла применение для многих технологических целей. Микроэмульсии являются непревзойденными системами для очистки твердых поверхностей, обычно загрязненных сложными смесями гидрофильных и гидрофобных компонентов.

Недавно стало понятно, что микроэмульсии являются перспективными системами для использования их в качестве реакционных сред для разнообразных химических реакций. В препаративной органической химии микроэмульсии можно использовать для преодоления проблем растворимости реагентов, а также для увеличения скорости реакции, что обсуждается далее. Микроэмульсии представляют интерес и для неорганической химии. Установлено, что микроэмульсии типа «вода в масле» удобны для приготовления тонких дисперсий металлов и неорганических солей.

Можно привести другой пример использования микроэмульсий для получения частиц — это приготовление монодисперсных латексов с очень небольшим размером частиц. При полимеризации в микроэмульсиях «вода в масле» получены ультратонкие дисперсии полимеров с очень большой молекулярной массой. В биоорганическом синтезе микроэмульсии «вода в масле» можно использовать как для реакций конденсации, так и для реакций гидролиза. Большинство публикаций посвящено реакциям гидрофобных субстратов, катализируемым липазой. Фермент локализуется в микрорезервуарах воды, а реакция протекает на межфазной поверхности масло-вода.

Перечисленные выше четыре типа реакций в микроэмульсиях свидетельствуют о появлении новых перспективных технологий. Во всех случаях микроэмульсии в качестве реакционных сред обладают несомненным преимуществом по сравнению с традиционными системами, поскольку имеют большую внутреннюю межфазную поверхность. Ниже подробнее рассмотрены указанные четыре типа реакций.

В литературе, посвященной реакциям в микрогетерогенных средах, часто не делается четкого различия между микроэмульсиями и мицеллярными системами. Композиции с большим соотношением вода/масло иногда относят к мицеллярным системам, а с большим соотношением масло/вода — к обращенным мицеллярным системам. Термин «микроэмульсия» используется для систем, содержащих значительные количества обоих компонентов. Все системы, содержащие масло, воду и ПАВ, называются микроэмульсиями, независимо от относительного содержания компонентов. Термин «мицеллярные системы» применяется лишь к системам, состоящим только из воды и ПАВ.

Поверхностно-активные вещества в реакциях мицеллярного катализа

Каталитический эффект в органических реакциях, вызываемый мицеллами, достаточно подробно исследован на примере щелочного каталитического гидролиза липофильных сложных эфиров. Такой тип ускорения реакций называют мицеллярным катализом. Аналогичные эффекты в микроэмульсиях можно назвать микроэмульсионным катализом.

Увеличение скорости реакции, обусловленное микроструктурой реакционной среды, может быть весьма значительным. Влияние мицеллообразования на скорость реакции связано, прежде всего, с разделением реагентов. Выход реагентов на межфазную поверхность мицелла-раствор или, напротив, уход с этой поверхности оказывает каталитическое или ингибирующее влияние на скорость реакции в зависимости от типа реакции и природы мицеллы. Для описания этих явлений чаще всего используется псевдофазная кинетическая модель, в которой предполагается, что мицеллы образуют отдельную, отличную от воды фазу. Распределение реагентов между мицеллярной псевдофазой и водой влияет на скорость реакции, которая является суммой скоростей реакции в каждой фазе. Описаны многочисленные примеры сильного увеличения скорости реакций между положительно заряженными поверхностно-активными компонентами и отрицательно заряженными водорастворимыми компонентами или наоборот. Подробно изучен мицеллярный катализ щелочного гидролиза длинноцепочечных эфиров бетаина. Эта реакция описана ниже.

Эфиры бетаина, которые включают остатки нормальных спиртов, содержащих в гидрофобной цепи от 10 до 14 атомов углерода, представляют значительный интерес, поскольку являются бактерицидами с регулируемым периодом полураспада. В этих соединениях катионный заряд, расположенный вблизи эфирной связи, сообщает частичный положительный заряд карбонильному атому углерода. Повышенная электрофильность этой группы делает такой эфир чрезвычайно чувствительным к щелочному гидролизу и устойчивым к кислот ному гидролизу. Реакция щелочного гидролиза показана на рис. 1.

На рис. 2 представлены зависимости констант скорости гидролиза серии сложных эфиров бетаина, остатки алифатических спиртов в которых содержат от 3 до 14 атомов углерода, от концентрации эфира. Гидролиз пропилового эфира не зависит от концентрации, а поверхностно-активные эфиры обнаруживают существенную зависимость от концентрации, что указывает на механизм мицеллярного катализа. Участки сильного возрастания констант скорости реакции определяются мицеллообразованием. При этом эфирные связи бетаинов и гидроксид-ионы концентрируются в небольшой псевдофазе, образующейся вокруг мицелл. Нисходящие ветви зависимостей связаны с вытеснением гидроксид-ионов в результате возрастания концентрации бромид-ионов, играющих роль противоионов.

Изучать влияние электролитов на мицеллярный катализ важно с практической точки зрения. На рис. 3 показано влияние добавок обычных солей на скорость гидролиза тетрадецилового эфира. Видно, что соли резко снижают скорость гидролиза. В присутствии бромида натрия константа скорости становится ниже, чем у пропилового эфира, не обладающего поверхностной активностью. Этот эффект объясняется в рамках псевдофазной модели, в которой распределение ионов между водной и мицеллярными фазами подчиняется механизму ионного обмена. Небольшие с высокой плотностью заряда гидроксид-ионы хуже конкурируют за мицеллярную фазу, чем более крупные ионы с меньшей плотностью заряда. Эти поляризующиеся ионы сильно взаимодействуют с поверхностью мицеллы. Как видно из рисунка, бромид-ионы очень эффективно вытесняют гидроксид-ионы из мицеллярной фазы. Таким образом, в присутствии бромида натрия локальная концентрация гидроксид-ионов вблизи сложноэфирной связи понижается, что приводит к замедлению гидролиза.

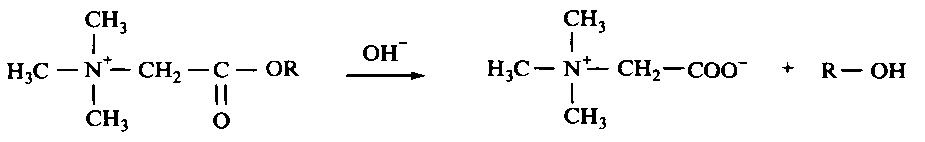


Рис. 1. Схема щелочного гидролиза эфиров бетаина

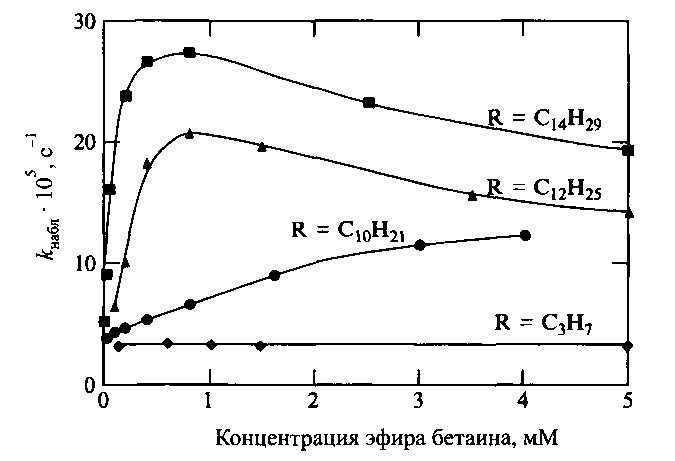


Рис. 2. Зависимость констант скорости гидролиза £Набл от концентрации сложных эфиров бетаина с четырьмя различными спиртами. R — алкильная группа алкилбетаинатов, показанных на рис. 1

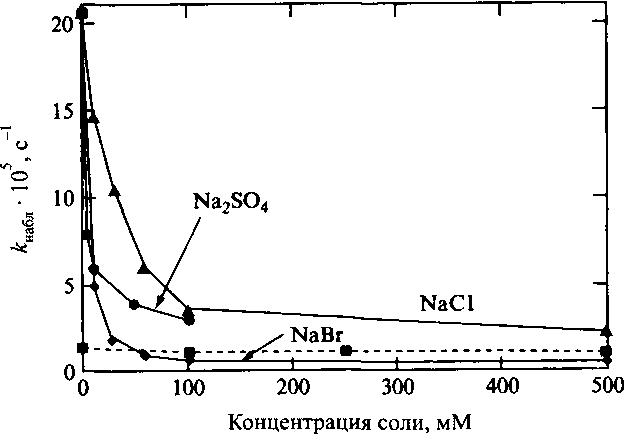


Рис. 3. Влияние типа и концентрации неорганических солей на константу скорости гидролиза тетрадецилбетаината; штриховая линия — зависимость константы скорости гидролиза пропилбета-ината от концентрации электролита

Каталитические мицеллярные эффекты также исчезают в присутствии противоположно заряженных гидрофобных поверхностно-активных веществ. Как видно из рис. 5, кислоты с гидрофобными радикалами средней длины ингибируют гидролиз, скорость которого становится равной скорости гидролиза пропилбетаината. Тетрадекановая кислота почти полностью останавливает гидролиз при концентрации ниже 5 мМ. Этот эффект объясняется образованием смешанных мицелл тетрадецилбетаината и тетрадеканоата. Выше некоторой концентрации тетрадеканоата заряд мицелл становится отрицательным, что приводит к отталкиванию между гидроксид-ионами и мицеллярной поверхностью.

Микроэмульсии как растворители для органического синтеза

Использование микроэмульсий в органическом синтезе оказалось чрезвычайно полезным, поскольку они способны солюбилизировать полярные и неполярные компоненты, а также пространственно разделять или концентрировать реагенты. Дальнейшее обсуждение использования микроэмульсий можно разделить на три направления: а) решение проблемы несовместимости реагентов, б) реакции, где достигается специфический каталитический эффект, в) регулирование ре-гиоселективности реакций.

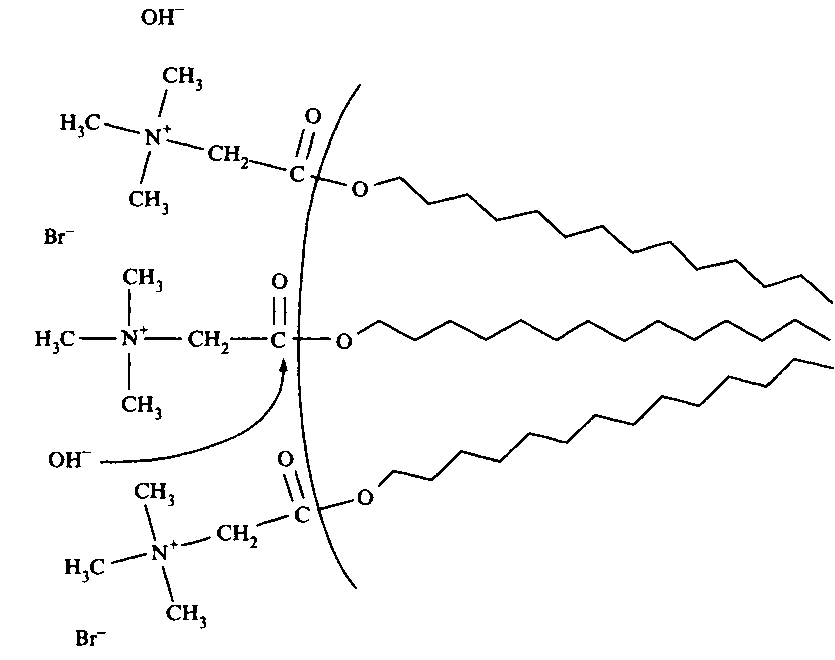


Рис. 4. Мицеллярный катализ обусловлен высокими концентрациями реагентов на поверхности мицеллы. Гидроксид-ионы могут вытесняться не участвующими в реакции ионами, например бромид-ионами, тогда каталитический эффект исчезает

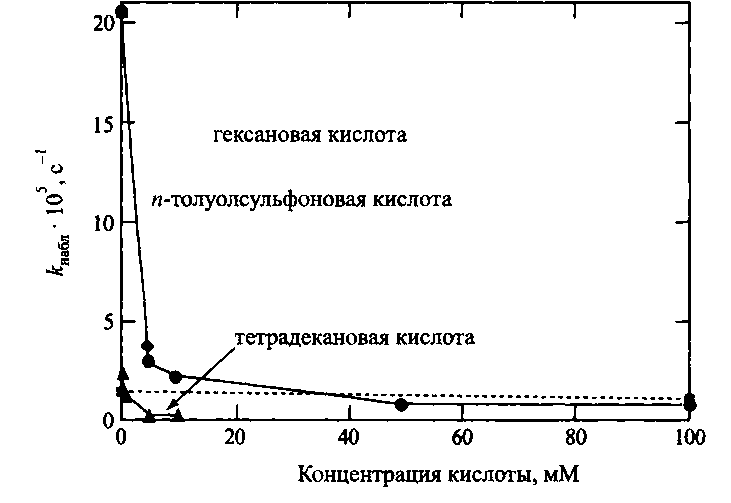


Рис. 5. Влияние гидрофобных поверхностно-активных кислот на константу скорости гидролиза тетрадецилбетаината; пунктирная линия — гидролиз пропилбетаината

Решение проблемы несовместимости реагентов

В органическом синтезе одной из распространенных практических проблем является достижение эффективного контакта между неполярными органическими компонентами и неорганическими солями. Существует множество примеров важных реакций, в которых исследователи сталкиваются с этой проблемой: щелочной гидролиз сложных эфиров, окислительное расщепление олефинов перманганатом и периодатом, присоединение групп HSCb- к альдегидам и концевым алкеновым связям, получение алкилсульфонатов при взаимодействии алкилхлоридов с сульфитами или при присоединении гидросульфит-иона к б-олефиноксидам. Этот список можно продолжить. Для всех приведенных примеров характерна общая проблема совместимости реагентов, особенно если органический компонент представлен большими неполярными молекулами.

Сейчас уже разработаны различные пути решения проблемы плохого межфазного контакта, затрудняющего проведение реакций органического синтеза. Один из них — использование растворителя или смеси растворителей, способных растворять как органическое соединение, так и неорганические соли. Для этой цели иногда пригодны полярные апротонные растворители, но большинство из них не подходят для крупномасштабных производств либо из-за токсичности, либо из-за трудности их удаления вакуумной перегонкой.

Альтернативный путь заключается в проведении реакций в системах с двумя несмешивающимися растворителями. При этом площадь межфазного контакта можно увеличивать путем перемешивания. При проведении реакций в двухфазных системах полезно использовать реагенты, обладающие свойствами межфазных переносчиков. Такими свойствами обладают четвертичные аммониевые соединения и краун-эфиры. Последние оказались также весьма эффективны для решения проблемы контакта разнородных фаз, однако их использование ограничено высокой стоимостью. Полиоксиэтиленовые соединения с открытыми цепями часто обнаруживают эффекты, аналогичные описанным для краун-эфи-ров, и могут представлять практический интерес как альтернативные реагенты, обеспечивающие межфазный перенос.

Микроэмульсии одинаково хорошо растворяют гидрофобные органические вещества и неорганические соли. Эти макроскопически гомогенные системы в микроскопическом масштабе представляют собой дисперсии и могут рассматриваться как промежуточные системы между однофазными растворами и истинно двухфазными системами. В связи с этим микроэмульсии являются альтернативой двухфазных систем с межфазными переносчиками. Сказанное можно показать на примере микроэмульсий, использующихся для детоксикации горчичного газа.

Горчичный газ — широко известный представитель химического оружия. Несмотря на то, что в лабораторных условиях он подвержен быстрой гидролитической дезактивации, когда скорости измеряются при низких концентрациях субстрата, на практике его дезактивация происходит не столь легко. Из-за очень низкой растворимости в воде горчичный газ в течение многих месяцев остается на поверхности воды. Добавление каустической соды не приводит к заметному увеличению скорости его гидролитического распада. Микроэмульсии были исследованы в качестве сред для гидролиза и окисления «полугорчичного» газа — вещества, моделирующего горчичный газ. Оказалось, что окисление гипохлоритом протекает чрезвычайно быстро как в микроэмульсиях «масло в воде», так и «вода в масле». В микроэмульсиях, основанных на ПАВ любого типа, полное окисление «полугорчичного газа» до сульфоксида происходило не более чем за 15 с. Эта реакция протекает за 20 мин в двухфазных системах в присутствии межфазных переносчиков.

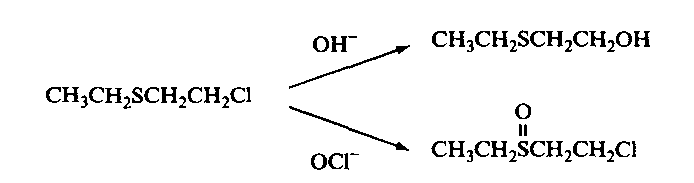
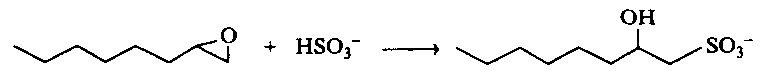


Рис. 6. Превращение 2-хлорэтилсульфида: в 2-гидроксиэтил-сульфид в щелочной среде и в 2-хлорэтилсульфоксид под действием гипохлорита натрия

Микроэмульсии как реакционные среды можно использовать в качестве альтернативы катализа с фазовым переносом. При этом наилучших результатов добиваются при комбинации обоих подходов. Скорость реакции



резко повышается, если ее проводить в микроэмульсии с добавлением катализатора фазового переноса

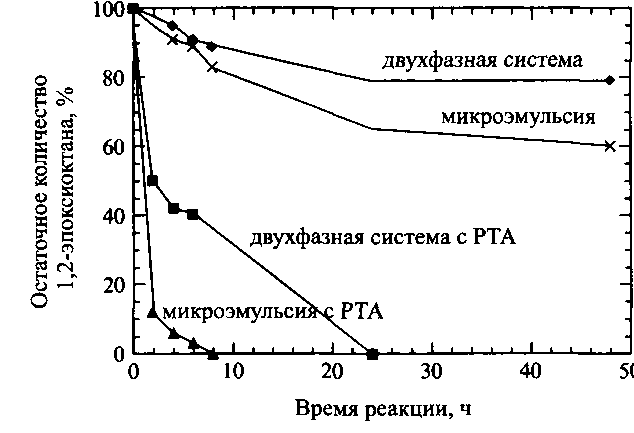


Рис. 7. Скорость реакции раскрытия цикла липофильного эпоксида под действием гидросульфита. Реакция проведена в двухфазной системе и в микроэмульсиях без добавок и в присутствии межфазного переносчика

Для проведения реакций органического синтеза совсем не обязательно использовать однофазные микроэмульсии. Установлено, что для большинства реакций подходят системы Винзора I или Винзора III. В таких системах скорость переноса реагентов между микроэмульсионной фазой, в которой протекает реакция, и избытком масла или воды намного превышает скорость реакции. Это важно с практической точки зрения, поскольку облегчает составление микроэмульсионных композиций. Составление композиций для получения микроэмульсий типа Винзора I или Винзора III намного проще, чем для получения однофазной микроэмульсии с участием всех компонентов реакционной смеси.

Специфическое увеличение скорости реакции

Соответствующим подбором ПАВ можно добиться такого же увеличения скорости, как при мицеллярном катализе. Этот эффект называют микроэмульсионным катализом.

Влияние выбора ПАВ на выход реакции покажем на примере реакции между децил бромид ом и сульфитом натрия, в результате которой образуется поверхностно-активное вещество децилсульфонат:



Реакцию проводили в микроэмульсиях, образующихся при смешивании де-цилбромида, растворенного в декане, и водного раствора Na2SOs при использовании неионных ПАВ или их смесей с небольшими количествами ионного ПАВ.

Реакция протекает чрезвычайно медленно при смешении реагентов, растворенных в масляной и водной фазах в отсутствие ПАВ, весьма медленно в жидкокристаллической фазе и быстро в обеих микроэмульсионных системах. Из рис. 8 видно, что небольшие добавки к неионному ПАВ ионного ПАВ, сообщающего отрицательный заряд поверхности микроэмульсионных капелек, приводит к замедлению реакции. Этот результат вполне ожидаем, поскольку электростатические силы двойного электрического слоя затрудняют подход сульфит-иона к межфазной области.

Может показаться удивительным, что добавка одного катионного ПАВ уменьшает скорость реакции, в то время как введение другого катионного ПАВ приводит к заметному увеличению скорости реакции. Именно эти результаты позволяют понять, что решающее влияние на скорость реакции оказывает природа противоиона. Большой поляризующийся бромид-ион так сильно взаимодействует с адсорбционным слоем, что полностью исключает подход анионного реагента к межфазной области. Взаимодействие межфазного слоя ПАВ микроэмульсионных капель с ацетат-ионом гораздо слабее и не затрудняет диффузию сульфит-иона к межфазной области, где протекает реакция. Влияние электролита на кинетику реакции аналогично влиянию электролита на щелочной гидролиз поверхностно-активных сложных эфиров бетаина.

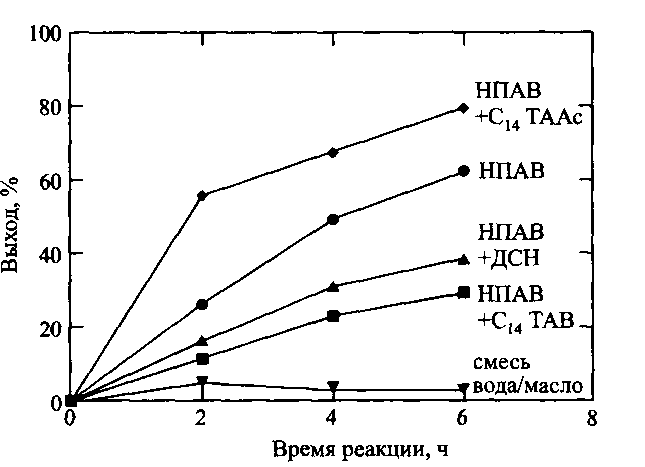


Рис. 8. Влияние добавок ионных ПАВ на скорость образования децилсульфоната из децилбромида и сульфита натрия в микроэмульсиях на основе НПАВ

Влияние на региоселективность

Наличие межфазной поверхности масло-вода в микроэмульсиях индуцирует ориентацию реагентов в ней, что в свою очередь оказывает влияние на региоселективность органических реакций. В реакциях с бифункциональными компонентами, локализованными на границе раздела фаз, функциональные группы, ориентированные в сторону воды, вступают в реакцию с водорастворимыми реагентами, а ориентированные в сторону масляной фазы — с маслораст-воримыми. Региоселективность — важный аспект органического синтеза, а использование межфазных границ масло-вода в качестве темплата для реакции является альтернативой другим подходам, используемым для осуществления региоселектиных реакций.

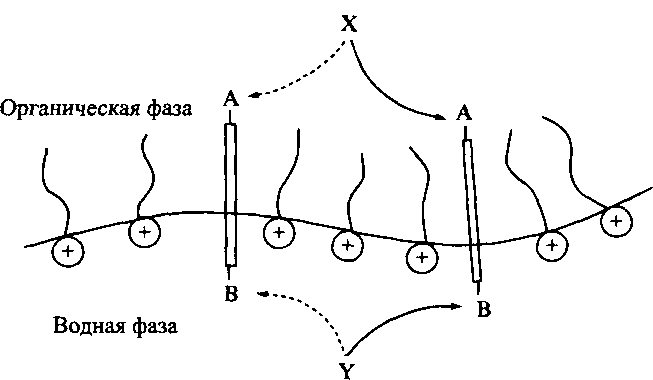


Рис. 9. Ориентация реагентов на межфазной границе микроэмульсии может индуцировать региоселективность. Водорастворимый реагент Y атакует молекулы соединения с двумя реакционноспо-собными группами со стороны водной фазы, в то время как маслорастворимый реагент X атакует реакционноспособные группы со стороны масляной фазы

Микроэмульсии как среды для ферментативных реакций

Потенциальные преимущества использования ферментов в средах с низким содержанием воды сводятся к следующему.

1) Повышенная растворимость неполярных реагентов.

2) Возможность сдвигать термодинамические равновесия в сторону конденсации.

3) Улучшение термостабильности ферментов, что позволяет проводить реакции при повышенных температурах.

На самом деле использование ферментов в средах с низким содержанием воды не столь уж противоречит природе. Многие ферменты, включая липазы, эстеразы, дегидрогеназы и оксидоредуктазы, часто функционируют в клетках в гидрофобном окружении. А использование ферментов в микроэмульсиях вообще нельзя считать искусственным подходом. В биологических системах многие ферменты работают на межфазных поверхностях между гидрофобными и гидрофильными доменами. Такие поверхности часто стабилизированы полярными липидами и другими природными дифильными веществами.

Ферментативный катализ в микроэмульсиях неоднократно использовался для проведения различных реакций, например для синтеза сложных эфиров, пептидов, ацеталей Сахаров, переэтерификации, реакций гидролиза а также для трансформации стероидов. В этих реакциях в качестве ферментов использованы липазы, фосфолипазы, щелочная фосфатаза, пирофосфатаза, трипсин, лизоцим, б-химотрипсин, пептидазы, глюкозидазы и оксидазы.

Наиболее широко используемый в микроэмульсиях класс ферментов — это липазы различного происхождения, от микробиальных до животных. Ниже рассматриваются некоторые примеры реакций, катализируемых липазами, включающие синтез сложных эфиров и переэтерификацию. Сначала остановимся на некоторых общих аспектах ферментативного катализа в микроэмульсиях.

Активность ферментов в микроэмульсиях «вода в масле»

Роль воды, связанной с ферментами, в биокатализе до сих пор до конца не выяснена. Влияние воды на катализ определяется природой фермента. Например, некоторые липазы обладают высокой активностью и стабильностью в органических растворителях, содержащих следовые количества воды, в то время как другие липазы обнаруживают оптимальную активность лишь при достаточно большом соотношении вода/органический растворитель. Для большинства ферментов установлена колоколообразная зависимость активности от соотношения в реакционной смеси воды и поверхностно-активных веществ. Это молярное соотношение обычно обозначают как Wo. Типичный пример такой зависимости приведен на рис. 10.

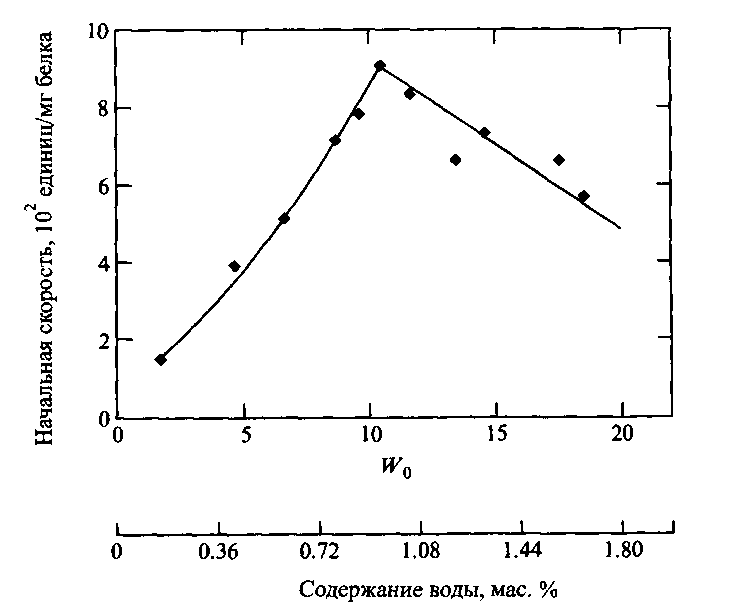


Рис. 10. Зависимость начальной скорости липолиза в микроэмульсиях «вода в масле» от соотношения воды и ПАВ

Как правило, максимальная активность наблюдается при значении Wo, при котором размер капельки оказывается немного больше включенного в нее фермента. В таких системах фермент обладает повышенной активностью по сравнению с активностью в водном растворе.

Аномальную активность фермента пытались объяснять конформационными изменениями солюбилизированного фермента, что не согласуется с результатами недавно проведенных спектроскопических исследований. Солюбилизация фермента в обращенных мицеллах обычно не приводит к существенным конформационным изменениям, что подтверждено методами флуоресцентной и фосфоресцентной спектроскопии. Проблема достаточно сложная, поскольку, например, по данным метода кругового дихроизма межфазная поверхность оказывает различное влияние на конформацию ферментов, даже относящихся к одному и тому же классу.

Выбор растворителя

Органический растворитель, используемый для микроэмульсионной композиции, должен быть неполярным. По-видимому, гидрофобность растворителя является ключевым фактором, определяющим активность фермента. Установлена хорошая корреляция между гидрофобностью органического растворителя, выраженной через IgP, и активностью фермента. Как правило, стабильность фермента и его активность оказываются плохими в относительно гидрофильных растворителях, для которых IgP < 2; умеренную активность и стабильность ферменты проявляют в растворителях, если значения IgP лежат в интервале от 2 до 4; ферменты остаются стабильными и проявляют высокую активность в гидрофобных растворителях при IgP > 4. Замена одного растворителя на другой, слабо отличающийся по свойствам, например циклогексана на нонан, может привести к резкому увеличению стабильности фермента. Рациональное объяснение этой классификации растворителей заключается в том, что в случае очень гидрофобного растворителя достигается эффективное разделение доменов воды и масла. Такие растворители не влияют на слой воды вокруг фермента, способствуя сохранению его активности. Это ограничивает круг пригодных органических растворителей алифатическими углеводородами с семью или более атомами углерода. В то же время для практических задач низшие углеводороды более предпочтительны, поскольку по завершении реакции они легко удаляются из системы испарением. Как компромисс в большинстве случаев в качестве масляной фазы для ферментативных реакций в микроэмульсиях используют гептан, октан и нонан.

Структура капель микроэмульсий, содержащих белки

Большинство ферментативных реакций в микроэмульсиях проведено в системах типа «вода в масле», в которых фермент заключен в доменах воды. Систему можно представить следующей картиной: капельки воды диспергированы в масле, причем некоторые капельки содержат молекулу фермента, а другие остаются пустыми. В одной капле может находиться только одна молекула фермента, которая полностью окружена водой. Некоторые результаты свидетельствуют о том, что капельки микроэмульсии с включенным ферментом крупнее пустых.

Эта модель «водной оболочки» предполагает, что молекула фермента находится внутри капельки воды, и поэтому она пригодна только для описания гидрофильных белков, не имеющих протяженных гидрофобных участков. Однако многие ферметы, прежде всего липазы, поверхностно-активны и взаимодействуют с межфазными границами масло-вода, выходя из объема капельки воды. Например, для липаз гидрофобная поверхность необходима для раскрытия активного центра. Таким образом, слой воды между активным центром фермента и протяженным углеводородным доменом, по-видимому, отсутствует.

Синтез сложных эфиров, катализируемый липазами

Синтез сложных эфиров монофункциональных спиртов, катализируемый липазами, с хорошими выходами протекает в микроэмульсиях. Липазы различной природы обладают разной специфичностью по отношению к длине алкильной цепи кислоты и к типу спирта. Такая селективность определяется локализацией молекулы фермента на межфазной поверхности масло-вода. Следовательно, за селективность ответственны не только специфичность белка в водном растворе, но и его гидрофильно-липофильный характер. Это объясняет различия в регио-селективности биоорганических и органических реакций, протекающих в гомогенных и микрогетерогенных средах. Этерификация жирных кислот простыми сахарами в микроэмульсиях «вода в масле» протекает с очень низкими выходами, по-видимому, из-за плохого контакта между фазами. Однако моноэфиры Сахаров с высокими выходами можно получать при этерификации под действием липаз в средах, не содержащих воды.

При широкомасштабном использовании биокатализа для производства гидрофобных сложных эфиров возникает ряд практических проблем. Удаление ПАВ из продукта реакции представляет значительные трудности, поскольку обычные методы очистки становятся ненадежными из-за эмульгирования и пенообразования, вызываемых поверхностно-активными веществами.

Интересным развитием применения микроэмульсий для синтеза оказалось использование в качестве реакционной среды гелей, основанных на микроэмульсиях. Их получают смешиванием обычных микроэмульсий типа «вода в масле» с водными растворами желатина при температурах выше температуры гелеобразования последнего. Затем смесь охлаждают в колонке и получают жесткий гель.

Спектроскопическими методами было установлено, что микроэмульсионная структура сохраняется в геле и его можно рассматривать как иммобилизованную микроэмульсию, содержащую фермент. Такой гель устойчив по отношению к углеводородным растворителям. При введении в верхнюю часть колонки с таким гелем углеводородного раствора кислоты и спирта, образующийся соответствующий сложный эфир можно выделить элюированием. Этот элегантный способ устраняет проблемы, связанные с выделением продукта и ПАВ из реакционной смеси.

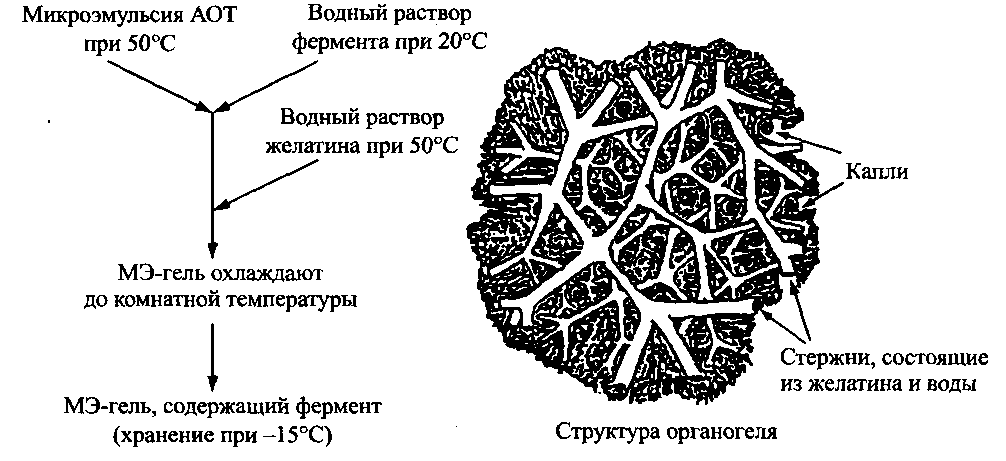


Рис. 11. Получение содержащего фермент геля на основе микроэмульсии

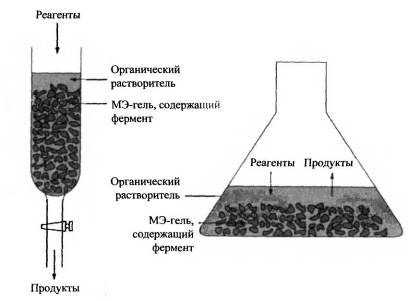


Рис. 12. Гель, содержащий фермент, получают из микроэмульсии. Его можно использовать в колонках или просто в химической посуде

Такие гели, содержащие липазу, препаративно использовались для регио- и стереоселективного синтеза разных сложных эфиров в мягких условиях.

Реакции переэтерификации, катализируемые липазами

Процесс переэтерификации, катализируемый липазами, состоит в замещении одной ацильной группы в триглицериде на другую ацильную группу. Эту реакцию можно провести в микроэмульсиях с низким содержанием воды. Основное внимание исследователи уделяли производству необходимых органических веществ при переработке дешевого сырья, например пальмового масла, в смесь тригицери-дов, соответствующих по составу природному маслу какао. Реакция требует частичного замещения пальмитоильных групп на стеароильные в положении 1 при сохранении ацильных групп в положении 2. При проведении реакции в микроэмульсиях, содержащих липазу, достигалась высокая степень конверсии.

При исследовании возможности внедрения г-линоленовой кислоты в насышенные триглицериды тристеарин был переэтерифицирован ГЛК с использованием в качестве катализатора липазы. Реакции проводили при перемешивании при четырех различных составах, все они отвечают углеводородному углу тройной фазовой диаграммы, т. е. микроэмульсиям типа «вода в масле». Как видно из рис. 13, три образца соответствуют изотропной микроэмульси онной фазе L2, а четвертый образец — двухфазной системе. Реакция проводилась при перемешивании. Реакция в эмульсионной системе протекала не до конца в отличие от реакций в микроэмульсионных системах. Эта серия опытов наглядно показывает, насколько эффективнее проявляют себя системы с очень большой площадью раздела масло-вода по сравнению с эмульсиями.

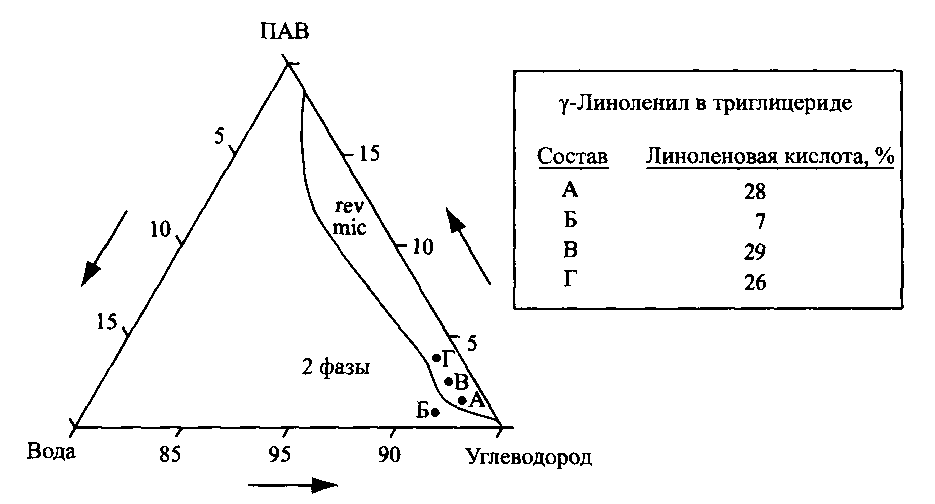


Рис. 13. Переэтерификация тристеарина г-линоленовой кислотой в реакционных средах, слегка различающихся по составу. Приведены данные, показывающие, сколько процентов линоленовой кислоты внедряется в триглицерид после проведения реакции в течение 24 ч

Применение микроэмульсий для получения наноразмерных латексов

Полимеризация в обычных эмульсиях позволяет получать латексы с размером частиц от 0.1 до 0.5 мкм. По сравнению со свободнорадикальной полимеризацией, протекающей в гомогенной среде, при эмульсионной полимеризации с большими скоростями образуется полимер с высокой молекулярной массой, так как рост свободных радикалов происходит относительно изолированно. Низкая вязкость дисперсионной среды обеспечивает возможность надежно контролировать перенос тепла. Такие латексы находят широкое применение во многих областях промышленности: при производстве красок, клеев, адгезивов, в бумажной промышленности для покрытия бумаги, при производстве основы для ковров и т. д.

При проведении полимеризации в микроэмульсиях можно получить термодинамически устойчивые нанолатексы. Нанолатексы представляют особый интерес в тех случаях, когда важны малый размер частиц и высокая устойчивость дисперсий.

Принципиально осуществить полимеризацию можно в микроэмульсиях всех типов: «вода в масле», «масло в воде», биконтинуальных, а также в системах

Винзора I, II или III. С практической точки зрения наибольший интерес представляет полимеризация в микроэмульсиях типа «вода в масле» и с биконтинуальной структурой. Некоторые примеры обсуждаются ниже.

Полимеризация в микроэмульсиях типа «вода в масле»

Чаще других в качестве мономера используется акриламид, а в качестве ПАВ — биссульфосукцинат натрия. В качестве масла обычно используют алифатические или ароматические углеводороды — октан, декан или толуол. Смесь АОТ-углеводород может солюбилизировать большие количества воды без применения ко-ПАВ.

Введение AM в тройную систему толуол-вода-АОТ приводит к увеличению области устойчивости микроэмульсии L2. Акриламид аккумулируется на межфазной поверхности масло-вода и действует как сораствори-тель, повышая солюбилизационную способность системы. Образующиеся капельки воды имеют диаметр порядка 5-10 нм.

При полимеризации в микроэмульсиях «вода в масле» происходит непрерывный рост капель. Диаметр образующихся частиц латекса зависит от исходного состава системы, но обычно варьируется в пределах 25-50 нм. По-видимому, зародившиеся частицы растут путем переноса мономера из других капелек за счет диффузии через дисперсионную среду или за счет коалесценции капелек. Оба механизма возможны для микроэмульсий с неполярной дисперсионной средой, в которых капли стабилизированы за счет стерической стабилизации.

Важной особенностью микроэмульсионной полимеризации, независимо от структуры микроэмульсий, является тот факт, что после завершения реакции каждая капелька содержит очень небольшое число индивидуальных молекул полимера с очень большой молекулярной массой. Число молекул полимера обычно не превышает 2-5. В случае полимеризации AM в микроэмульсиях на основе AOT с использованием подходящего инициатора каждая конечная частица латекса состоит из одной макромолекулы с очень большой молекулярной массой. Методом электронной микроскопии было установлено, что частицы быстро растут вплоть до достижения определенного размера. Далее диаметр частиц остается постоянным, в то время как число частиц постоянно нарастает в течение реакции. В системе происходит зарожение в новых частицах в течение всего процесса полимеризации. Это принципиально отличает микроэмульсионную полимеризацию от обычной эмульсионной, при которой за первой стадией нуклеации частиц происходит рост частиц при постоянном их числе. Эта разница схематически проиллюстрирована на рис. 15.

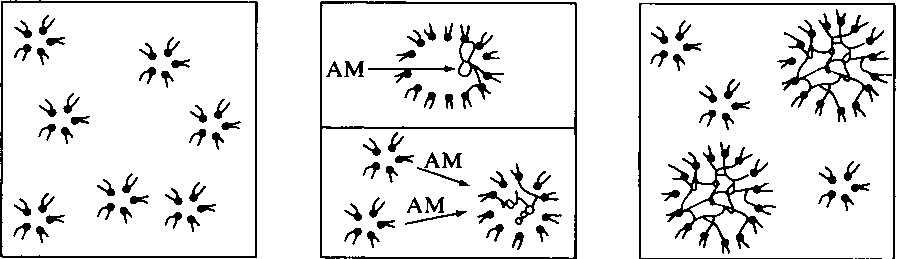


Рис. 14. Полимеризация акриламида в микроэмульсиях типа «вода в масле». Полимеризация происходит в некоторых мицеллах, которые растут за счет внедрения в них новых молекул мономера. Поступление мономера в мицеллы осуществляется либо благодаря диффузии через дисперсионную среду, либо вместе с мицеллами, которые коалесцируют с мицеллой, содержащей зародыш полимерной цепи

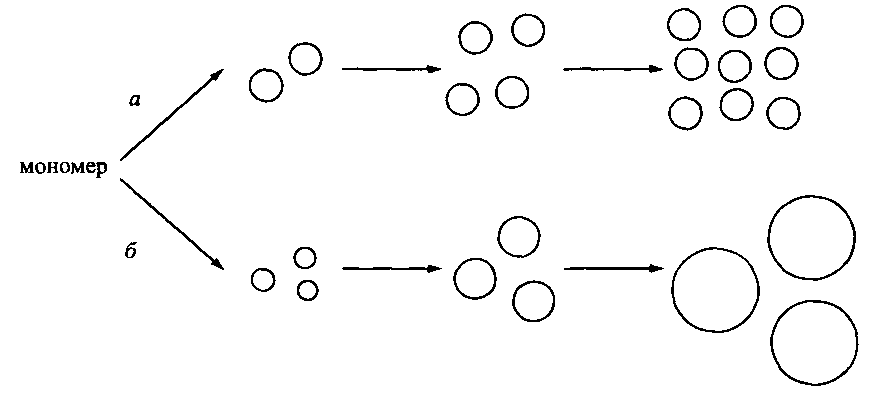


Рис. 15. Схема, иллюстрирующая рост полимерных частиц при микроэмульсионной полимеризации и эмульсионной латексной полимеризации

На начальной стадии микроэмульсионной полимеризации возникает огром-ное число мицелл, солюбилизировавших мономер. По окончании реакции число микрочастиц латекса сокращается примерно на три порядка. Следовательно, только небольшая доля молекул ПАВ используется для стабилизации латекса и после завершения реакции остается избыток поверхностно-активного вещества, образующего небольшие мицеллы диаметром 2-4 нм, которые сосуществуют с частицами латекса диаметром 25-50 нм.

Интересно, что очень большие молекулы полимера, например полиакриламид с молекулярной массой 4 · IO6, включается в капельки воды радиусом 15 нм. Радиус инерции такой макромолекулы, растворенной в воде, равен 125 нм. Это указывает на то, что молекула претерпевает конформационный коллапс, а вода, находящаяся в ядре частицы, действует скорее как пластификатор, а не растворитель полимера.

Полимеризация в биконтинуальных микроэмульсиях

Биконтинуальные микромульсии, основанные на неионных ПАВ, солюбилизи-руют большие количества акриламида. Сразу после начала полимеризации прозрачная система мутнеет, и ее вязкость увеличивается. Возрастание вязкости обусловлено образованием в доменах воды очень больших макромолекул. Ближе к концу реакции система снова становится маловязкой и прозрачной. Как и при полимеризации в микроэмульсиях типа «вода в масле», реакция протекает чрезвычайно быстро: полная конверсия мономера достигается менее чем за 20 мин.

Биконтинуальная структура при инициировании полимеризации сразу разрушается, по-видимому, в результате расходования мономера, который в основном локализуется на межфазной поверхности масло-вода и действует как сорастворитель. В результате возникает двух- или многофазная система. Она постепенно трансформируется в конечную структуру, представляющую собой капельки микролатекса, диспергированные в водной фазе. Размер латексных частиц обычно немного больше, чем размер частиц, образующихся при полимеризации в микроэмульсиях «вода в масле». Это происходит главным образом из-за более высоких концентраций мономера, использующихся при полимеризации в биконтинуальных микроэмульсиях. Размер частиц существенно зависит от соотношения мономер/ПАВ, причем чем оно выше, тем больше размер образующихся полимерных частиц. Возможность использования высоких концентраций мономера — главное преимущество применения для полимеризации биконтинуальных микроэмульсий по сравнению с капельными микроэмульсиями.

Распределение частиц по размерам, выраженное как dw/dn, оказывается гораздо более узким, чем при обычной латексной полимеризации. Типичное значение этого соотношения для акриламида при полимеризации в биконтинуальных микроэмульсиях составляет 1.10-1.15, в то время как для обычной эмульсионной полимеризации оно равно -2.

Свойства и применение

Как уже упоминалось, характеристическое свойство микролатексов состоит в том, что каждая частица содержит только несколько молекул, имеющих очень большую молекулярную массу. Микролатексы могут использоваться как таковые, и в настоящее время они представляют большой интерес для биомедицины, прежде всего для производства лекарств с регулируемой доставкой. Латексы такого размера можно использовать для микрокапсулирования клеток или биологически активных компонентов. В последнем случае полимеризацию проводят в присутствии биологически активных компонентов, которые оказываются включенными в микролатексные частицы. Кроме того, микроэмульсионная полимеризация может рассматриваться как способ получения макромолекул с большой молекулярной массой. Полимеры можно выделять осаждением при введении нерастворителя. Затем после очистки от ПАВ промыванием подходящим растворителем получают высокоочищенный полимер; а отделяемое ПАВ можно снова использовать в процессе. Примеры возможного применения таких полимеров:

• флокулирующие агенты для очистки воды;

• связующие вещества при производстве бумаги;

• связующие для клеев и адгезивов;

• загустители и средства для контроля реологических свойств.

Полимеры с высокой молекулярной массой в настоящее время производятся в промышленном масштабе путем полимеризации в биконтинуальных микроэмульсиях с последующим выделением путем осаждения.

Ниже перечислены преимущества и недостатки микроэмульсионной полимеризации по сравнению с обычной эмульсионной полимеризацией.

1) Очень высокая скорость полимеризации.

2) При полимеризации не образуются коагуляты.

3) Образующиеся микролатексы очень устойчивы.

4) Частицы латекса монодисперсны.

5) При полимеризации одного гидрофильного и одного гидрофобного мономеров образуется сополимер более гомогенного состава.

6) Образующиеся полимеры имеют очень высокую молекулярную массу.

7) Количество ПАВ, необходимое для осуществления процесса, очень большое. При получении полимеров с большой молекулярной массой продукт необходимо очищать от ПАВ.

8) Максимальное количество мономера в композициях небольшое для микроэмульсий «масло в воде» и «вода в масле», но достаточно большое для биконтинуальных систем.

Получение наночастиц неорганических веществ с помощью микроэмульсий

Микроэмульсии, особенно типа «вода в масле», представляют интерес в качестве сред для синтеза неорганических частиц очень малого размера. Этот интерес обусловлен тем, что свойства перспективных материалов критическим образом зависят от их микроструктуры. Контроль размера, распределения по размерам и морфологии отдельных зерен или кристаллитов чрезвычайно важен для получения материалов с заданными свойствами. Химические реакции в микроэмульсиях используют как один из возможных путей получения тонкодисперсных частиц. В таблице 1 приведены примеры областей, в которых используется микроэмульсионный метод получения наночастиц.

Принцип применяемого метода очень прост. В простейшем случае двух растворимых в воде, но не растворимых в масле реагентов один из реагентов растворяется в микрокаплях воды микроэмульсии «вода в масле», а второй — в микрокаплях воды другой микроэмульсии «вода в масле». Затем две микроэмульсии смешиваются. Вследствие очень малого размера капельки принимают участие в броуновском движении. Они непрерывно сталкиваются, образуя димеры и другие агрегаты. Такие агрегаты имеют короткое время жизни и быстро распадаются на капли первоначального размера. В результате непрерывно протекающих процессов коалесценции и самопроизвольного диспергирования содержимое микрокапель воды микроэмульсий А и В равномерно распределяется по всем каплям, в которых и протекает реакция. Продукт реакции в конечном счете выпадает в осадок.

Таблица 1. Использование микроэмульсионных методов для получения тонкодисперсных неорганических веществ

|  |  |
| --- | --- |
| Применение наночастиц | Примеры наночастиц |
| Полупроводники | CdS, CdSe |
| Сверхпроводники | Y-Ba-Cu, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu |
| Катализаторы | Pt, Pd, Rh |
| Магнитные частицы | Fe или сплавы железа3, BaFe^Oip6 |

Большинство работ было выполнено с использованием в качестве поверхностно-активного компонента биссульфосукцината натрия, поскольку микроэмульсии типа «вода в масле», образованные этим ПАВ, устойчивы в широкой области составов и состоят из монодисперсных капель. Размер капель, рассчитанный из простых геометрических соображений, пропорционален молекулярному соотношению вода/ПАВ. Это было подтверждено экспериментально методами светорассеяния. Действительно, размер капель можно в первом приближении рассчитать по уравнению



где г — гидродинамический радиус в нм.

Таким образом, очевидно, что размер капель можно задавать весьма просто, изменяя Wo. При этом допускается, что изолированные капли воды контролируют рост частиц. На самом деле ситуация оказывается несколько сложнее, поскольку в результате роста первичных капель индуцируются вторичные процессы, оказывающие влияние на конечный размер частиц. К таким процессам относятся оствальдово созревание и флокуляция.

Ниже приведены два примера получения неорганических частиц в микроэмульсиях «вода в масле», а именно, получение сульфида кадмия и платины.

Получение частиц CdS

На рис. 16 приведена схема получения частиц CdS по реакции



Наночастицы CdS могут использоваться для создания полупроводников. При этом особенно важно, чтобы частицы были предельно малого размера, поскольку свойства материалов сильно зависят от размеров кристаллитов.

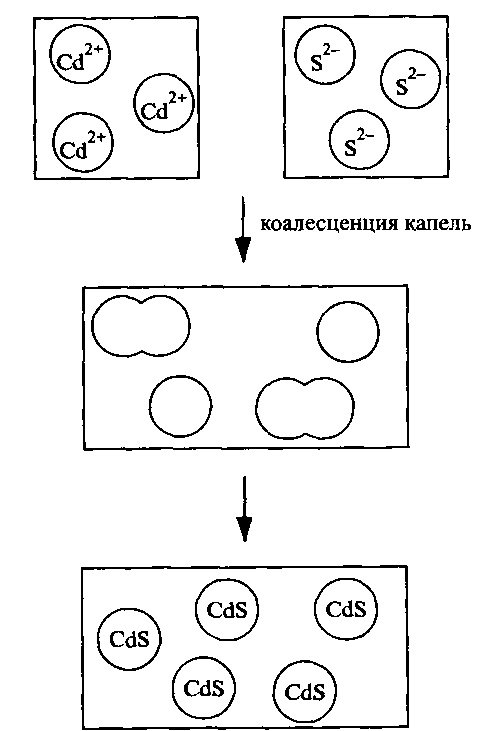


Рис. 16. Получение микрокристаллов CdS микроэмульсионным путем из водорастворимых нитрата кадмия и сульфида натрия

Как уже упоминалось, главная особенность этого процесса состоит в контакте между двумя водорастворимыми солями, который происходит при кратковременном слиянии капелек. Это очень быстрый процесс с константой скорости реакции второго порядка, равной IO6-IO7 л/мольс, причем ее значение в какой-то степени зависит от размера капелек. В результате ряда последовательных процессов образуются стабильные микрочастицы CdS.

При изучении процесса получения CdS было установлено, что скорость нуклеации и роста в микроэмульсионной среде лимитируется скоростью межкапельного обмена. Для микроэмульсий на основе AOT при Wo = 5 время образования зародыша составляет -1 мс.

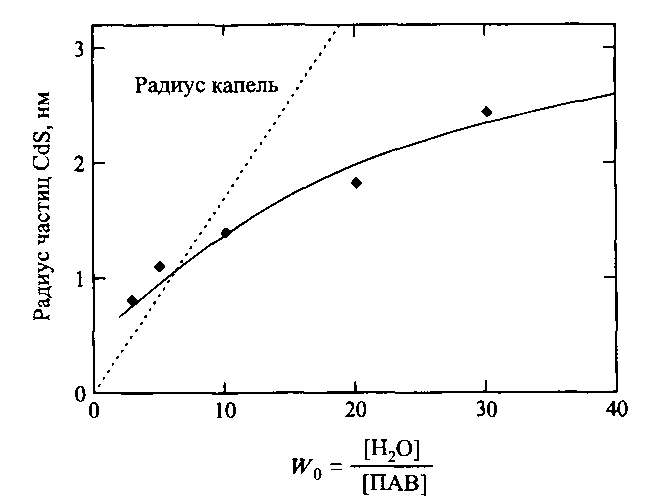


Рис. 17. Зависимость размера частиц сульфида кадмия от молярного соотношения вода / ПАВ

На рис. 17 показано соотношение между размером частиц CdS и исходным размером капелек в микроэмульсиях. По оси абсцисс отложено соотношение воды и ПАВ, которое можно перевести в радиус капелек г с помощью уравнения. Видно, что наблюдается определенная, но далеко не линейная корреляция между размером образующихся частиц CdS и радиусом капелек в микроэмульсии.

Получение наночастиц платины

Маленькие частицы платины, представляющие интерес для каталитических процессов, можно получить путем восстановления водорастворимого комплекса в микроэмульсиях «вода в масле». Гексахлороплатиновая кислота растворяется в микрокаплях воды микроэмульсии. Восстановление до металлической платины осуществляется при смешении этой микроэмульсии с другой микроэмульсией, содержащей восстановитель, например борогидрид натрия или гидразин, также растворенные в микрокаплях микроэмульсии. Ниже приведена реакции восстановления платины с помощью борогидрида натрия:

При этом получается тонкодисперсная суспензия платины. Размер частиц приблизительно равен размеру капель в исходных микроэмульсиях. Для получения катализатора необходимо перенести эти частицы на твердый носитель, например на оксид алюминия. Перенос осуществляют при добавлении в систему растворителя, в котором растворяется ПАВ и с которым смешиваются обе жидкие фазы. Затем ПАВ удаляют с поверхности частичек платины, и под действием сил гравитации частицы осаждаются на твердой поверхности.

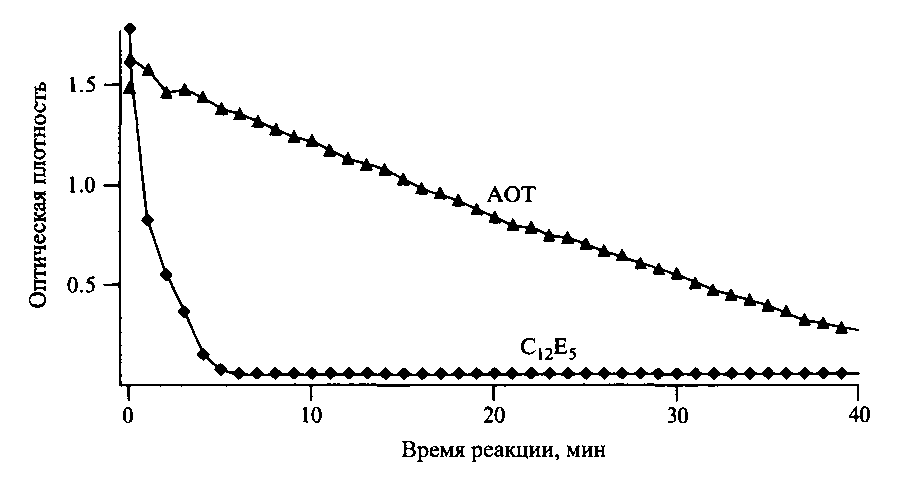


Рис. 18. Кинетические кривые накопления наночастиц платины при синтезе в микроэмульсиях на основе НПАВ или анионного ПАВ АОТ. Зависимости отражают расход исходного комплекса платины, поглощающего в ультрафиолете при 265 нм.

Кинетика образования частиц платины зависит от типа ПАВ, используемого для получения микроэмульсии. Из рис. 18 видно, что реакция протекает быстро, если используется неионное ПАВ С12Е5, и намного медленнее, если микроэмульсия получена с помощью АОТ. Разница в скоростях реакции, вероятнее всего, связана с различной растворимостью этих двух ПАВ в дисперсионной среде. АОТ, будучи ионным ПАВ, концентрируется на межфазной поверхности, а этоксилированный спирт, хорошо растворяющийся в масляной фазе, распределяется между объемом масла и межфазной поверхностью. В последнем случае образуется гораздо менее жесткий межфазный слой, что облегчает коалесценцию капель.

Наночастицы других благородных металлов, например палладия, а также сплавов благородных металлов можно получить аналогичным образом. Возможность получения маленьких частиц сплава, исходя из водных смесей способных к восстановлению солей или комплексов двух металлов, представляет большой практический интерес.

Использование жидких кристаллов ПАВ для получения мезопористых материалов

Мезопористые материалы — это твердые неорганические вещества с размерами пор от 2 до 50 нм. При размерах пор меньше 2 нм материал считается микропористым, к таким относятся, например, цеолиты. Мезопористые материалы имеют очень большую площадь поверхности и дальний порядок в расположении поо. Поимеоами служат аэоогели. слоистые глины и класс молекулярных сит обычно называемых МСМ-материалами. Последний тип мезопористых материалов можно получить, пользуясь жидкокристаллическими фазами как темплатами в синтезе неорганического компонента.

Первый МСМ-материал — это алюмосиликат с гексагональной упаковкой цилиндрических мезопор. Его можно получить с использованием жидкокристаллической фазы, образующейся в системе ПАВ-вода. Пустоты между цилиндрическими агрегатами ПАВ заполняются растворенным алюмосиликатом. Водная фаза превращается в гель при доведении рН до нужного значения, а затем происходит конденсация в твердую непрерывную сетку. После отмывания от ПАВ или удаления его термообработкой получают мезопористую структуру. Принцип ее образования показан на рис. 19. Мезопористые структуры аналогичного типа можно получить, даже если концентрация исходного раствора ПАВ ниже концентрации перехода в ЖК-фазу. Было высказано предположение, что отдельные палочкообразные мицеллы покрываются монослоем неорганического компонента, приводя к гексагональной упаковке мицелл. Независимо от механизма образуются высокоупорядоченные структуры с узким распределением пор по размерам. Мезопористые материалы с кубической геометрией можно получить, исходя из биконтинуальных кубических жидких кристаллов.

Диаметр пор мезопористых материалов гексагональной или кубической геометрии теоретически должен быть равен удвоенной длине молекул ПАВ, что подтверждено экспериментально. В свою очередь это означает, что размер пор регулируется выбором поверхностно-активного вещества. Мезопористые неорганические материалы находят широкое применение в катализе.

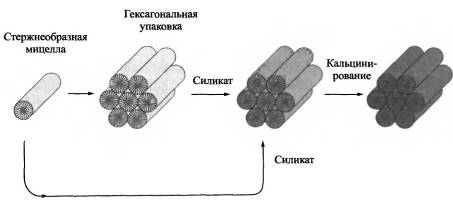


Рис. 19. Способы получения мезопористых материалов гексагональной структуры