



Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина

**Ионные равновесия
в организованных растворах**

Модуль 2 Лекция № 3

**Разные типы организованных
растворов. Мицеллярный катализ**

Май, 8 и 15 2019

Н. А. Водолазкая
Кафедра физической химии

Организованные растворы

По природе входящих в состав молекул и способу образования можно выделить **два типа организованных сред**:

- √ среды, содержащие мицеллярные системы, образующие собственную псевдофазу;
- √ среды, содержащие молекулы-рецепторы, обладающие внутренней полостью.

Примерами мицеллярных и родственных им систем являются прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии (масло/вода и вода/масло), пленки Ленгмюра-Блоджетт, везикулы, липосомы, жидкие кристаллы.

Представителями второй группы организованных сред являются растворы различных молекул-рецепторов, например, циклодекстринов, каликсаренов, дендримеров, циклофанов, циклопептидов и т.д., образующих в пространстве жесткие трехмерные полости. *Такие полости выступают в роли "хозяев" (рецепторов) для включаемых реагентов – "гостей" (субстратов).* Такую систему "гость-хозяин" называют супермолекулой. Образование такого супермолекулярного комплекса включения лежит в **основе принципа молекулярного распознавания веществ.**

Организованные растворы

Можно выделить ряд основных признаков организованных сред:

- √ способность растворять вещества, нерастворимые в объемной (чаще всего водной) фазе.
- √ способность сближать и концентрировать реагенты, различающиеся по гидрофобности, в микрофазе организованной системы.
- √ многофункциональное (электростатическое, донорно-акцепторное, ван-дер-ваальсово, гидрофобное) взаимодействие микрофазы с субстратом.
- √ ярко выраженная ориентированная сорбция и эффект полости, при которых природа и геометрическое соответствие «хозяина» и «гостя» являются определяющими факторами связывания субстрата.
- √ значительная микрогетерогенность среды внутри псевдофазы в направлении от межфазной поверхности раздела с водой/растворителем к ее центру, выражающаяся в резком изменении диэлектрической проницаемости, микровязкости, микрополярности, микрокислотности и других физико-химических свойств среды.

Прямые микроэмульсии

Микроэмульсии являются более сложной разновидностью мицеллярных систем – прозрачные или слабо опалесцирующие многокомпонентные жидкие коллоидные системы, характеризующиеся термодинамической устойчивостью. Радиус частиц такой дисперсной псевдофазы составляет обычно 10–100 нм.

Микроэмульсии образуются в смесях двух нерастворимых друг в друге жидкостей при добавлении в эту смесь ПАВ

Молекулы ПАВ локализуются в основном на границе раздела жидкостей: «масла» и воды. Понятие «масло» относится к неполярным веществам. Добавление спирта со средней длиной углеводородной цепи ($C_nH_{2n+1}OH$, где $n = 4 - 6$) приводит к дополнительному снижению межфазного натяжения между водой и маслом.

Так же, как и для мицелл, для капель микроэмульсий характерным свойством является способность к сольubilизации. Отличие состоит лишь в том, что микроэмульсии могут вбирать в себя больше молекул растворенного вещества по сравнению с мицеллами, так как объем дисперсной фазы в микроэмульсии больше объема сферических мицелл.

Прямые микроэмульсии

Схематическое изображение микроэмульсии типа «масло в воде» (м/в) на основе катионного ПАВ представлено на рис. 1.

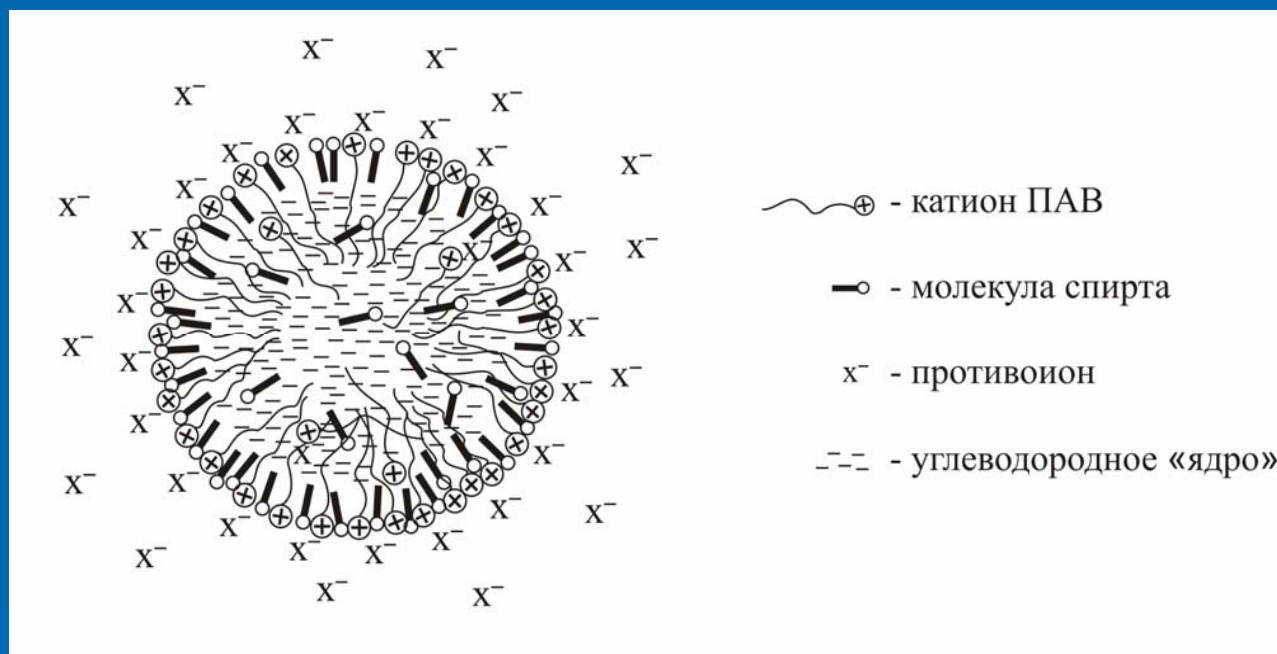


Рис. 1. Схематическое изображение капли микроэмульсии типа м/в

На микроскопическом уровне в такой системе имеются три вида областей – ядро мицеллы, «мембрана» и непрерывная фаза. Каждая из областей состоит, по меньшей мере, из двух компонентов. Ядро мицеллы образовано углеводородом и спиртом. Спирт в этой псевдофазе присутствует в виде ассоциатов. Непрерывная фаза состоит в основном из воды и некоторого количества спирта. «Мембрана» микроэмульсии образована спиртом и ПАВ.

Обращенные мицеллы и МИКРОЭМУЛЬСИИ

Коллоидные ПАВ могут образовывать мицеллярные растворы не только в воде. В неполярных растворителях – гексане, циклогексане, гептане, октане, других алифатических углеводородах, в бензоле, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде – образуются обратные или обращенные мицеллы.

В этом случае углеводородные хвосты ПАВ ориентированы в сторону непрерывной фазы, а гидрофильные группы образуют внутреннюю часть мицелл, экранированную углеводородными радикалами от контакта с неводной средой (рис. 2).

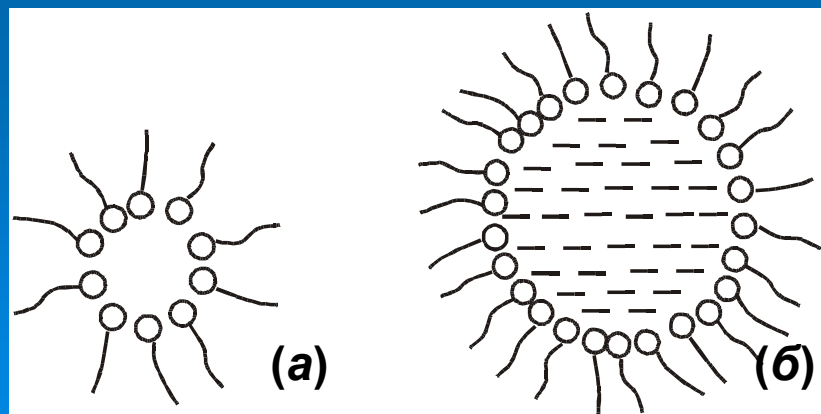


Рис. 2. Обращенные мицеллы (а) и
обращенные микроэмульсии (б)

Обращенные мицеллы и микроэмульсии

Важным свойством обращенных мицелл является их способность к "обратной солюбилизации", то есть к коллоидному растворению воды. Молекулы воды локализуются в гидрофильной части мицелл, что ведет к "разбуханию" последних.

Для образования обращенных мицелл и микроэмульсий наиболее часто применяемым является анионное ПАВ – Аэрозоль ОТ (АОТ, натриевая соль ди-(2-этилгексилового) эфира сульфоянтарной кислоты) (рис. 3).

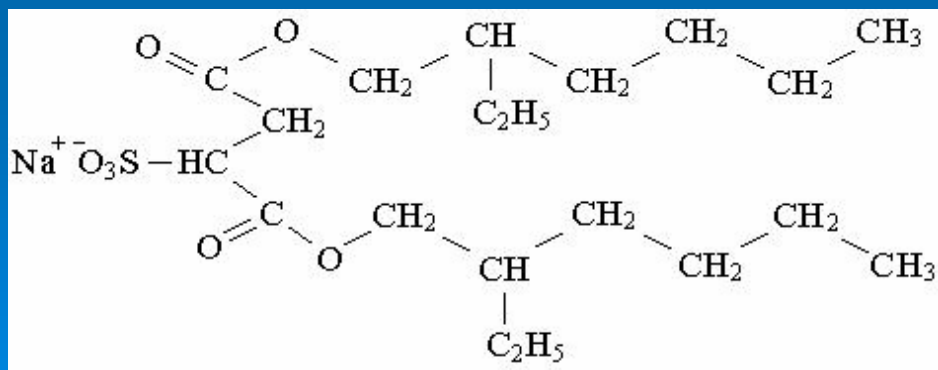


Рис. 3. Структурная формула молекулы Аэрозоля ОТ

Обращенные мицеллы и микроэмульсии

Это ПАВ удобно тем, что благодаря наличию в его молекуле двух углеводородных цепей для образования стабильных агрегатов с минимальным поверхностным натяжением между водой и органической фазой не требуется добавления ко-ПАВ.

Длина молекулы АОТ составляет 1.1 нм, а площадь сульфонатной группы – приблизительно 0.55 нм².

Мицеллы этого ПАВ в сухих апротонных растворителях являются сферическими и монодисперсными. Числа агрегации АОТ в неполярных растворителях лежат в пределах от 10 до 50, например, в *n*-октане и *n*-додекане эти значения составляют 30 и 44 соответственно.

Значения ККМ для АОТ в большинстве органических растворителей составляют 0.5 ÷ 2.5 мМ. В зависимости от типа растворителя мицеллы Аэрозоля ОТ способны сольубилизировать до (20 – 50) молекул воды на одну молекулу ПАВ.

Обращенные мицеллы и МИКРОЭМУЛЬСИИ

Схематическое изображение обращенной микроэмульсии на основе АОТ представлено на рис. 4.

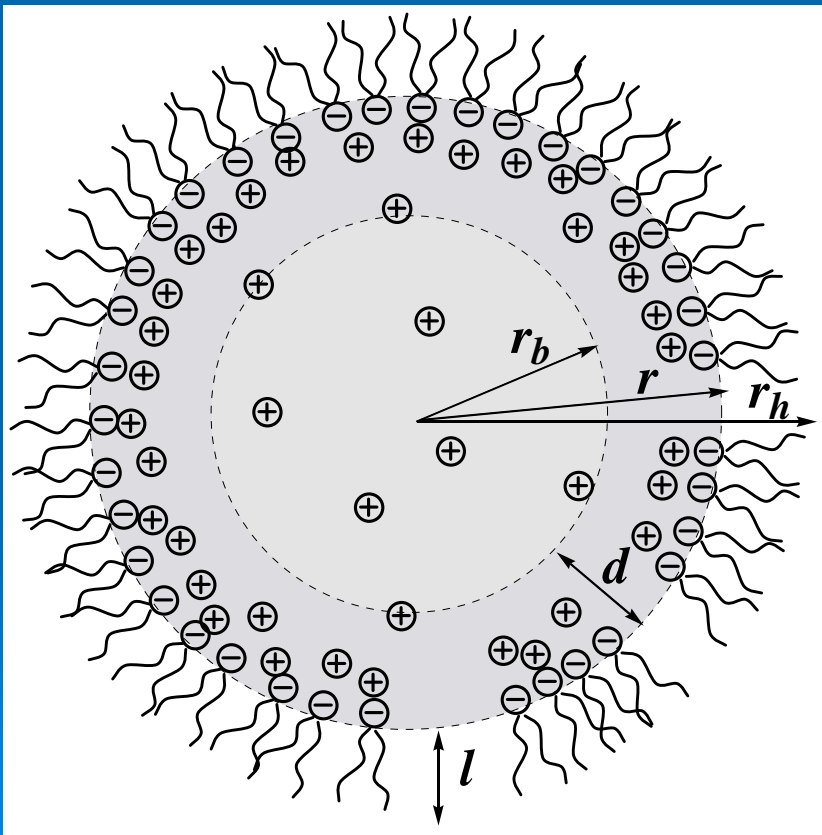


Рис. 4. Схематическое изображение АОТ обращенной микроэмульсии: r – радиус водной капли, окруженной монослоем молекул ПАВ; $r_h = r + l$, где r_h – гидродинамический радиус, l – длина углеводородной цепи ПАВ; $r = r_b + d$, где r_b – радиус водной капли; d – область «поверхностной» воды (гидратированных головных групп ПАВ)

Обращенные мицеллы и микроэмульсии

Такая микроэмульсия содержит полярное ядро молекул воды, окруженное гидрофильными головными группами молекул ПАВ, две гидрофобные алкильные цепи которых ориентированы в неполярную объемную фазу апротонного растворителя.

Вода в микроэмульсии образует полярное ядро (в литературе обозначаемое как «pool», т. е. «лужа»), характеризующееся «соотношением гидратации (числом гидратации)», W (где $W = C(\text{H}_2\text{O}) / C(\text{ПАВ})$).

Для водосодержащих обращенных мицелл на основе АОТ приблизительная толщина слоя l (рис. 4) равна 1.5 нм, слоя d – 0.4 нм, тогда как радиус области r_b рассчитывается по уравнению: $r_b = 0.17 \cdot W$ (в нм).

Обращенные мицеллы и микроэмульсии

Размер сферических агрегатов обращенных мэ на основе АОТ увеличивается с ростом содержания воды в микроэмульсии.

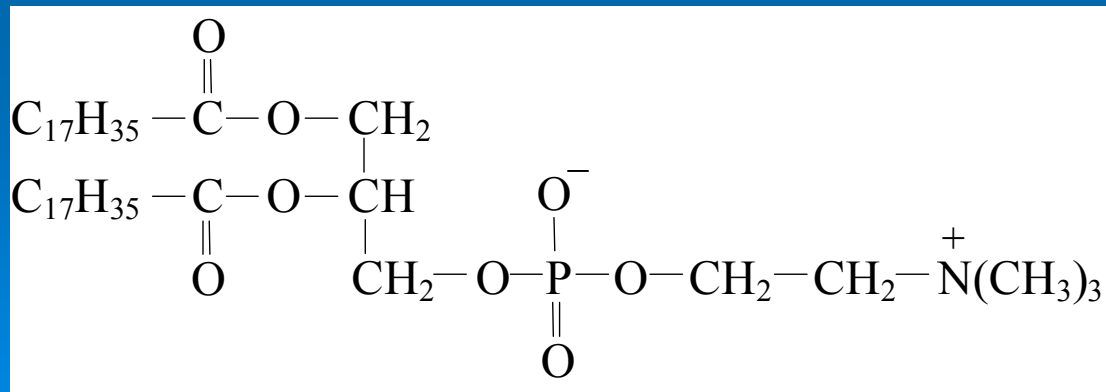
Исследование равновесий в микрокаплях обращенной микроэмульсии наталкивается на серьезные затруднения, обусловленные неопределенностью шкалы рН в диспергированной водной фазе.

Обращенные мицеллы используются для извлечения воды из нефти, а также в качестве микрореакторов. Например, наночастицы полупроводников могут быть синтезированы внутри обращенных мицелл.

Бислои фосфолипидов. Биологические мембраны

Особое место среди лиофильных дисперсий занимают ассоциаты, образованные фосфолипидами. Термин "липид" означает принадлежность к жирам.

Обычно под липидами подразумеваются ПАВ повышенной гидрофобности, из которых, в частности, построены природные клеточные границы – мембраны. Типичным примером являются производные глицерина – фосфолипиды типа фосфатидилхолинов (лецитинов), например, дистеарилфосфатидилхолин:



Диалкилфосфатидилхолины являются цвиттерионными ПАВ с двумя углеводородными хвостами.

В воде фосфолипиды самопроизвольно ассоциируют, причем из-за наличия двух углеводородных цепей значения *ККМ* довольно низкие (иногда порядка 10^{-9} М).

ПАВ с двумя углеводородными радикалами свойственно образовывать главным образом пластинчатые мицеллы, бислои и везикулы. В этом отношении фосфолипиды весьма типичны (рис. 5, а).

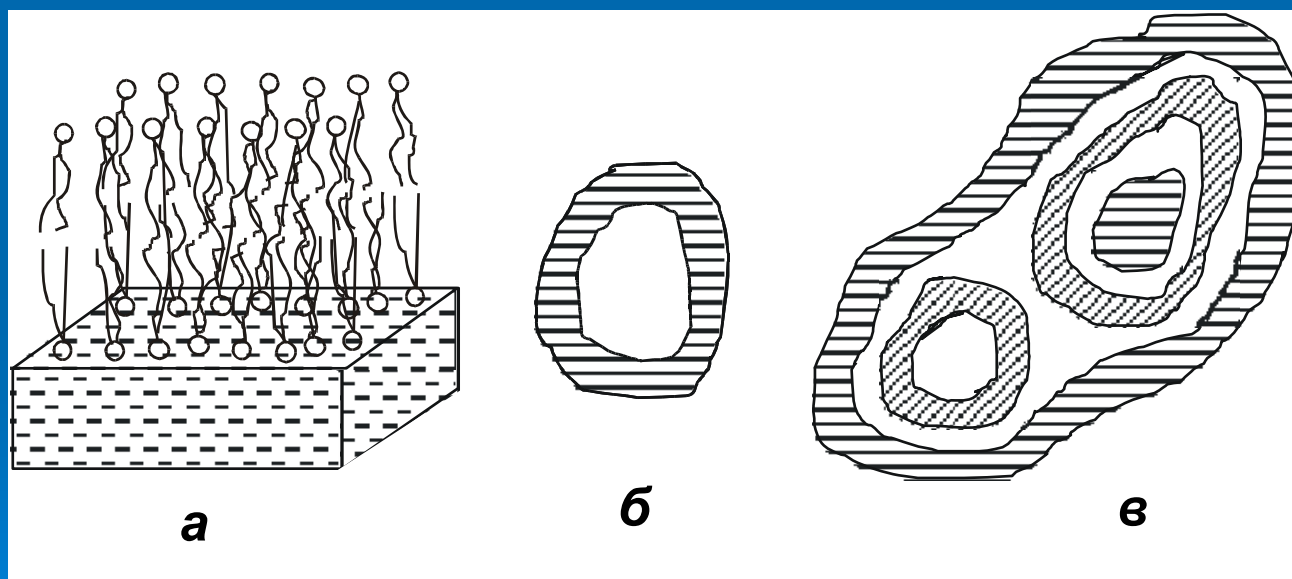


Рис. 5. Структуры, образуемые фосфолипидами: а – бислой на поверхности раздела вода – липид; б – моноламеллярные липосомы; в – мультламеллярные липосомы

Самопроизвольное образование бислоев можно осуществить, предоставив липидам набухать в воде. В этом случае возникают замкнутые частицы размером в несколько микрон, которые состоят из ряда концентрических липидных бислоев, разделенных тонкими (1.5 - 2 нм) прослойками воды (рис. 5, в). Эти частицы, называемые мультиламеллярными липосомами, образуют мутноватую "мембранную суспензию" и при обработке ультразвуком распадаются на моноламеллярные липосомы, представляющие собой "мешочки" или "пузырьки" размером ~ 25-30 нм (рис. 5, б).

Ниже определенной температуры, которую можно рассматривать как температуру фазового перехода, бислои фосфолипидов затвердевают, переходя в гелевое состояние. Для одних фосфолипидов эта температура выше комнатной, а для других – даже ниже 0 °С.

Синтетические, а также выделенные из клеток фосфолипиды в воде самопроизвольно образуют замкнутые системы – мембраны. Синтетические мембраны по многим свойствам напоминают природные, но есть и существенные различия, например, электрическая проводимость у природных мембран в тысячи раз выше.

Модель строения природных биомембран была предложена в 30-е годы Дж. Даниэлли: липидный бислой с вкраплениями белковых молекул мембранных (плохо растворимых в воде) белков (рис. 6). Липидно-белковые пленки имеют толщину ~ 2.5 - 10 нм. Переход липидных молекул из одной стороны бислоя в другой, так называемый "флип-флоп", происходит очень медленно, полупериод миграции составляет от нескольких часов до нескольких дней.

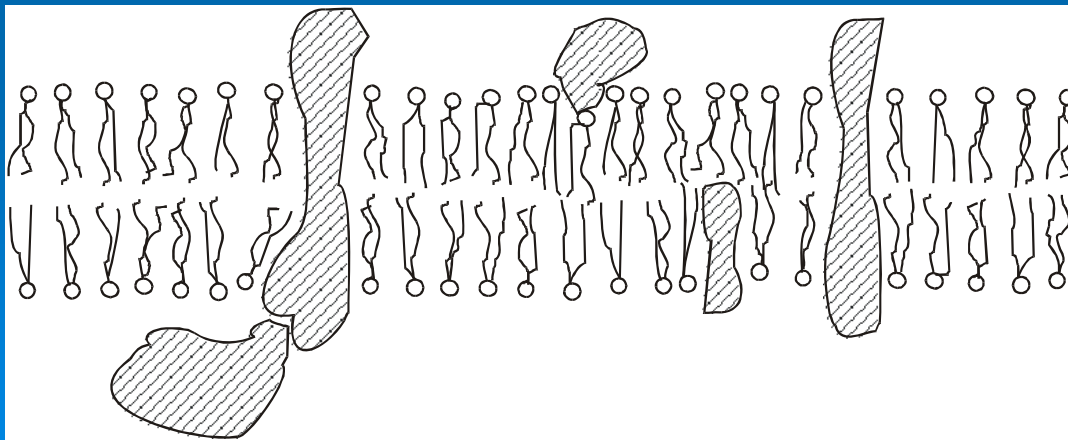


Рис. 6. Схема строения мембраны (заштрихованы молекулы белков)

На границе раздела «мембрана – вода» возникает мембранный потенциал и двойной электрический слой. Отделяя клетку от окружающей среды и разделяя ее на несколько отдельных отсеков, мембраны обеспечивают в каждом из них специфические физико-химические условия (рН, температура, электрический потенциал, концентрации разных веществ).

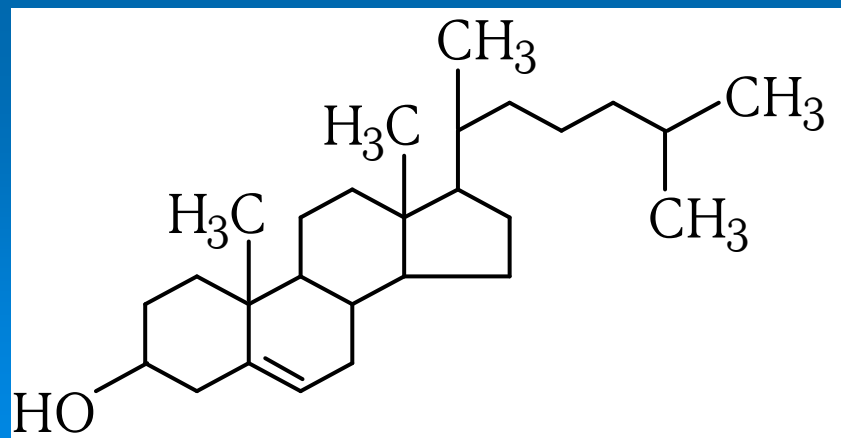
Благодаря функционированию мембран в природе идут процессы обмена и транспорта веществ, осуществляется регуляция проникновения неорганических ионов и органических соединений внутрь клетки, а также целый ряд специальных функций клеток. Проникновение различных веществ вглубь клетки происходит через специальные каналы; селективная проницаемость мембран для воды и для ионов обеспечивается осмосом, доннатовским равновесием и другими явлениями.

Весьма ощутимо различие между живыми и мертвыми клетками: мертвые клетки проницаемы для способных к диффузии веществ, а живые клетки удерживают одни и пропускают другие вещества.

Еще в 1929 г. Ф. Доннан отметил: "Живая клетка представляет собой не просто микрообъем, содержащий соли, белки, сахар, жиры и ферменты, в котором, как в стакане, происходят химические реакции. Она характеризуется своей организацией и прежде всего пространственным расположением. Ориентацию молекул и ионов на поверхности раздела мы можем воспринимать, может быть, как первые слабые признаки организованной структуры жизненного организма".

В целом можно считать, что устойчивость мембранам придает прежде всего наличие в молекулах фосфолипидов двух углеводородных хвостов, гидрофобность которых удерживает мембраны в водной среде от "расползания".

Пример липида иного типа – холестерин ($K_{CM} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$):



Холестерин хорошо встраивается в ансамбли фосфолипидов. В плазматической мембране клеток печени холестерин составляет примерно 30 % всех мембранных липидов. Гидрофобная часть холестерина расположена в мембране в области углеводородных хвостов фосфолипидов, а очень маленькая гидрофильная часть, которая состоит лишь из группы –ОН, находится в области фосфатных групп.

Холестерин играет важную роль в биомембранах, предохраняя их как от затвердения, так и от чрезмерного разжижения. Изменение содержания холестерина в живых клетках, в том числе и повышение содержания его, может приводить к тяжелым болезням; пониженная гидрофильность данного липида затрудняет выведение его из организма.

Знание свойств мембран необходимо как для объяснения разных биохимических процессов, так и для развития важной области технологии – мембранной технологии.

Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ)

Формирование наноразмерных слоев на границе раздела «вода – воздух» методом Ленгмюра-Блоджетт с последующим перенесением на твердые подложки применяют для конструирования наноразмерных, высокоупорядоченных структур с точно контролируемой толщиной и направленной ориентацией в пространстве.

Таким образом, пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) – это молекулярные ансамбли монослоев ПАВ, в которых амфифильные молекулы обеспечивают организацию на поверхности водной субфазы за счет наличия у них гидрофильной и гидрофобной частей.

При постоянной температуре состояние монослоя описывается изотермой сжатия ($\pi - A$), отражающей соотношение между величиной поверхностного давления π и удельной молекулярной площадью A (Å^2). Линейные участки на зависимости ($\pi - A$) (рис. 7), отвечающие сжатию монослоя в различных фазовых состояниях, характеризуются величиной A – площадью, приходящейся на молекулу в монослое, полученной экстраполяцией линейного участка на ось A ($\pi = 0$ мН/м).

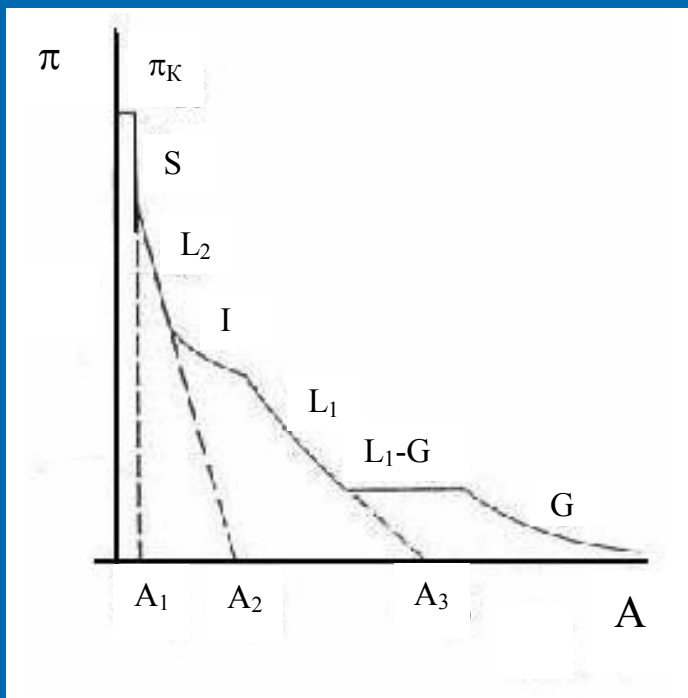


Рис 7. Схема фазовых состояний монослоев

Фазовое состояние локализованного на границе раздела «вода – воздух» монослоя дифильного вещества определяется адгезионно-когезионным балансом сил в системе «субфаза – монослой» и зависит от природы вещества и строения его молекул, температуры T и состава субфазы.

Выделяют газообразные G , жидкие L_1 (A_3 — площадь, приходящаяся на молекулу в монослое в жидком состоянии), жидко-кристаллические L_2 (A_2) и твердо-кристаллические S (A_3) монослои (рис. 7). Площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу, зависит от того, в каком агрегатном состоянии находится монослой. При увеличении давления на монослой со стороны плавучего барьера можно наблюдать последовательность различных двумерных фаз (рис. 8).

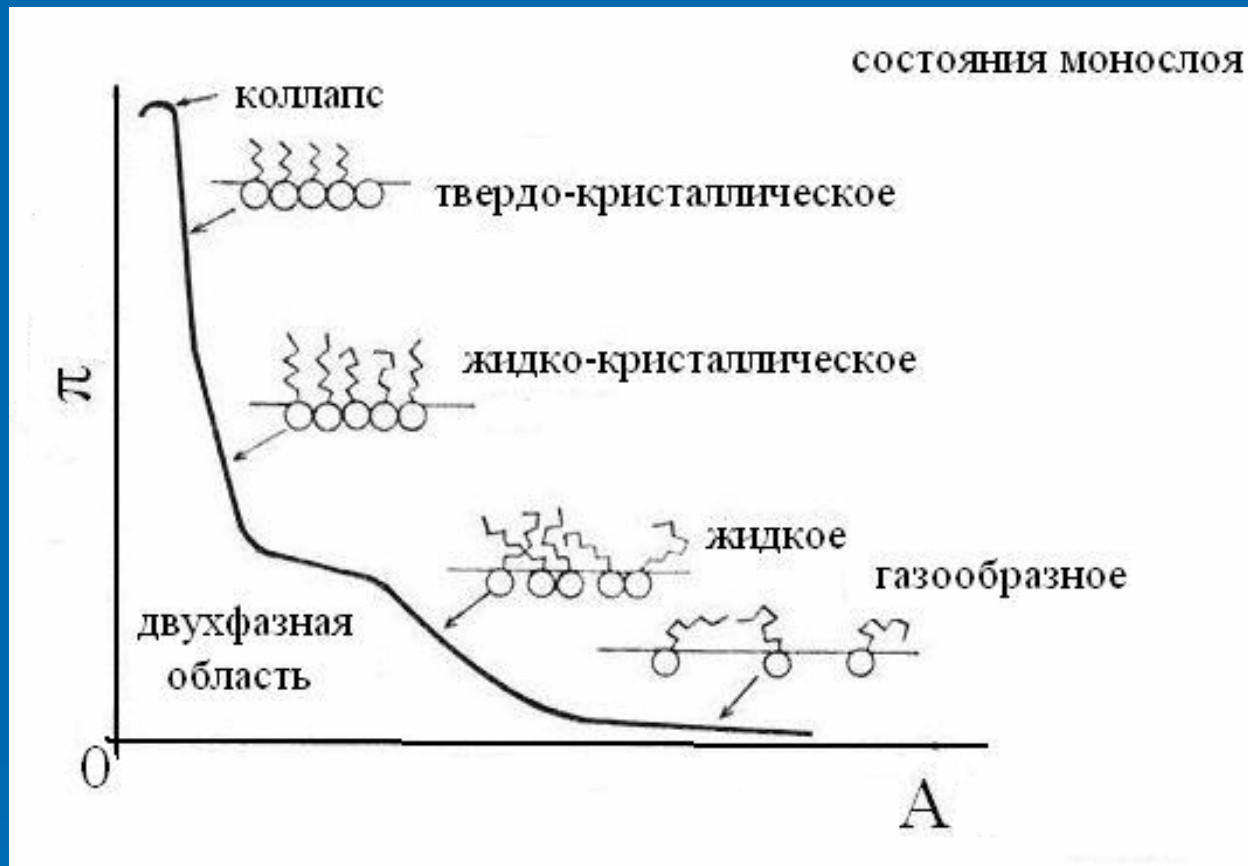


Рис. 8. Схема фазовых состояний монослоев и варианты расположения ПАВ на границе раздела «вода – воздух»

Среды, содержащие молекулы-рецепторы, обладающие внутренней полостью

Циклодекстрины (ЦД) – циклические олигосахариды D-глюкопиранозы, соединенной α -1,4-гликозидными связями. Благодаря межмолекулярным водородным связям они образуют усеченные конусоподобные структуры с большими внутренними гидрофобными полостями и гидрофильной внешней поверхностью в водных растворах.

Циклодекстрины могут включать от шести и более D-глюкопиранозных единиц и, следовательно, различаться диаметром полостей. Так, наиболее распространенными и часто используемыми циклическими олигосахаридами являются соединения, включающие шесть, семь и восемь глюкопиранозных единиц – α -, β - и γ - ЦД соответственно (рис. 9). На рис. 10 представлено объемное схематическое изображение полостной молекулы β -ЦД.

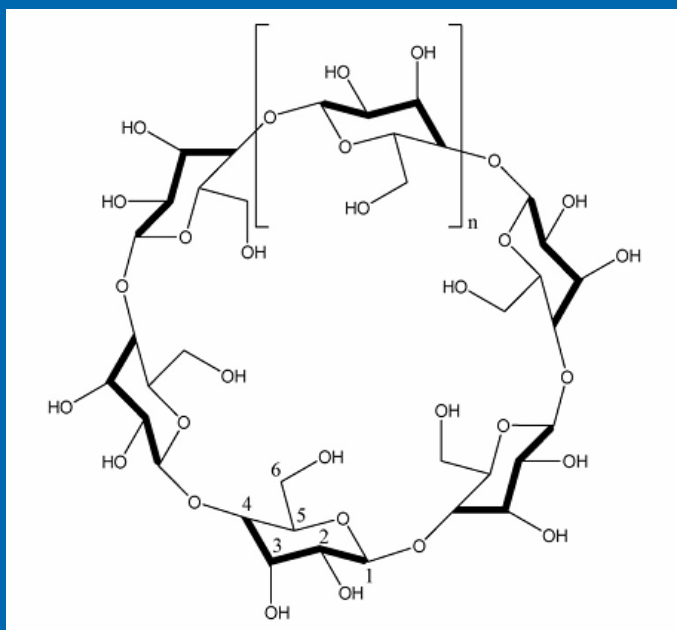


Рис. 9. *D*-глюкопиранозные единицы, соединенные α -1,4-гликозидными связями, в циклодекстринах ($n = 1$ α -ЦД; $n = 2$ β -ЦД и $n = 3$ γ -ЦД).

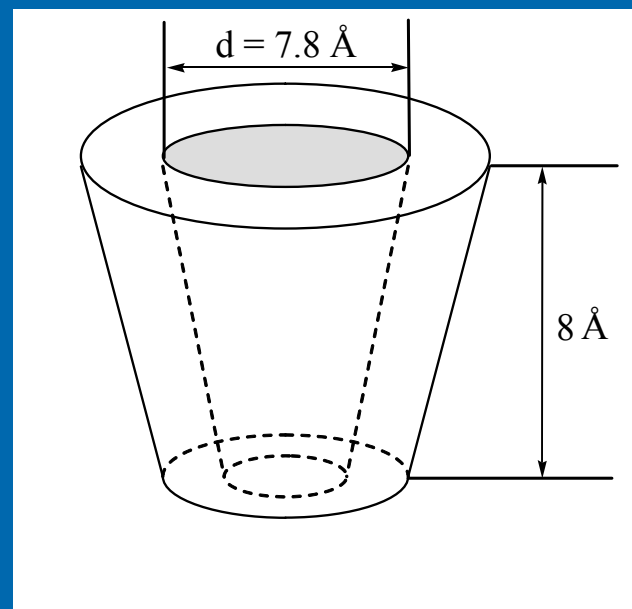


Рис. 10. Объемное схематическое изображение полости молекулы β -ЦД

Диаметры α - и γ - ЦД составляют 5.7 и 9.5 Å соответственно. Известно несколько других, менее распространенных циклодекстринов, включая δ -ЦД и ε -ЦД (девять и десять глюкопиранозных единиц соответственно), а также пятичленный пре- α -циклодекстрин.

Наличие полостей в молекулах ЦД делает их так называемыми «молекулярными корзинами», которые являются подходящими рецепторами или «хозяевами» для широкой выборки включаемых в них нейтральных и ионных субстратов («гостей»). Наличие трех гидроксильных групп у каждой глюкопиранозной единицы (рис. 9) в молекуле ЦД позволяет химически их модифицировать. Относительно легкое получение модифицированных циклодекстринов со специфическими свойствами, которые задаются целенаправленно, определяет их большую популярность как молекул-«хозяев».

Обычно взаимодействие ЦД с неполярной молекулой-«гостем» приводит к образованию молекулярных соединений включения состава 1:1, в которых субстрат находится в полости циклодекстрина.

Движущей силой включения «гостя» в молекулу ЦД является стерическое соответствие; высвобождение высокоэнергетической воды, гидрофобные эффекты, взаимодействия ван-дер-Ваальса, в том числе дисперсионные и диполь-дипольные взаимодействия, взаимодействия с переносом заряда, электростатические взаимодействия и водородные связи.

Немодифицированные молекулы циклодекстринов способны к самоассоциации с образованием агрегатов. Об образовании агрегатов циклическими олигосахаридами с различными ковалентно пришитыми функциональными группами также упоминается в литературе. Самые большие агрегаты наблюдаются для β -ЦД: в диаметре они достигают несколько микрометров.

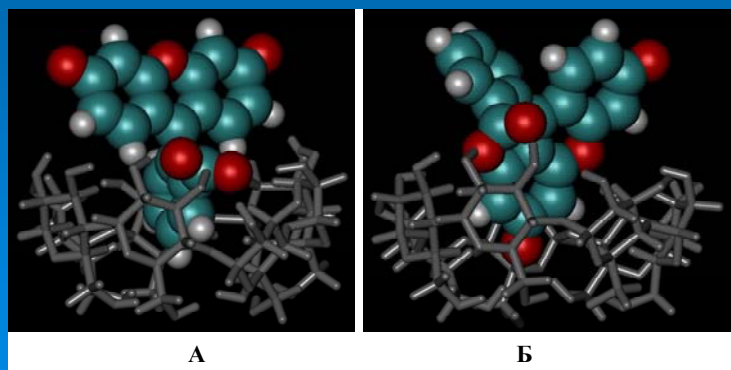
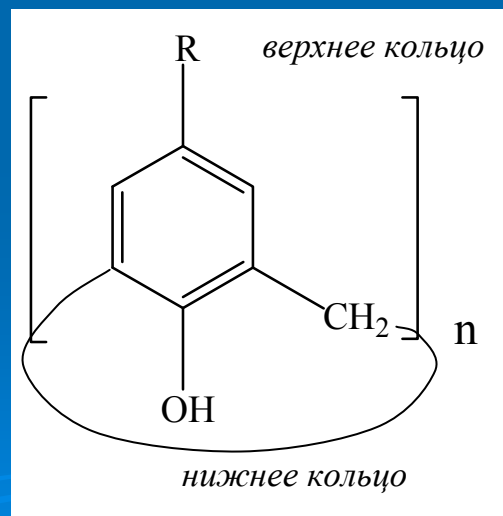
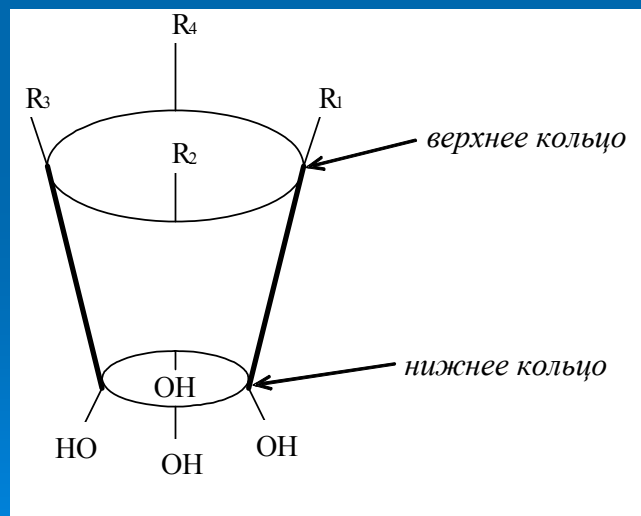


Рис. 11. Комплексы ($R^{2-} + \beta$ -ЦД) (А) карбоксифенильной части и (Б) ксантеновой части флуоресцеина, связанных полостью макромолекулы

Каликсарены

Каликсарены (от греческого «calix» – чаша, кубок; «arene» – указывает на наличие ароматических циклов) – макроциклические соединения, состоящие из фенольных остатков, соединенных мостиками. Последние расположены в орто-положении относительно гидроксильных групп, вследствие чего молекула по форме напоминает греческую чашу (рис. 12). Широкая часть молекулы называется верхним кольцом и обычно изображается вверху, узкая – нижним кольцом.



Размеры полости для четырех-, шести- и восьмичленных каликсаренов составляют 3.0, 7.6 и 11.7 Å соответственно.

Рис. 12. Схематическое изображение структуры молекулы каликсарена

Для немодифицированных каликсаренов характерно наличие четко структурированной полости, обладающей как полярными, так и неполярными свойствами. В макромолекулу возможно вводить различные функциональные группы и синтезировать соединения, способные селективно образовывать комплексы включения с определенными молекулами или ионами.

Впервые эти молекулы были синтезированы Байером в результате взаимодействия фенолов с альдегидами в присутствии сильных кислот. Сегодня существует множество модификаций данного метода.

Вследствие относительной сложности строения молекул каликсаренов названия по номенклатуре ИЮПАК громоздки и неудобны, поэтому предложены **альтернативные номенклатуры**. Чаще всего для обозначения данных соединений используют их название «каликсарен», размер цикла указывается числом в квадратных скобках между корнями «каликс» и «арен», а природа и положение заместителей в ароматических циклах уточняются соответствующими цифрами и дескрипторами.

Об образовании агрегатов в водных растворах катионных каликс[4]- и каликс[6]арена свидетельствуют данные динамического рассеяния света.

Так, для четырехчленного каликсарена после пороговой концентрации $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ М при $I = 0.05$ М (NaCl) зафиксировано появление ассоциатов полостных молекул, при этом добавки индифферентных электролитов, таких как NaCl, снижают пороговую концентрацию, как и в случае ионных ПАВ, что объяснимо в рамках квазихимической модели. Диаметр агрегатов каликс[4]- и каликс[6]арена составляет 3÷4 нм и 100÷400 нм соответственно, а электрокинетический потенциал находится в пределах +(60÷80) мВ и +(41÷50) мВ.

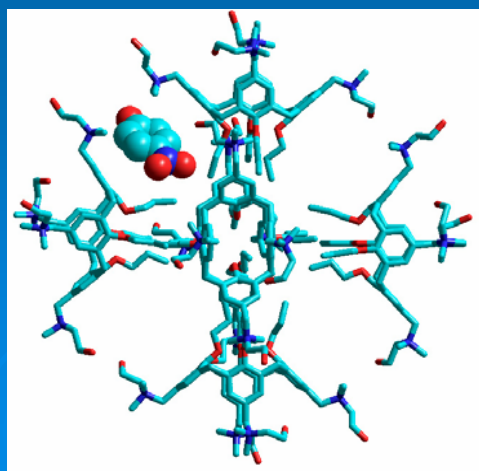
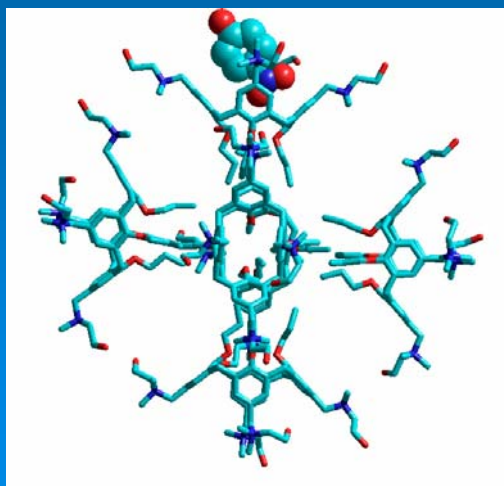


Рис. 13. Комплексы агрегата каликс[4]арена с анионом 4-нитрофенола. (Структуры получены с помощью программы HyperChem 7.5 Evaluation)

Дендримеры

Дендримеры (от греческих слов «dendron» – дерево и «meros» – часть) – особый тип макромолекул, для которых характерна упорядоченная, разветвленная трехмерная структура.

Подобно всем полимерам, они состоят из большого количества мономеров, химически связанных между собой. В отличие от обычных полимерных молекул, состоящих из длинных свернутых цепей, дендримеры характеризуются наличием цепей, выходящих из единого центра и не переплетающихся друг с другом. Эти молекулы состоят из ядра, ответвлений и концевых групп (рис. 14).

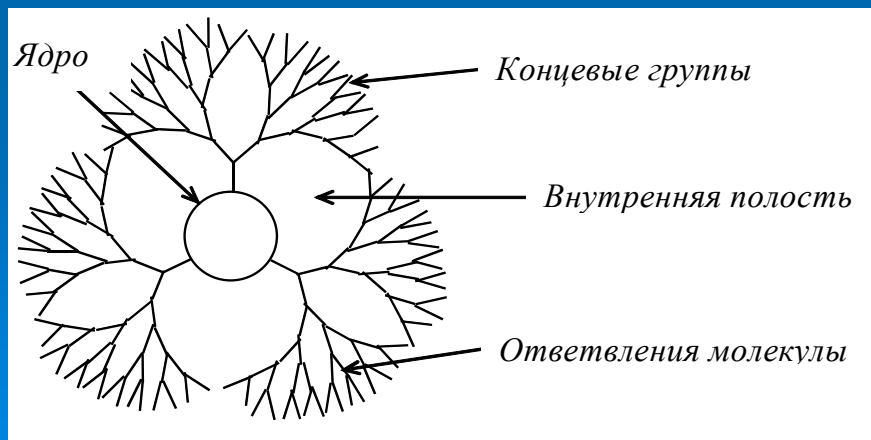


Рис. 14. Схематическое изображение дендримерной макромолекулы

Дендримеры впервые были синтезированы в 1978 году Ф. Фёгтле (F. Vögtle) и сотрудниками взаимодействием ацетонитрила с первичными аминами. В настоящее время существует большое число дендримерных макромолекул, среди которых различают собственно дендримеры, дендример-привитые (*dendrigrraft*) полимеры и гиперразветвленные полимеры. Между собой они различаются степенью упорядоченности и симметричности структуры.

Дендримеры являются наиболее структурно «совершенными» макромолекулами среди перечисленных групп. Они представляют собой высокосимметричные, монодисперсные по размерам соединения, молекулы которых при определенных степенях полимеризации принимают форму, близкую к сферической.

Мономеры, присоединенные непосредственно к ядру, формируют первые ответвления (первое поколение). При образовании последующих поколений на один мономер предыдущего прививают еще две молекулы. По мере прибавления ответвлений число концевых групп удваивается. Соответственно поколениям 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют поли(пропиленимины) с 4, 8, 16, 32 и 64-мя концевыми группами.

Химические свойства того или иного дендримера зависят от строения внешней части его молекулы.

Размер этих частиц может достигать десятков нанометров, а молекулярная масса находится, как правило, в пределах от $5 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ г/моль.

Площадь внешней поверхности зависит от поколения дендримера. Внутри молекулы имеются пустоты, представляющие собой полости и каналы (рис. 14). Такая уникальная структура сообщает дендримерам **способность связывать различные молекулы или ионы, то есть быть молекулами-«хозяевами», как и в случае полостных молекул каликсаренов, циклодекстринов и т. д.**

Дендримеры обладают большим количеством реакционных центров, что позволяет легко получать производные с желаемыми свойствами и характеристиками. В дополнение к этому, данные макромолекулы монодисперсны.

Молекулы дендримеров высокого поколения могут сворачиваться, и на этот процесс существенное влияние оказывает полярность растворителя; сильные конформационные изменения происходят также и при варьировании ионной силы раствора. Действительно, при низких значениях рН и малых концентрациях электролита, третичные аминогруппы, входящие в состав внутренней части молекулы, протонируются, и это приводит к отталкиванию положительных зарядов. Конформация дендримеров поли(пропиленимин)ового ряда становится вытянутой. При высоких значениях рН и концентрациях солей аминогруппы не протонированы, и это приводит к коллапсу структуры дендримерной молекулы. На рис. 15 приведены конформации amino-функционализированного поли(пропиленимин)дендримера при различных рН.

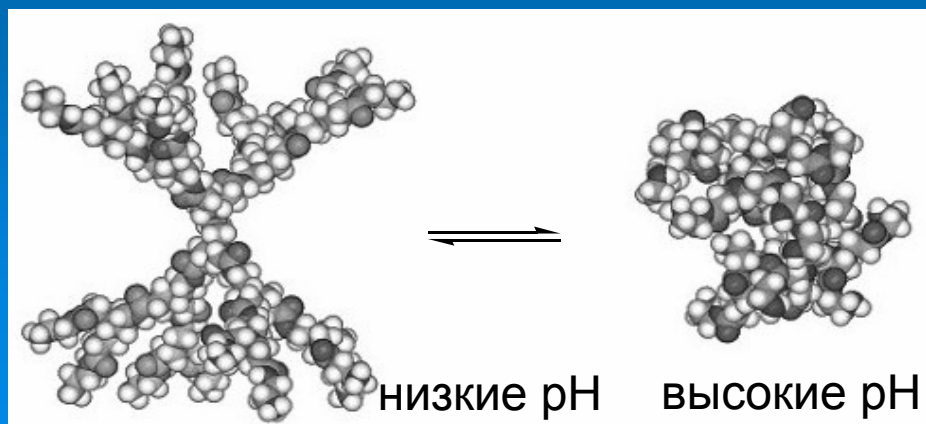



Рис. 15. Конформации amino-функционализированного поли(пропиленимин)дендримера при различных рН

Важным свойством дендримерных макромолекул является их способность к самоассоциации. Так, известны соединения, образующие в водных растворах, подобно молекулам ПАВ и каликсаренов, агрегаты при определенной концентрации (критической концентрации агрегации, ККА). Дендримеры также могут формировать пленки Ленгмюра-Блоджетт и слои на твердых поверхностях различной природы.

Водным растворам дендримеров присущи важные и во многом уникальные свойства, особенно при использовании их в качестве сред для проведения различного рода процессов, в частности, специфические взаимодействия типа «гость–хозяин». В то же время, наличие полярных концевых групп и гидрофобной внутренней части позволяет иногда рассматривать дендримеры как «мономолекулярные мицеллы».



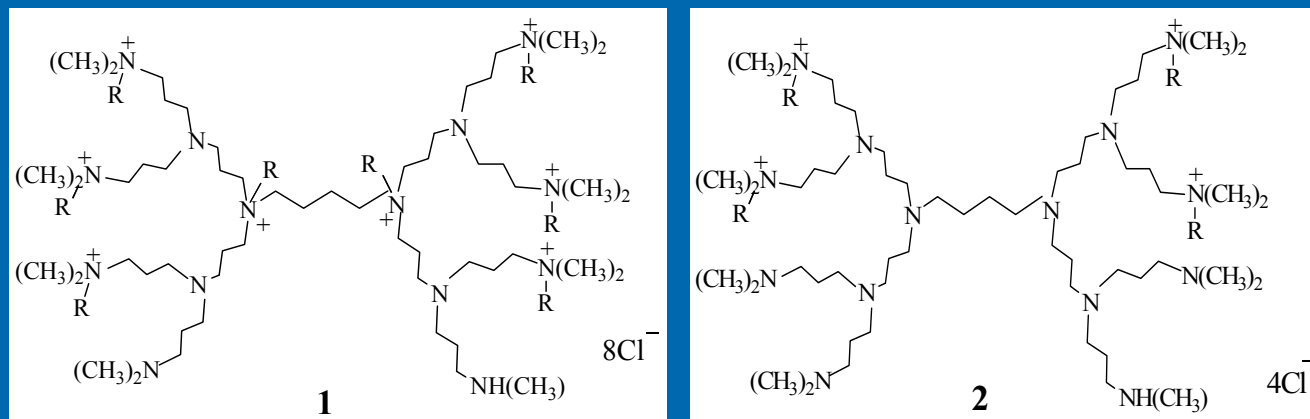


Рис. 16. Структурные формулы катионных поли(пропиленимин)-овых дендримеров второго поколения

Значения критической концентрации агрегации для дендримеров 1 и 2 составляет $9 \cdot 10^{-5}$ М и $3.8 \cdot 10^{-4}$ М соответственно. Методом динамического светорассеяния определены размеры агрегатов дендримеров 1 и 2 в кислой и щелочной средах. При концентрациях, превышающих ККА, дендример 1 существует в виде больших агрегатов, диаметр которых превышает 300 нм, тогда как дендример 2 представлен преимущественно в виде мономерных или димерных частиц диаметром 4.5 нм.

Так как дендримеры имеют сложное строение, применение в этом случае номенклатуры ИЮПАК весьма затруднительно. Существует несколько альтернативных схем. Чаще всего названия дендримерам дают следующим образом: ЯДРО-*dendr*-(концевые группы)_n. Здесь «ЯДРО» – 1,4-диаминобутан или 1,2-диаминоэтан, слово «*dendr*» обозначает наличие разветвленных цепей, т. е. принадлежность молекул к классу дендримеров, в скобках указываются концевые группы, содержащиеся в количестве *n*.

Мицеллярный катализ

Мицеллы коллоидных ПАВ, а также капли микроэмульсий могут влиять на протекание различных химических реакций. Одной из областей применения коллоидных ПАВ является так называемый мицеллярный катализ. При этом немаловажную роль играет относительная дешевизна наиболее употребительных ПАВ, поскольку во многих случаях масса ПАВ, необходимая для ускорения различных реакций, намного меньше, чем масса необходимого для той же цели дорогостоящего органического растворителя (например, диметилсульфоксида, диметилформамида или ацетонитрила).

Явление мицеллярного катализа обусловлено изменением концентраций субстрата и реагентов вследствие связывания их мицеллами (концентрирования), а также влиянием мицелл на константы скорости и равновесия вследствие изменения "микроокружения" реагентов по сравнению с водной фазой. Константы скорости некоторых реакций увеличиваются в тысячи раз. Обычно реакции протекают на поверхности мицелл.

Наиболее важным для промышленности проявлением мицеллярного катализа является эмульсионная полимеризация. Эта разновидность полимеризации ненасыщенных углеводородов протекает в эмульсиях мономера, стабилизированных коллоидным ПАВ ("мылом"), то есть в эмульсии типа масло/вода. Общепринятой является схема А. И. Юрженко, в соответствии с которой полимеризация идет внутри или на поверхности мыльных мицелл, причем последних в водной среде в миллионы раз больше, чем капелек эмульсии.

Мицеллы ПАВ солюбилизируют углеводород-мономер, а также и олеофильный инициатор. Полимер оказывается также солюбилизированным мицеллами ПАВ, а новые порции мономера поступают в мицеллы за счет набухания образующегося полимера в собственном мономере. В результате происходит "разбухание" мицелл, превращение их в частицы микроэмульсий (рис. 17).

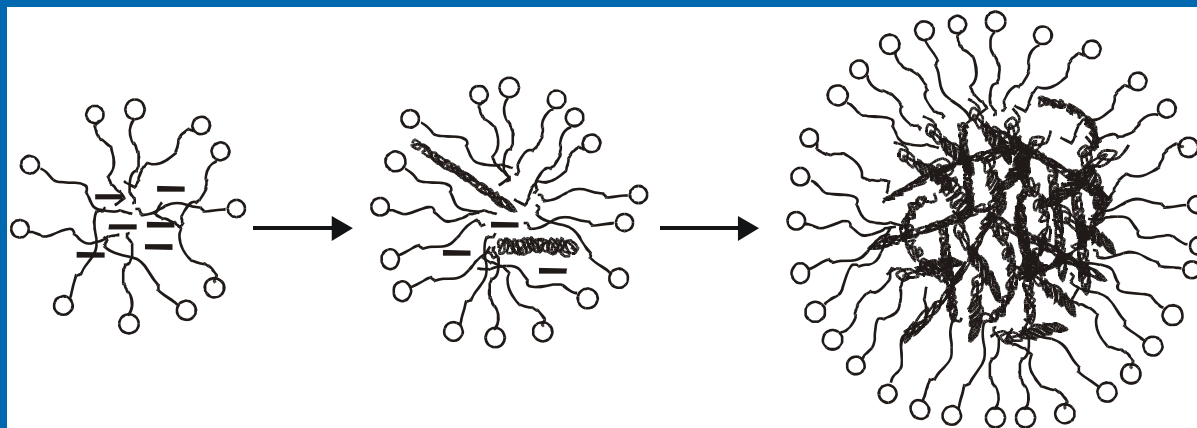


Рис. 17. Стадии эмульсионной полимеризации (по А. И. Юрженко)

Так искусственным путем происходит образование латекса с размерами частиц $d \sim (10 - 100)$ нм, что на один – два порядка меньше размеров капель эмульсий исходных мономеров. Затем непрореагировавший мономер отгоняют, а коагуляцией латекса получают *искусственный каучук*, из которого в промышленности получают тысячи различных изделий.