

УДК 123.45.678

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХФАЗНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ

© 2023 г. Р. А. Гумеров¹, М. В. Анахов¹, И. И. Потемкин^{1,*}

Поступило 03.02.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принято к публикации 24.04.2023 г.

Методом диссипативной динамики частиц впервые смоделирована реакция двухфазного катализа с адсорбированными на границе фаз микрогелями с каталитическими группами. Показано, что скорость каталитического процесса возрастает со степенью деформации полимерной сетки, которая зависит от доли сшивателя и растворимости полимера в обеих фазах. Установлено, что наибольшая скорость катализа наблюдалась для случая, когда микрогель оказывался растворим в обеих фазах ввиду увеличения его пористости (по сравнению с амфифильными микрогелями) и площади контакта “вода—микрогель—масло” с одновременным уменьшением времени достижения реагентами каталитических групп за счет уплощения микрогеля. Полученные результаты могут быть полезны для повышения эффективности широкого спектра каталитических реакций рассмотренного типа за счет применения сетчатых макромолекул.

Ключевые слова: двухфазный катализ, микрогели, диссипативная динамика частиц

DOI: 10.31857/S268695352360006X, EDN: ZIEVFY

ВВЕДЕНИЕ

Микрогели — уникальные макромолекулярные объекты, представляющие собой полимерные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Они сочетают в себе свойства полимеров, твердых коллоидных частиц и поверхностно-активных веществ [1, 2]. Будучи набухшими в хорошем растворителе, сетки могут деформироваться и становятся проницаемыми для него. В плохом же растворителе микрогели коллапсируют и приобретают в этом состоянии свойства твердых коллоидов. Кроме того, коллоидоподобное поведение проявляется в виде кристаллизации при увеличении концентрации частиц в растворе [3]. Наконец, микрогели известны своей высокой активностью на границе раздела жидкостей: адсорбируясь на межфазную границу, частицы претерпевают деформацию и уплощение, одновременно экранируя контакты между жидкостями и тем самым понижая поверх-

ностное натяжение, что позволяет провести параллель между такими объектами и поверхностно-активными веществами [4].

Современные методы синтеза позволяют получать микрогели заданного химического состава. Особый интерес представляют коллоидные сетки, содержащие различного рода каталитические группы (в том числе органокатализаторы [5]), поскольку они, подобно полимерным мицеллам [6–9], молекулярным щеткам [10, 11] и сверхразветвленным полимерам [12], могут служить основой для систем гетерогенного и межфазного катализа [13–19]. Недавние исследования показали, что скорость каталитического процесса в таких системах зависит как от доли катализатора, так и от структурных характеристик микрогеля [16, 17]. Однако данные выводы были сделаны лишь для отдельных систем, и в случае двухфазного катализа вопрос о влиянии таких параметров на скорость процесса остается малоизученным.

Наряду с экспериментальными исследованиями и теоретическими расчетами, компьютерное моделирование представляет собой удобный инструмент, позволяющий не только объяснить наблюдаемые явления, но и предсказать новые эф-

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

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

фекты. В частности, моделирование термочувствительных микрогелей показало прямую корреляцию между скоростью межфазного катализа и числом контактов между каталитическими группами и гидрофобными реагентами, которое, в свою очередь, зависело от степени локализации сетчатых макромолекул в органической фазе [18]. Кроме того, для микрогелей, адсорбированных на межфазной границе, показана возможность смешивания жидкостей в объеме сетки [20, 21]. Однако непосредственного моделирования процесса межфазного катализа в присутствии сетчатых частиц до сих пор не проводилось.

Настоящая работа посвящена изучению влияния химической структуры одиночных полимерных микрогелей на скорость межфазного катализа методом мезоскопического компьютерного моделирования.

МОДЕЛЬ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

В качестве метода исследования была выбрана диссипативная динамика частиц (ДДЧ) [22–24], относящаяся к методам мезоскопического моделирования. В стандартном варианте ДДЧ все компоненты системы моделируются в явном виде посредством их аппроксимации сферическими частицами эквивалентного размера и массы, в то время как каждый тип частиц (далее – ДДЧ-частиц) включает в себя группы атомов или молекулы низкомолекулярного вещества. Частицы взаимодействуют друг с другом посредством парных аддитивных сил:

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

где \mathbf{F}_{ij}^C – консервативная сила, отвечающая за отталкивание между частицами посредством “мягкого” потенциала, характеризуемого параметром a_{ij} [22] (чем больше его значение, тем сильнее будет отталкивание между частицами i и j); \mathbf{F}_{ij}^D , \mathbf{F}_{ij}^R – соответственно диссипативная и случайная силы, играющие в сочетании роль термостата; \mathbf{F}_{ij}^B – сила, удерживающая частицы полимера в цепи и действующая только между соседними частицами цепочки, описываемая в данном случае гармоническим потенциалом с коэффициентом жесткости k_s и равновесной длиной связи r_0 . Сумма в формуле (1) берется по всем N частицам в системе, а первое слагаемое присутствует только в пределах радиуса обрезки потенциала r_c , обычно служащего характерной шкалой размеров. Эволюция системы описывается системой N уравнений Ньютона, где все величины измеряются в единицах массы частиц m , тепловой энергии $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – температура) и радиуса обрезки r_c . Средняя плотность систем ρ при-

нимается равной трем, что является стандартным значением [24]. В таком случае значение параметра a_{ij} (в единицах $k_B T/r_c$) может быть связано с параметром Флори–Хаггинса χ_{ij} линейным соотношением [24]:

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

где $a_{ii} = 25$ для всех ДДЧ-частиц одного типа [22, 24].

Модели микрогелей были сконструированы на основе алмазоподобной решетки [18, 20, 21] по следующему алгоритму: (i) полностью вытянутые субцепи полимера соединяются тетрафункциональными частицами сшивателя, расположенными в узлах элементарной ячейки; длина субцепей определяет степень сшитости микрогеля – чем короче субцепи, тем более плотно шит микрогель; (ii) на основе ячейки строится трехмерная сетка, состоящая из нескольких продублированных вдоль осей координат исходных ячеек; (iii) для достижения сферической формы в центре структуры помещается сфера заданного радиуса, вне которой все частицы удаляются. Были рассмотрены сетки с длиной субцепей $M = 5, 10$ (доля сшивателя примерно 10 и 5% соответственно [21]) и общим числом порядка 50000 частиц. Далее к сегментам субцепей сорта А в качестве боковых групп были привиты частицы катализатора сорта С, доля которых c_{cat} составляла 5 и 10% от начального числа сегментов. Кроме того, была изучена амфифильная сетка, где половина частиц микрогеля состояла из частиц сорта А, а вторая – из частиц сорта В [21]. Сами субцепи рассматриваются как гибкие, вследствие чего были выбраны следующие параметры сил связей: $k_s = 100$ и $r_0 = 0.7$ [25].

Моделируемые системы содержали частицы жидкостей сорта О (масло) и W (вода), играющих роль номинальных органического растворителя (масло) и воды и считающихся несовместимыми друг с другом (табл. 1). Выбор параметра $a_{OW} = 60$ позволит обеспечить плоскую межфазную границу и пренебрежимо малую долю воды/масла в соответствующей противоположной фазе [20]. Помимо этого, системы также содержали частицы реагентов сортов S_W и S_O , совместимых с водой и маслом соответственно и имеющих для удобства одинаковые взаимодействия с противоположными фазами. Для случая амфифильной сетки сегменты сорта В растворимы только в масле, а сегменты сорта А – только в воде [21]. В остальных случаях сегменты микрогелей рассматривались как растворимыми, так и нерастворимыми в масле. Наконец, частицы катализатора для всех случаев считались растворимыми только в водной фазе, но при этом совместимыми с обоими сортами реагентов [16]. Полный набор параметров взаимодействия a_{ij} (включая продукты реакции P_W и P_O , см. далее) для всех сортов ДДЧ-частиц приведен в табл. 1.

Моделирование систем проводили в программном пакете LAMMPS с открытым исходным кодом [26] и с шагом по времени $\Delta t = 0.02\tau$, где τ – характерная единица времени [24]. Частицы помещались 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 составляла 20% от каждой фазы. Одиночные микрогели, адсорбированные на сформированной плоской межфазной границе “вода–масло”, изначально уравнивались в течение 1×10^6 шагов. Далее в течение 5×10^6 шагов (времени, необходимом для достижения более 70% конверсии субстратов в продукты, см. далее) моделировалась каталитическая реакция, реализуемая по схеме 1): (i) когда частица субстрата S_w или S_o оказывается рядом с частицей катализатора на расстоянии меньше, чем R_{react} , то с вероятностью $p = 0.5$ между ними формируется временная связь; (ii) если в течение промежутка времени, равного 100 шагам, к связанной с катализатором частице реагента приблизится на такое же расстояние R_{react} частица реагента из противоположной фазы, то между ними также образуется временная связь с той же вероятностью $p = 0.5$; (iii) считается, что в этот момент все условия для реакции выполняются, происходит превращение частиц субстратов 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 [16].

Таблица 1. Параметры взаимодействия ДДЧ-частиц (в единицах $k_B T/r_c$)

a_{ij}	A	B	C	W	O	S_w	S_o	P_w	P_o
A	25	35	25	25	25;35	25	35	25	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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения моделируемых систем по прошествии 2.5×10^6 шагов от начала реакции приведены на рис. 1. Локализация и деформация микрогелей на межфазной границе являются следствием экранирования невыгодных взаимодействий “вода–масло” и понижением поверхностной энергии системы [4, 20]. Визуальный анализ изображений позволяет сделать вывод, что наименьшая скорость катализа наблюдается для случая, показанного на рис. 1а, соответствующего микрогелю с наименьшей длиной субцепи и долей каталитических групп ($M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$). В то же время скорость процесса повышается как при увеличении доли каталитических групп в сетке (рис. 1б), так и при увеличении длины субцепи (рис. 1в), повышении афинности полимерной сетки к органической фазе (рис. 1д) или при переходе от гомополимерной сетки к амфифильной (рис. 1г). Для

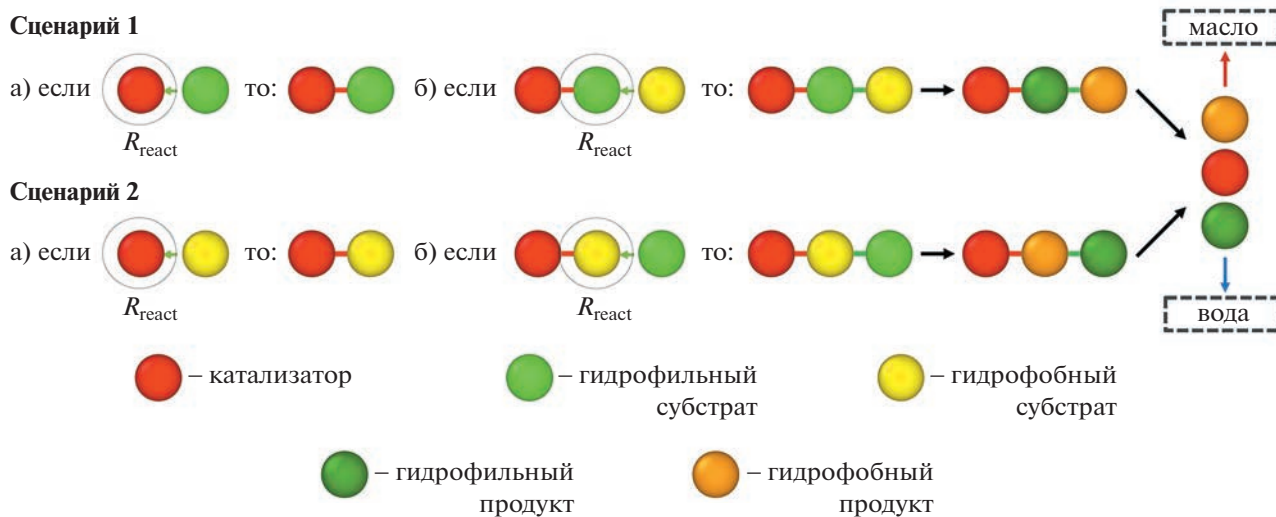


Схема 1. Сценарии реакции межфазного катализа, реализуемого в моделировании.

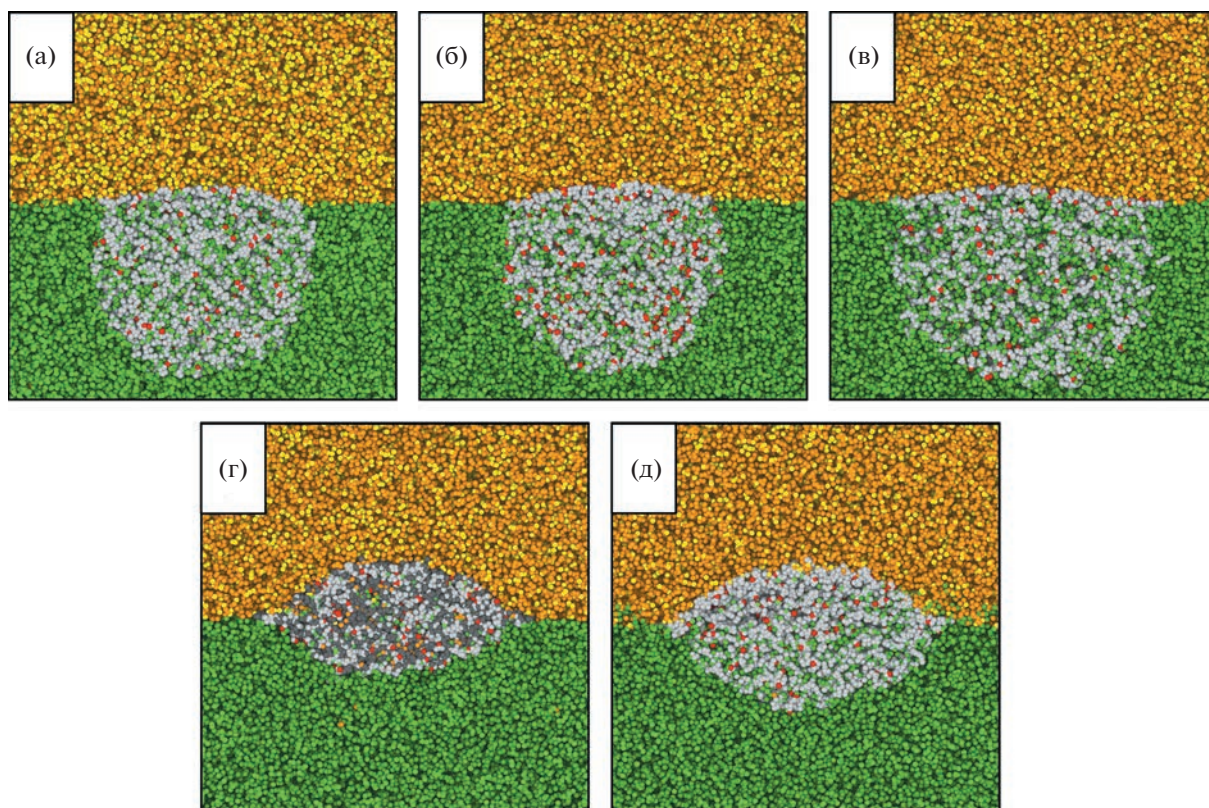


Рис. 1. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями в процессе межфазного катализа на шаге моделирования $t = 2.5 \times 10^6$. Частицы микрогеля показаны серым и темно-серым цветами, цвета остальных частиц соответствуют их цветам на схеме 1. Характеристики микрогелей: (а) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (б) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 10\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (в) $M = 10$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (г) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$, амфифильная сетка; (д) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 25$.

последних трех случаев можно заметить, что площадь, занимаемая микрогелем на межфазной границе, оказывается большей, чем для случая на рис. 1а, за счет увеличения степени деформации [20, 21]. Вследствие этого вероятность контактов частиц катализатора с субстратами обоих типов возрастает. Таким образом, данный эффект является одним из основных факторов, повышающих скорость межфазной реакции аналогично повышению доли катализатора в сетке.

Для более детального анализа моделируемых систем и количественной оценки скорости реакций в них были построены графики зависимости степени превращения реагентов от времени моделирования (рис. 2). Можно видеть, что эффективность от удвоения доли катализатора в сетке сопоставима с эффективностью уменьшения плотности сшивки (рис. 2, кривые 2 и 3). Кроме того, переход к амфифильному микрогелю приводит к еще большему ускорению реакции (кривая 4), а наибольшая эффективность наблюдается для случая, когда сетка оказывается растворима в обеих фазах (кривая 5). Причинами различий между скоростями катализа в рассматриваемых системах являются следующие факторы. С одной

стороны, уменьшение плотности сшивки способствует увеличению степени набухания сетки и ускорению диффузии вещества внутрь нее, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции. С другой стороны, в этом случае значительная часть катализатора остается локализованной вдали от органической фазы, по сравнению с более плотно сшитыми амфифильной сеткой и сеткой с одинаковой растворимостью в жидкостях (рис. 1). Помимо более симметричного расположения относительно межфазной границы внутри последних, как ожидается, должно также происходить смешивание жидкостей, приводящее к повышению вероятности тройных контактов между катализатором и субстратами [20, 21]. При этом доля полимера в амфифильном микрогеле оказывается большей, что является причиной замедления реакции относительно гомополимерной сетки (рис. 2, кривые 4 и 5 соответственно).

Для подтверждения выводов по изучаемым системам были построены профили плотности вдоль нормали к межфазной границе через центральную часть полимерных сеток (рис. 3). Видно, что плотность полимера оказывается нерав-

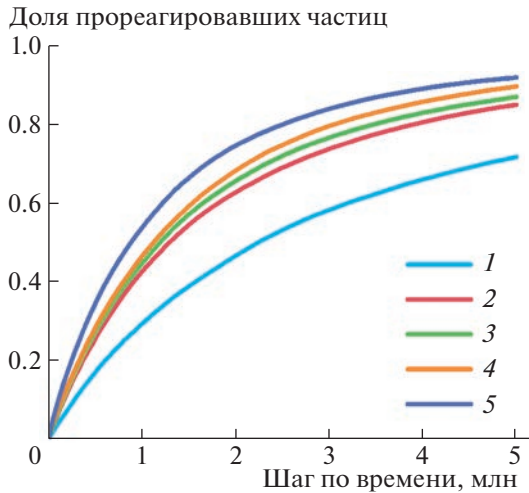


Рис. 2. Зависимость доли прореагировавших частиц субстратов от времени для каталитических систем с микрогелями со следующими характеристиками: (1) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (2) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 10\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (3) $M = 10$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (4) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$, амфифильная сетка; (5) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 25$.

номерно распределенной внутри микрогелей и в случае гомополимерных сеток имеет максимум вблизи самой границы (координата $z = 0$) за счет экранирования контактов между несмешивающи-

мися фазами, что согласуется с прошлыми исследованиями [18]. В то же время, как и ожидалось, доля водорастворимого субстрата S_w в объеме сетки оказывается наибольшей при наименьшей плотности сшивки (рис. 3в). Внутри же амфифильной сетки наблюдается равномерное перемешивание жидкостей и растворенных в ней реагентов, однако их суммарная объемная доля оказывается наименьшей (рис. 3г). Наконец, при одинаковой растворимости в фазах видно, что, несмотря на то, что микрогель заполнен только водой и соответствующим субстратом, его положение оказывается более симметричным относительно межфазной границы (рис. 3д). Следует отметить, что состав жидкостей внутри такого микрогеля отличается от случая сетки без гидрофильного катализатора, где разделение фаз происходило строго в координате $z = 0$ [20].

Для завершения количественного анализа систем было рассчитано среднее число парных и тройных контактов между частицами катализатора и субстратами обоих сортов. Результаты приведены на рис. 4. Можно видеть, что при фиксированной концентрации катализатора наибольшее число контактов с гидрофильным субстратом S_w будет у микрогеля с наименьшей плотностью сшивки, а наименьшее — у амфифильного (столбики 3 и 4 на рис. 4а). Одновременно с этим для последнего случая число контактов с гидрофоб-

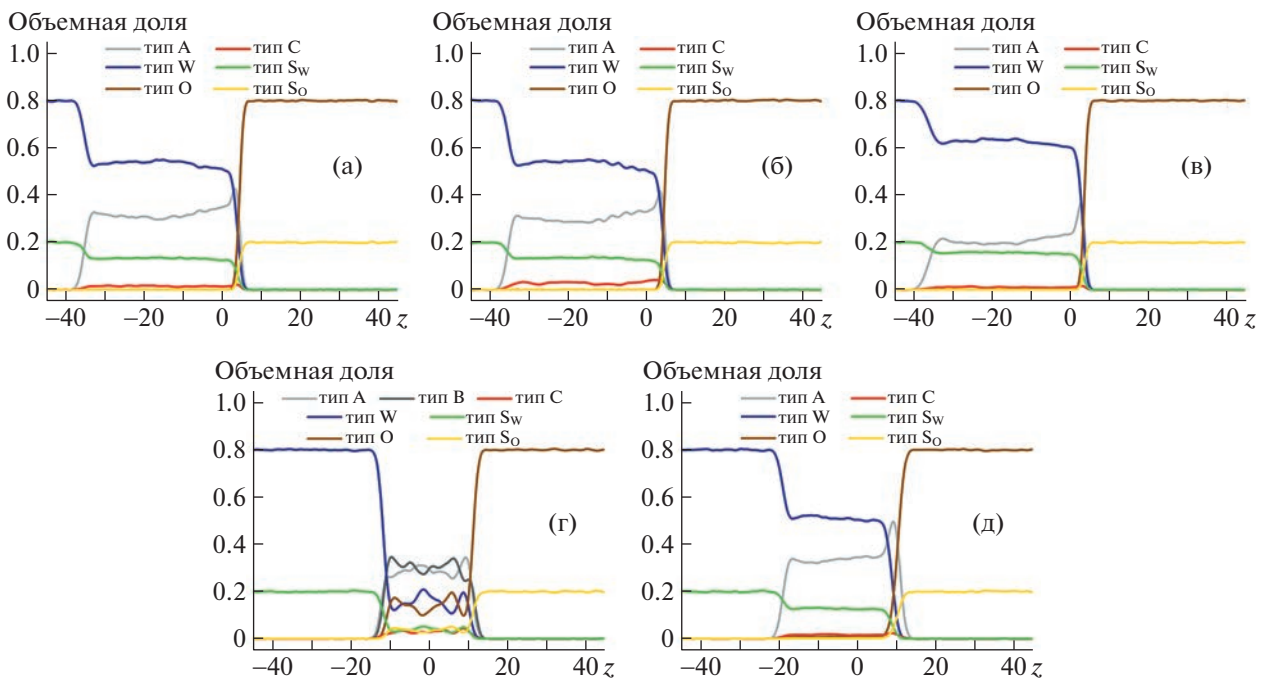


Рис. 3. Профили плотности вдоль нормали к границе фаз через центр масс микрогелей (оси z) для каталитических систем со следующими характеристиками: (а) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (б) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 10\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (в) $M = 10$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (г) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$, амфифильная сетка; (д) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 25$. Координата $z = 0$ соответствует межфазной границе вне микрогеля.

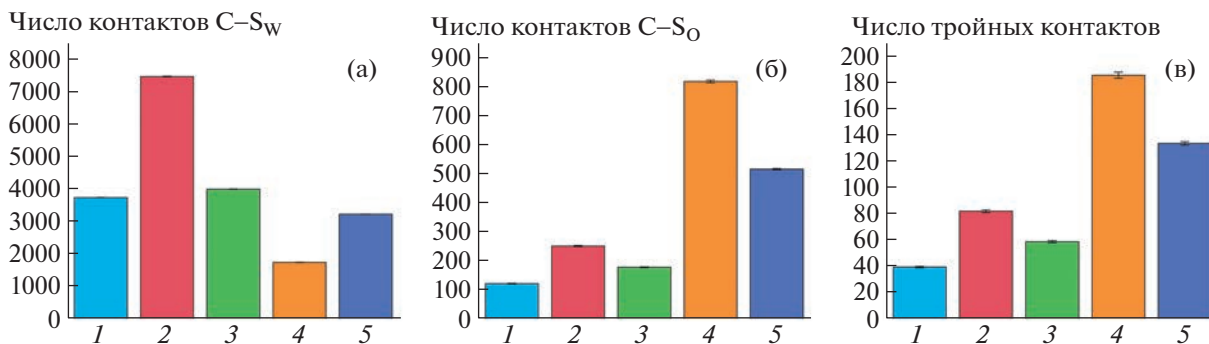


Рис. 4. Среднее число парных (а), (б) и тройных (в) контактов между частицами катализатора и субстратами S_w (а) и S_o (б) для каталитических систем с микрогелями со следующими характеристиками: (1) $M = 5$, $c_{cat} = 5\%$, $a_{AO} = 35$; (2) $M = 5$, $c_{cat} = 10\%$, $a_{AO} = 35$; (3) $M = 10$, $c_{cat} = 5\%$, $a_{AO} = 35$; (4) $M = 5$, $c_{cat} = 5\%$, $a_{AO} = 35$, амфифильная сетка; (5) $M = 5$, $c_{cat} = 5\%$, $a_{AO} = 25$.

ным субстратом S_o и число тройных контактов будут наибольшими среди всех рассматриваемых систем (рис. 4б, в). Второе место по количеству контактов подобного рода занимает микрогель с одинаковой растворимостью в воде и масле, что в совокупности с практически вдвое большим, чем для амфифильной сетки, количеством контактов $C-S_w$ обеспечивает наибольшую скорость межфазной реакции.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что наибольшая эффективность рассмотренной межфазной каталитической реакции достигается путем выбора сетки, обеспечивающей как наибольшую площадь покрытия межфазной границы, так и наибольшее число контактов между несмешивающимися фазами. Поскольку случай гомополимерного микрогеля, одинаково растворимого в водной и органической фазах, может считаться предельным и подходящим только для ограниченного числа полимерных основ (например, микрогели на основе поли-*N*-изопропилакриамида хорошо растворимы в воде и 1-октаноле, в то время как данные растворители плохо смешиваются между собой [27]), то наилучшим выбором будет амфифильная полимерная сетка с умеренной плотностью сшивки.

Помимо уже рассмотренных структурных параметров микрогеля важную роль будут также играть пространственное распределение каталитических групп внутри сетки [17], распределение точек сшивки (равномерное или варьирующееся от центра сетки к периферии), а также доля гидрофобных групп в случае амфифильных частиц. Наконец, наличие или отсутствие полости внутри микрогеля также может влиять на скорость каталитического процесса. Данные вопросы будут рассмотрены в последующих работах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом мезоскопического моделирования была изучена реакция межфазного катализа в присутствии микрогелей различной структуры. Установлено, что плотность сшивки и амфифильность сетки являются главными параметрами, позволяющими существенно изменять скорость реакции на границе несмешивающихся жидкостей. Полученные результаты показывают высокий практический потенциал применения коллоидных сеток для повышения эффективности межфазных каталитических процессов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Моделирование было проведено на суперкомпьютере “Ломоносов-2” [28].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-30013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karg M., Pich A., Hellweg T., Hoare T., Lyon L.A., Crasous J.J., Suzuki D., Gumerov R.A., Schneider S., Potemkin I.I., Richtering W. // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 6231–6255. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04304>
2. Anakhov M.V., Gumerov R.A., Potemkin I.I. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.002>
3. Lyon L.A., Fernandez-Nieves A. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2012. V. 63. P. 25–43. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143735>
4. Richtering W. // *Langmuir*. 2012. V. 28 P. 17218–17229. <https://doi.org/10.1021/la302331s>
5. Zlotin S.G., Kucherenko A.S., Beletskaya I.P. // *Russ. Chem. Rev.* 2009. V. 78. P. 737–784. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n08ABEN004040>

6. *Beletskaya I.P., Kashin A.N., Litvinov A.E., Tyurin V.S., Valetsky P.M., van Koten G.* // *Organometallics*. 2006. V. 25. P. 154–158.
<https://doi.org/10.1021/om050562x>
7. *Beletskaya I.P., Khokhlov A.R., Tarasenko E.A., Tyurin V.S.* // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692. P. 4402–4406.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.06.056>
8. *Beletskaya I.P., Kashin A.N., Khotina I.A., Khokhlov A.R.* // *Synlett*. 2008. P. 1547–1552.
<https://doi.org/10.1055/s-2008-1078430>
9. *Beletskaya I.P., Selivanova A.V., Tyurin V.S., Matveyev V.V., Khokhlov A.R.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2010. V. 46. P. 157–161.
<https://doi.org/10.1134/S1070428010020016>
10. *Xiong L., Zhang H., Zhong A., He Z., Huang K.* // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 14778–14781.
<https://doi.org/10.1039/c4cc06573e>
11. *Ahmed E., Cho J., Friedmann L., Jang S.S., Weck M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 2. P. 2316–2326.
<https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00367>
12. *Hajji C., Haag R.* Hyperbranched Polymers as Platforms for Catalysts. In: *Dendrimer Catalysis*. Gade L.H. (Ed.). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. V. 20. 2006. pp. 149–176.
https://doi.org/10.1007/3418_035
13. *Wiese S., Spiess A.C., Richtering W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 576–579.
<https://doi.org/10.1002/anie.201206931>
14. *Ajmal M., Demirci S., Siddiq M., Aktas N., Sahiner N.* // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 1485–1496.
<https://doi.org/10.1039/C5NJ02298C>
15. *Borrmann R., Palchyk V., Pich A., Rueping M.* // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 7991–7996.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01408>
16. *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. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 9791–9796.
<https://doi.org/10.1002/anie.201901161>
17. *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. 76–87.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.005>
18. *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. P. 2983–2993.
<https://doi.org/10.1039/d0ma00407c>
19. *Sabadasch V., Dirksen M., Fandrich P., Cremer J., Biere N., Anselmetti D., Hellweg T.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. P. 49181–49188.
<https://doi.org/10.1021/acscami.2c14415>
20. *Gumerov R.A., Rumyantsev A.M., Rudov A.A., Pich A., Richtering W., Möller M., Potemkin I.I.* // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. P. 612–616.
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00149>
21. *Gumerov R.A., Filippov S.A., Richtering W., Pich A., Potemkin I.I.* // *Soft Matter*. 2019. V. 15. P. 3978–3986.
<https://doi.org/10.1039/C9SM00389D>
22. *Hoogerbrugge P.J., Koelman J.M.V.A.* // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. P. 155–160.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/19/3/001>
23. *Español P., Warren P.* // *Europhys. Lett.* 1995. V. 30. P. 191–196.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/30/4/001>
24. *Groot R.D., Warren P.B.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 4423–4435.
<https://doi.org/10.1063/1.474784>
25. *Gama Goicochea A., Romero-Bastida M., López-Rendón R.* // *Mol. Phys.* 2007. V. 105. P. 2375–2381.
<https://doi.org/10.1080/00268970701624679>
26. *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., Troit C., Plimpton S.J.* // *Comput. Phys. Commun.* 2022. V. 271. P. 108171.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
27. *Komarova G.A., Kozhunova E.Yu., Potemkin I.I.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8549.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238549>
28. *Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A., Sobolev S.I., Sidorov I.Yu., Stefanov K.S., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A.* // *Supercomput. Front. Innov.* 2019. V. 6. P. 4–11.
<https://doi.org/10.14529/jsfi190201>

COMPUTER SIMULATION OF BIPHASIC CATALYTIC PROCESS IN PRESENCE OF POLYMER MICROGELS

R. A. Gumerov^a, M. V. Anakhov^a, and I. I. Potemkin^{a,#}

^a*Lomonosov Moscow State University, Physics Department, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: igor@polly.phys.msu.ru*

Dissipative particle dynamics were used for the first time to simulate the reaction of biphasic catalysis with microgels adsorbed at the phase boundary with catalytic groups. It is shown that the rate of the catalytic process increases with the degree of deformation of the polymer network, which depends on the amount of the crosslinker and the solubility of the polymer in both phases. In this case, the highest rate of catalysis was observed for the microgel soluble in both phases due to an increase in its porosity (compared to amphiphilic microgels) and the “water–microgel–oil” contact area with a simultaneous decrease in the time for reagents to reach the catalytic groups due to the flattening of the microgel. The results obtained can be useful for increasing the efficiency of a wide range of catalytic reactions of the considered type through the use of network macromolecules.

Keywords: biphasic catalysis, microgels, dissipative particle dynamics