

پیشرفت‌های اخیر در طراحی کواسرواسیون پیچیده از مجموعه‌های ماکرو مولکولی و کاربردهای نوظهور

چکیده

کواسرواسیون فرآیندی است که در طی آن یک محلول آبی همگن تحت جداسازی فاز مایع - مایع قرار می‌گیرد و باعث ایجاد دو فاز مایع غیرقابل اختلاط می‌شود که از یک فاز کواسروات غنی از کلئوئید در تعادل با فاز فقیر کلئوئیدی به‌طور هم‌زمان تشکیل شده است. تلاش‌های اخیر به منظور توسعه کواسرواسیون پیچیده از ماکرومولکولی خود مونتاژ کننده، گروه بزرگی از مواد جدید مرتبط با کواسروات را با خواص پیچیده و کاربردهای نوظهور متنوع ایجاد نموده است. در این مقاله، آخرین پیشرفت در استراتژی‌های طراحی کواسرواسیون کمپلکس ماکرومولکولی با توجه به پارامترهای کلیدی مختلف، از جمله ساختار ماکرومولکولی، نسبت اختلاط، قدرت یونی، pH، دما و غیره مورد بحث قرار گرفته است. علاوه بر این، کاربردهای این مواد چند منظوره کواسروات، شامل کپسوله نمودن پیشرفته، بیشتر در چندین حوزه فعال در تصفیه فاضلاب، تصفیه پروتئین، فرمولاسیون مواد غذایی، چسب‌های زیر آب، دارورسانی و حفاظت سلولی خلاصه می‌گردند. در نهایت، دیدگاه‌ها و چالش‌های آینده مربوط به پیشرفت بیشتر کواسروات‌های کمپلکس ماکرومولکولی ارائه گردیده است.

موارد مهم:

کواسرواسیون¹ جداسازی یک محلول آبی همگن به دو فاز مایع که متشکل از یک فاز غنی از کلئوئید (کواسروات²) و کم کلئوئید است. این فرآیند شامل خنثی‌سازی پلیمر باردار توسط برهمکنش‌های الکترواستاتیک و افزایش آنتروپی ناشی از آزادسازی یون‌های مخالف محدود شده توسط زنجیر پلیمر است. نیروی جاذبه‌ی کلوخه‌ها منجر به جدایی فازی که با چگالی بار و وزن مولکولی پلیمرها افزایش می‌یابد. چگالی بار و وزن مولکولی باید در محدوده مناسبی باشند. در بالای این محدوده لخته یا رسوب به دلیل نیروهای جاذبه‌ی بلند برد در بین کلوخه‌ها ایجاد می‌شود اما در پایین محدوده محلول توسط نیروهای دافعه کوتاه برد پایدار می‌شوند. عوامل مختلفی مانند pH، نسبت اختلاط، قدرت یونی و ساختار مولکولی پلیمرها در تشکیل فاز موثر می‌باشد.

¹ Coacervation

² Coacervate

1. جدایی فازی تجمعی

2. فاز غنی از کلئوئید

ساختار مولکولی: ترکیبات شیرال^۳ و توپولوژی بر تشکیل و رفتار کواسرواسیون موثر هستند. با افزایش طول زنجیر، ناحیه‌ی فاز کلوئیدی بزرگ‌تر، چگال‌تر و در برابر نمک مقاوم‌تر می‌شود. زنجیر بلندتر به معنای برهمکنش‌های الکترواستاتیک قوی‌تر است که منجر به افزایش آنتروپی بیشتر در اثر رهایش یون‌های مخالف می‌شود.

نسبت اختلاط: برای پلیمر تک‌بار، استوکیومتری بار نسبت اختلاط را نشان می‌دهد اما برای پلیمرهای دارای بار مثبت و منفی مانند پروتئین‌ها چالش‌های بیشتری وجود دارد.

قدرت یونی (تاثیر نمک): در غلظت‌های پایین نمک، قدرت برهمکنش‌های الکترواستاتیک توسط قدرت یونی تنظیم شده و کواسرواسیون را تسهیل می‌نماید. با افزودن نمک، سیستم می‌تواند از رسوب جامد به کلوئیدی مایع تبدیل گردد اما فاز کلوئیدی در قدرت یونی بالا به دلیل کاهش آنتروپی رهاسازی یون‌های مخالف حل می‌شود. کمپلکس‌های پلی‌الکترولیت آبدوست ضعیف‌ترند. به عنوان مثال، آمین اولیه کوچک اتصال قوی ایجاد می‌نماید اما کربوکسیلات ضعیف است. سولفونات‌های آلیفاتیک برهمکنش ضعیف‌تری از سولفونات‌های آروماتیک تشکیل می‌دهند. جفت‌های ضعیف بیشتر تمایل به تشکیل کلوئید دارند.

pH: برای پلیمرهایی با گروه‌های شیمیایی ضعیف اسیدی یا بازی از جمله کربوکسیلات‌ها و آمین‌ها، تغییرات pH بر درجه‌ی یونیزاسیون و برهمکنش‌های الکترواستاتیکی موثر می‌باشد.

دما: اغلب این سیستم‌ها وابستگی نسبتاً ضعیفی به دما دارند. در کمپلکس‌هایی از پلی‌الکترولیت‌های مخالف با کنترل آنتروپی رفتار LCST^۴ مشاهده می‌شود.

نتیجه‌گیری

علی‌رغم این واقعیت که کواسرواسیون یک مبحث شناخته شده است، کواسرواسیون ماکرومولکولی به دلیل طیف گسترده کاربردهایش همچنان یک زمینه کاربردی و فعال است. در این مقاله پیشرفت‌های اخیر در تهیه کواسرواسیون و پارامترهای مهم شکل‌گیری موثر آنها و همچنین ویژگی‌های خاص و کاربردهای امیدوارکننده و متنوع آنها را در زمینه‌های مختلف به‌طور خلاصه گردآوری شده است. انتظار می‌رود این مقاله بتواند درک جامعی را در زمینه کواسرواسیون ارائه نماید و به محققان این زمینه کمک کند تا ساختارهای مولکولی را به درستی

³ Chiral

⁴ Lower critical solution

طراحی نمایند، برهمکنش‌های غالب را کنترل کنند، کواسرواسیون را با خواص مطلوب تولید نمایند و درنهایت کاربردهای آن را ارتقاء بخشند. با این وجود هنوز چالش‌هایی برای توسعه بیشتر کواسرواسیون وجود دارد که باید بر آنها غلبه نمود. کواسرواسیون‌ها به دلیل رابط آبدوست و میکروزون آبگریز^۵ می‌توانند طیف وسیعی از املاح را در خود محصور کرده و تثبیت نمایند. این ویژگی‌ها باعث می‌شوند که مواد مبتنی بر کواسرواسیون به‌عنوان سیستم انتقال یا ساختارهای کپسوله شده از کاتالیز سبز تا زیست سلولی مورد استفاده قرار گیرند. کواسرواسیون اخیراً در زیست‌شناسی به‌طور ویژه‌ای مورد استقبال قرار گرفته است و در این علم به‌عنوان پروتوسل یا مدل اندامک‌های بدون غشاء استفاده می‌گردد که این رشته هنوز هم یک رشته نسبتاً جدید است. اما در این زمینه نقش در عاملیت سلولی نیاز به کسب بینش بیشتری دارد. کواسرواسیون به‌طور گسترده‌ای در جداسازی ترکیبات از سیستم‌های آبی از جمله حلال‌های آلی، رنگ‌ها و پروتئین‌ها استفاده می‌شود. بنابراین این تکنیک قرار است کاندید امیدوارکننده‌ای در جداسازی ترکیبات شیرال باشد که به ندرت گزارش شده است. بنابراین یکی دیگر از جهت-گیری‌های جالب برای سیستم‌های جداسازی کواسروات شیرال، قابلیت گسترش برای جداسازی کواسروات ترکیبات شیرال می‌باشد. به‌ویژه تقاضای فزاینده‌ای برای ساخت کواسروات تهیه شده از پلیمرهای زیستی با سازگاری زیست محیطی و پایداری وجود دارد که بتوان از آن برای کپسوله‌سازی و انتقال ذرات فعال خاص استفاده نمود. گسترش دامنه مواد مبتنی بر کواسروات نیاز به درک عمیق عملکرد فاز کواسروات‌ها دارد. در سال‌های اخیر هم تحقیقات تئوری و هم آزمایشگاهی در زمینه کواسرواسیون پیشرفت قابل توجهی نموده است. جدا از قدرت یونی، pH و کنترل دما تمرکز زیادی بر سطح مولکولی با درک اصول شیمیایی توپولوژی مولکولی، صورت گرفته است. اگرچه در بسیاری از تلاش‌ها، دستورات عمل‌هایی برای درک بهتر کواسرواسیون ارائه شده است، با این حال توصیف دقیق مسیرهای آن و پیش‌بینی خواص در طیف گسترده‌ای از پارامترها یک چالش بزرگ است. به‌ویژه ایجاد رابطه بین ساختار و ویژگی‌ها بسیار دشوار است. اغلب رسوبات نامطلوب کمپلکس غیرتعادلی به جای کواسرواسیون تشکیل می‌گردند و هنوز هیچ پیش‌بینی از چگونگی وقوع این حالت به دست نیامده است. علاوه بر این، به نظر می‌رسد کواسرواسیون از اثر تشدید کنندگی برهمکنش‌های بین مولکولی و آنتروپی هیدراتاسیون^۶ ایجاد می‌گردد، با این حال سهم هیدراتاسیون در فعل و انفعالات متقابل کواسرواسیون ناچیز است. تئوری‌های مدرن متنوع بسیاری از مشکلات محدودکننده را حل نموده‌اند. هنوز هیچ نظریه واحدی وجود ندارد که به‌طور

⁵ Hydrophobic microzone

⁶ Hydration entropy

کامل به تمام موارد مشاهده شده در کواسرواسیون بپردازد. منطقی است باور گردد که نظریه‌ها و مدل‌های دقیق‌تر در آینده نزدیک برای مشکلات غلبه خواهند نمود. چنین مسائل اساسی می‌تواند روند شبیه‌سازی‌های کامپیوتری را نیز آسان‌تر نماید. واضح است که تلاش‌های محاسباتی بیشتر برای پیش‌بینی ویژگی‌های کواسرواسیون، کمک به درک پدیده‌های فیزیکی اساسی و یا هدایت طرح آزمایشی می‌نمایند. تلاش‌های مشترک بین تحقیقات تجربی و تئوری به طراحی هوشمندانه مجموعه‌ای متنوع از مواد مهیج و الهام‌بخش در آینده کمک خواهد نمود.

Reference

Zhou L, Shi H, Li Z, He C. Recent advances in complex coacervation design from macromolecular assemblies and emerging applications. *Macromolecular Rapid Communications*. 2020 Nov;41(21):2000149.