

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 1-АЛКИЛ-4-АЗА-1-АЗОНИАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАН БРОМИДОВ

© 2020 г. Е. П. Жильцова^а, М. Р. Ибатуллина^{а, *}, С. С. Лукашенко,
И. Р. Низамеев^б, М. К. Кадилов^а, Л. Я. Захарова^а

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^бКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева,
ул. К. Маркса, 10, Казань, 420111 Россия

*e-mail: marina_ibatullina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2019 г.

После доработки 11.06.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

Показана каталитическая активность супрамолекулярных систем на основе комплексов 1-алкил-4-аза-1-азониабцикло[2.2.2]октан бромида (Алк = C_nH_{2n+1}, n = 16, 18) с нитратом лантана в реакции гидролитического разложения 4-нитрофенил-О-алкилхлорметилфосфонатов (Алк = C_nH_{2n+1}, n = 4, 6). Установлено, что ускорение реакции обусловлено формированием наноразмерных агрегатов различного размера и типа (небольших мицелл и более крупных надмолекулярных структур), которые эффективно связывают реагенты. Константы связывания фосфонатов с агрегатами составляют более 3–4 порядков. Каталитическая активность металлокомплексных систем проявляется при более низком, по сравнению с лигандами, содержании амфифила в растворе.

Ключевые слова: монокватернизованный 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан, металлокомплекс, поверхностно-активное вещество, агрегация, катализ

DOI: 10.31857/S0453881120010165

В области каталитической химии 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (ДАБЦО) известен как эффективный, селективный, нетоксичный катализатор широкого круга процессов, что нашло отражение как в авторских статьях, так и в обзорах [1–4]. Гидрофобизация ДАБЦО по атомам азота и перевод его в солевую структуру (моно-, дикватернизованные и поликатионные структуры) придает ему новые практические свойства (антигидрофобный эффект [5], биологическая активность [6], функционирование в роли потенциал-управляемых блокаторов калиевых каналов [7], переносчиков нуклеотид- и нуклеозидфосфатов [8, 9], ионнообменников [10]). В синтетическом аспекте важной особенностью алкилированных ДАБЦО является их способность выступать в качестве компонентов ионных жидкостей для получения продуктов в условиях, удовлетворяющих требованиям зеленой химии [11, 12], катализаторов про-

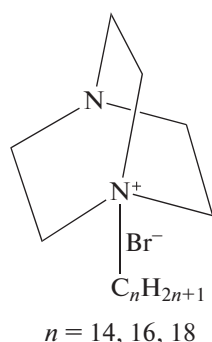
цессов N-алкилирования имидов [13], конденсации кремниевой кислоты до кремния [14], а также проявление каталитической активности в составе искусственных рибонуклеаз [15–17].

Важной особенностью длинноцепных производных ДАБЦО является их способность к самоассоциации в растворе и образованию агрегатов различной морфологии [18, 19]. Это создает условия для сольubilизации и концентрирования реагентов в мицеллярной фазе и ускорения процесса гидролиза 4-нитрофенилдифенилфосфата [18]. Ранее нами была исследована самоассоциация и каталитическая активность моно- и дизамещенных алкилированных производных ДАБЦО [20–22] и показано, что каталитический эффект этих веществ в щелочном гидролизе 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора зависит от заряженности и концентрации бициклического амфифила, гидрофобности субстрата (эфира) и поверхностно-активного вещества (ПАВ), а в случае наличия в растворе соли La³⁺ – количественного соотношения компонентов системы. Присутствие катионов лантана, способных к комплексообразованию с моноалкилированным ПАВ и к проявлению электрофильного катализа, усиливает результи-

Сокращения: БНХФ – О-бутил-О-4-нитрофенилхлорметилфосфонат, ГНХФ – О-гексил-О-4-нитрофенилхлорметилфосфонат, ДАБЦО – 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан, ККМ – критическая концентрация мицеллообразования, ПАВ – поверхностно-активное вещество, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия, D-n – алкилированные производные 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана.

рующее влияние системы. Наблюдаемое для композиции 1-октадецил-4-аза-1-азониабисцикло[2.2.2]октан бромид (D-18) + 0.2 мМ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 мМ NaOH + H_2O ускорение щелочного гидролиза О-бутил-О-4-нитрофенилхлорметилфосфоната (БНХФ) выше, чем для индивидуального D-18 и достигает более двух порядков [21]. В мицеллярных растворах диалкилированного производного ДАБЦО, не способного к комплексообразованию с лантаном, присутствие катионов металла практически не сказывается на каталитической активности мицелл [21].

В настоящей работе спектрофотометрическим методом исследовано влияние супрамолекулярных систем на основе синтезированных комплексов 1-алкил-4-аза-1-азониабисцикло[2.2.2]октан бромидов с нитратом лантана на гидролиз БНХФ и О-гексил-О-4-нитрофенилхлорметилфосфоната (ГНХФ).



D-n

Самоассоциация комплексов состава $[\text{D-14} \cdot \text{La}(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{2D-16} \cdot \text{La}(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{2D-18} \cdot \text{La}(\text{NO}_3)_3]$ в водной среде ранее была показана методами тензиометрии, кондуктометрии, потенциометрии [23–25] (причем критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)_{тенз} равна 2.37, 0.33 и 0.097 ммоль/л соответственно), а в данной работе она подтверждена методами динамического и электрофоретического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилированные производные 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана (D-n, $n = 14, 16, 18$), выступавшие в качестве лигандов, получали кватернизацией ДАБЦО, соответственно, тетрадецил-, гексадецил- и октадецилбромидами по методике [26].

Синтез комплексов D-n с нитратом лантана проводили в метаноле по методике [23]. Неорганическую соль $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, “Acros Organics”, США) использовали без предварительной очистки. Строение и состав полученных металло-ПАВ подтверждали методами ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа [23, 24].

БНХФ и ГНХФ синтезировали по методике [27, 28].

Для приготовления растворов использовали воду, очищенную с помощью системы Direct-Q 5 UV (“Millipore SAS-67120”, Франция).

Размеры агрегатов определяли с использованием системы для характеристики наночастиц (“Malvern Zetasizer Nano”, Великобритания). Угол рассеяния света составлял 173° . Источником лазерного излучения служил газовый He–Ne-лазер с длиной волны 633 нм. Количественные данные обрабатывали способом, описанным в работе [29]. Перед измерениями исследуемые растворы пропускали через фильтр Millipore Millex (0.45 мкм).

ПЭМ-изображения получали на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120 (“Carl Zeiss”, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Пробы наносили на медную сетку 300 меш, покрытую непрерывным слоем формвара. Исходные концентрации растворов тетра- и октадецильных комплексов для метода ПЭМ составляли 0.6 и 0.05 ммоль/л соответственно.

Кинетику реакции гидролиза изучали спектрофотометрическим методом по появлению полосы поглощения 4-нитрофенола при 400 нм на спектрофотометре Specord UV-Vis (“Analytik Jena AG”, Германия). Измерения проводили в термостатируемых кварцевых кюветках ($l = 10$ мм) при 25 ± 0.1 и $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Концентрация субстрата в начале реакции составляла 5×10^{-5} моль/л. Наблюдаемые константы скорости реакций ($k_{\text{набл}}$, с^{-1}) определяли по уравнению первого порядка. Разница значений констант скорости в параллельных измерениях не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика агрегатов, формирующихся в металлокомплексных системах

Методом динамического и электрофоретического светорассеяния был определен гидродинамический диаметр агрегатов (D_h , нм), образующихся в водных растворах комплексов D-n ($n = 14, 16, 18$) с нитратом лантана, лигандов и смесевых композиций лиганд + нитрат лантана, а также дзета-потенциал систем. Для всех исследуемых растворов, как правило, наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам (табл. 1). В области ККМ в растворах гексадецильного и октадецильного комплексов преимущественно образуются агрегаты среднего размера (порядка 60–100 нм) и небольшое число частиц (не более 2.5%) более крупного размера (310–410 и 220–260 нм соответственно). При содержании комплексов, превышающем ККМ, для тетрадецильного и гексадецильного комплексов в основном образуются ассоциаты небольшого размера (порядка 4–7 нм) и незначительное число круп-

Таблица 1. Гидродинамический диаметр комплексов D-14, D-16 и D-18 с нитратом лантана, лигандов и смесей лиганд + нитрат лантана

Соединение	C, mM	D_h (по интенсивности), нм*	D_h (по числу частиц), нм*	PdI^{**}	T, °C
[D-14 · La(NO ₃) ₃]	20	7.2(85.2), 411(14.8)	6.0	0.299	25
	30	5.8	5.0	0.121	
D-14	3	107(33), 404(67.0)	351(2.8), 91(97.2)	0.425	25
	4	86(28.1), 245(71.9)	73	0.356	
	6	87(30.7), 229(69.3)	75	0.468	
D-14 + La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O (1 : 1)	10	6.7(76.3), 354(23.7)	5.8	0.352	25
	30	5.6(90.8), 224.0(9.2)	4.5	0.224	
	40	5.8(82.7), 173(17.3)	4.3	0.308	
[2D-16 · La(NO ₃) ₃]	0.2	93(38.0), 310(62.0)	69	0.384	25
	0.3	104(27.9), 412(72.1)	83(97.5), 339(2.5)	0.463	
	0.5	3.7(10.6), 92(16.6), 325(72.8)	3.6	0.534	
	0.6	6.2(7.5), 82(14.6), 424(77.9)	5.6	0.581	
D-16 + La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O (2 : 1)	0.3	64(14.0), 290(86.0)	58(98.8), 255(1.2)	0.359	25
	0.4	133(35.0), 398(65.0)	114	0.412	
	10	6.8(78.2), 371(21.8)	5.4	0.352	
[2D-18 · La(NO ₃) ₃]	0.1	76(46.1), 219(53.9)	61	0.326	27
	0.3	78(57.8), 256(42.2)	60(99.7), 228(0.3)	0.262	
	0.4	52(19.5), 138(80.5)	42	0.234	
D-18	1	47(16.7), 132(83.3)	39	0.243	
	5	91(31.6), 259(68.4)	74(97.6), 232(2.4)	0.363	30
	10	81(25), 218(75)	69	0.337	
	30	92(46.7), 248(53.3)	62	0.380	
D-18 + La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O (2 : 1)	0.1	92(27.3), 349(72.7)	77(97.8), 295(2.2)	0.404	30
	0.2	72(11.0), 190(89.0)	69	0.339	30
	0.3	78(57.8), 256(42.2)	60(99.7), 228(0.3)	0.262	27
	0.4	52(19.5), 138(80.5)	42	0.234	27
	1	47(16.7), 132(83.3)	39	0.243	27

* В скобках приведена относительная доля частиц данного размера в процентах.

** PdI – индекс полидисперсности систем.

ных частиц (325–425 нм). Для гексадецильного комплекса присутствует также небольшое количество средних частиц с диаметром 80–90 нм. В случае октадецильного гомолога при концентрациях, превышающих ККМ, формируются, главным образом, частицы среднего размера (40–50 нм) и небольшое число более крупных частиц (130–140 нм). При этом наблюдается и концентрационное снижение диаметра средних частиц. В растворах лиганда D-14 в области, близкой к ККМ, и соединения D-18 при близких концентрациях, но существенно превышающих ККМ, образуются агрегаты с размером порядка 60–100 нм и некоторое число частиц (как правило, не выше 2.8%) с размером 220–400 нм. В смешанных растворах D-16(18) + La(NO₃)₃ · 6H₂O (2 : 1) в области ККМ формируются частицы с размером 80–110 нм, ко-

торые с ростом концентрации ПАВ уменьшаются до 5 нм (D-16) и 40 нм (D-18). Число крупных частиц (130–400 нм) в этом случае не превышает 2.2%. В смешанных растворах D-14 + La(NO₃)₃ · 6H₂O (1 : 1) преимущественное образование мелких частиц (4–7 нм) происходит уже при ККМ. Размер крупных частиц варьируется в пределах 170–350 нм.

Величина дзета-потенциала в области ККМ и выше для системы на основе тетрадецильного комплекса лежит в пределах 20–60 мВ, октадецильного комплекса – 50–60 мВ, лигандов D-14 и D-18 – 40–80 мВ, а для смесей D-14 + La(NO₃)₃ · 6H₂O (1 : 1) и D-18 + La(NO₃)₃ · 6H₂O (2 : 1) – 20–60 и 60–110 мВ соответственно.

Таким образом, данные динамического светорассеяния свидетельствуют об образовании в ис-

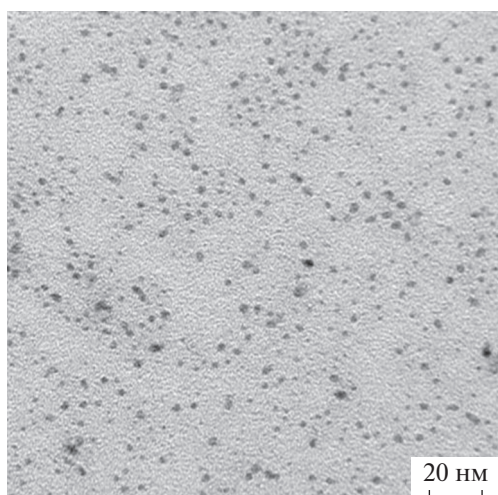


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография наночастиц комплекса $[2D-18 \cdot La(NO_3)_3]$, отражающая формирование мелких частиц.

Таблица 2. Данные ^{31}P ЯМР-спектроскопии ГНХФ и продукта его гидролиза в отсутствие и в присутствии ПАВ при 25°C

Система*	^{31}P δ , м. д.	
	фосфонат	продукт гидролиза
ГНХФ–трис–буфер	18.67	15.02
ГНХФ–трис–буфер–D-16	18.00	14.77
ГНХФ–NaOH**	18.7	15.2

* $C_{ГНХФ} = 0.02$ моль/л, $C_{трис} = 0.045$ моль/л (рН 8.36), $C_{D-16} = 0.02$ моль/л, $C_{NaOH} = 0.025$ моль/л.

** Данные работы [22].

следуемых системах частиц различного размера и типа. Если для растворов тетрадецильного комплекса преимущественное образование частиц мицеллярного типа (с размером до 7 нм) происходит уже в области ККМ, а для гексадецильного металлоПАВ – в области концентраций, превышающих ККМ, то для октадецильного металлоПАВ образуются частицы с диаметром 40–60 нм с тенденцией их концентрационного уменьшения.

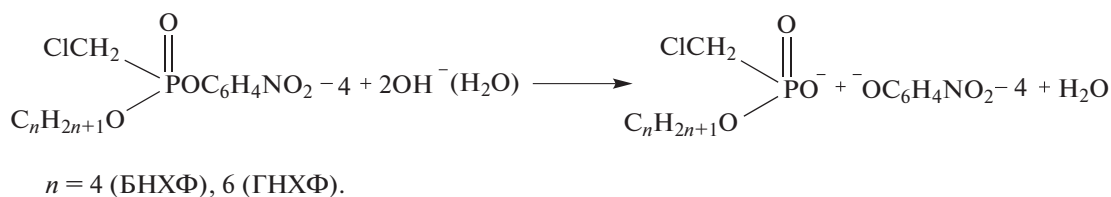


Схема 1.

Полученные для металломицеллярных систем кинетические данные были сопоставлены с ре-

Аналогичная картина наблюдается и для смесевых композиций лиганд + нитрат лантана. При этом, помимо сферических мицелл или частиц среднего размера, в металломицеллярных и смесевых растворах, как правило, образуется небольшое число агрегатов большого размера (130–425 нм). Возможными морфологическими структурами средних и крупных образований в растворах могут быть вытянутые мицеллы или агрегаты везикулярного типа.

Данные метода просвечивающей электронной микроскопии также свидетельствуют о разнообразии видов частиц, формирующихся в металломицеллярных системах. ПЭМ- снимки октадецильного комплекса указывают на образование вытянутых структур шириной порядка 60–107 нм, длиной до 240 нм и с соотношением сторон в пределах 2–3, сфероподобных образований порядка 95 нм, а также мелких сферических частиц размером 2–3 нм (например, последние представлены на рис. 1). На микрофотографиях тетрадецильного комплекса видны сферические частицы с размерами 44–47 и 2.5–4 нм.

Каталитические свойства металломицеллярных систем

Исследование влияния супрамолекулярных систем на основе комплексов D-16 и D-18 с нитратом лантана на гидролиз О-бутил- (БНХФ) и О-гексил-О-4-нитрофенилхлорметилфосфоната (ГНХФ) проводили с использованием трис-буфера (0.05 М, рН 8.0 и 8.3), позволяющего, в отличие от сильнощелочных растворов, проводить реакцию в существенно более мягких условиях. Процесс гидролиза протекает с выделением 4-нитрофенолят-аниона, фиксируемого спектрофотометрически по полосе поглощения при 400 нм, и образованием соответствующих алкилхлорметилфосфоновых кислот (схема 1). Об этом свидетельствуют данные ^{31}P ЯМР по гидролизу ГНХФ (табл. 2). В трис-буфере химический сдвиг сигнала ГНХФ ($\delta^{31}P$) лежит в области 18.0–18.7 м. д., а продукта его гидролиза – в области 14.8–15.0 м. д. Близкие значения химических сдвигов наблюдали также ранее в сильнощелочной среде для ГНХФ (табл. 2) и других фосфонатов [22].

зультатами для индивидуальных растворов лигандов D-16 и D-18, а также смесевой компози-

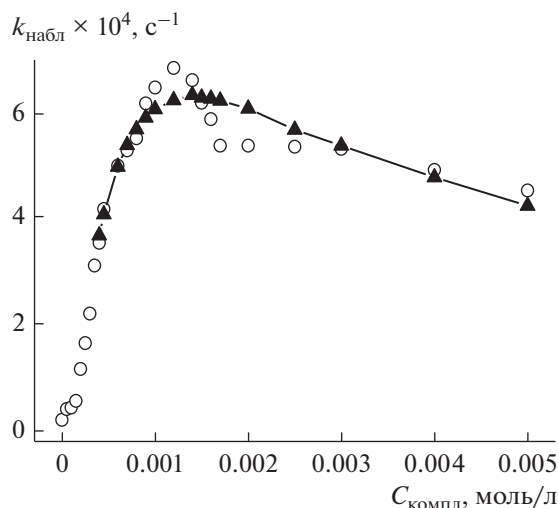


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза БНХФ в растворах комплекса $[2D-16 \cdot La(NO_3)_3]$ от его концентрации (трис-буфер, pH 8.0, 25°C). Точки – эксперимент, кривые – расчет по уравнению (1).

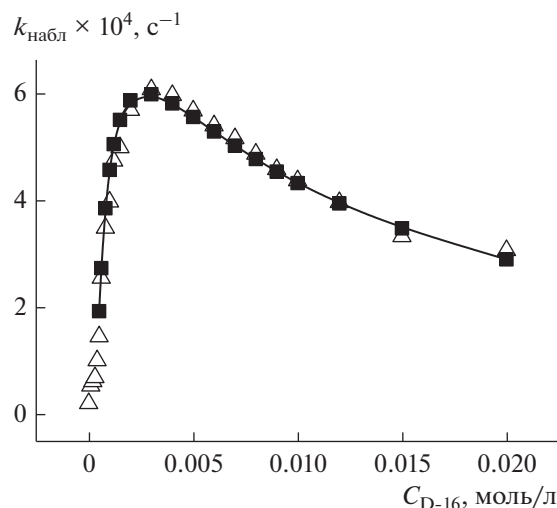


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза БНХФ в растворах лиганда D-16 от его концентрации (трис-буфер, pH 8.0, 25°C). Точки – эксперимент, кривые – расчет по уравнению (1).

ции лиганд (D-18) + нитрат лантана.

На рис. 2–4 видно, что увеличение выше ККМ содержания металлоПАВ и лигандов D-16(18) сопровождается возрастанием $k_{набл}$ процесса и прохождением зависимостей через максимум. Экстремальный вид зависимостей характерен для мицеллярно-катализируемых процессов, протекающих в условиях высокой степени связывания реагентов с агрегатами, и обусловлен концентрационным размыванием солюбилизированных веществ в мицеллярной фазе [22].

В рамках псевдофазной модели мицеллярного катализа (уравнения (1) и (2) [30]) определены параметры катализируемого гидролиза – константа скорости реакции в мицеллярной фазе ($k_{2,m}$), константы связывания субстрата и нуклеофила с агрегатами (K_S и K_{Nu} соответственно), а также факторы, определяющие эффективность мицеллярного катализа (F_m , F_c). (табл. 3).

$$k_{2,набл} = \frac{k_{2,0} + (k_{2,m}/V) K_S K_{Nu} (C_{ПАВ} - ККМ)}{[1 + K_S (C_{ПАВ} - ККМ)][1 + K_{Nu} (C_{ПАВ} - ККМ)]} \quad (1)$$

где $k_{2,набл}$ – наблюдаемая константа скорости второго порядка, полученная при делении $k_{набл}$ на концентрацию нуклеофила (в л моль⁻¹ с⁻¹), $k_{2,0}$ и $k_{2,m}$ – константы скорости второго порядка в массе растворителя и мицеллярной псевдофазе соответственно (в л моль⁻¹ с⁻¹), V – мольный объем ПАВ (в л/моль), K_S и K_{Nu} – константы связывания субстрата (фосфоната) и нуклеофила (гидроксид-иона) с мицеллами (в л/моль), $C_{ПАВ}$ – концентрация ПАВ (в моль/л).

Максимальное ускорение реакции описывается уравнением (2), которое является модификацией уравнения (1):

$$(k_{набл}/k_0)_{max} = \frac{k_{2,m}}{k_{2,0}} \frac{K_S K_{Nu}}{V (K_S^{1/2} + K_{Nu}^{1/2})^2}, \quad (2)$$

где первый сомножитель в правой части характеризует влияние изменения микроокружения реа-

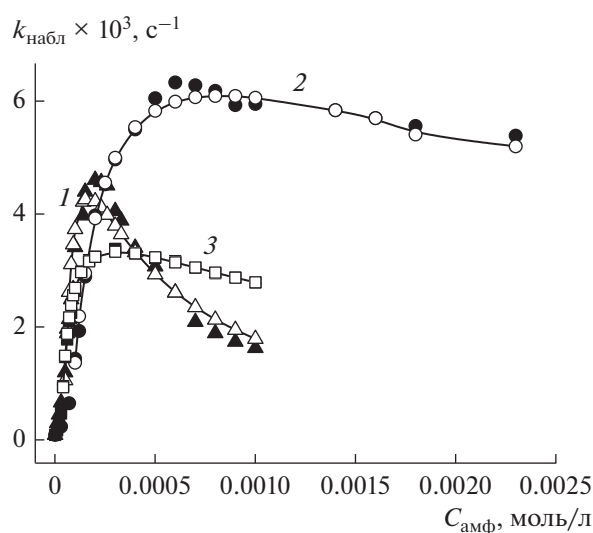


Рис. 4. Зависимость от концентрации амфила наблюдаемой константы скорости гидролиза ГНХФ в растворах: 1 – комплекса $[2D-18 \cdot La(NO_3)_3]$, 2 – D-18, 3 – смеси D-18 + $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (2 : 1) (трис-буфер, pH 8.3, 30°C). Точки – эксперимент, кривые – расчет по уравнению (1).

Таблица 3. Параметры реакции гидролиза О-алкил-О-4-нитрофенилхлорметилфосфонатов в водных металло-мицеллярных и мицеллярных системах (трис-буфер)

Система	Фосфонат	k_{2m} , л моль ⁻¹ с ⁻¹	$K_S \times 10^{-3}$, л/моль	$K_{Nu} \times 10^{-2}$, л/моль	$(k_{набл}/k_0)_{max}$	$F_m \times 10^2$	F_c	$F_m F_c$	ККМ $\times 10^4$, моль/л
[2D-16 · La(NO ₃) ₃]*	БНХФ	1.07 ± 0.08	1.29 ± 0.01	4.36 ± 0.07	33	5.2	581	30	1.4
D-16*	БНХФ	2.56 ± 0.1	1.52 ± 0.05	1.14 ± 0.01	30	12.4	234	29	3.5
[2D-18 · La(NO ₃) ₃]**	ГНХФ	0.34 ± 0.03	11.7 ± 2.1	53 ± 4.2	49	0.71	6320	45	0.42
D-18**	ГНХФ	5.12 ± 0.39	6.81 ± 0.09	2.5 ± 0.2	67	10.8	593	64	0.74
2D-18 + La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O**	ГНХФ	1.28 ± 0.08	24.9 ± 0.34	5.1 ± 0.3	36	2.7	1300	35	0.30

* рН 8.0, 25°C, $k_0 = 2.1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.
 ** рН 8.3, 30°C, $k_0 = 9.5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

гентов при переносе реакции из водной фазы в мицеллярную (F_m), а второй — эффект концентрирования реагентов в агрегатах (F_c).

Расчитанные параметры катализируемого мицеллами процесса гидролиза БНХФ и ГНХФ приведены в табл. 3. Как видно, для исследуемых систем фактор смены микроокружения носит негативный характер ($F_m < 1$) и каталитическое влияние мицелл обусловлено фактором концентрирования реагентов. При этом следует отметить, что для всех растворов характерны высокие константы связывания субстрата (фосфоната, K_S) более трех-четырёх порядков, а для растворов комплексов и смесевой композиции (т.е. металлосодержащих систем) — наиболее высокие константы связывания нуклеофила (K_{Nu}) до трех порядков. Последнее может быть обусловлено более сильной заряженностью поверхностного слоя агрегатов, а также меньшей степенью гидратации углеводородного ядра из-за экранирующего эффекта катионов металла в слое Штерна. Такая ситуация обуславливает для металлокомплексных и смешанной систем более высокие значения фактора концентрирования реагентов (F_c) в мицеллярной псевдофазе. Однако ввиду наиболее неблагоприятного влияния фактора смены микроокружения реагентов при их переходе в мицеллярную фазу ($F_m \ll 1$) в металлосодержащих растворах результирующий каталитический эффект этих систем, равный произведению $F_m F_c$, либо близок к каталитическому эффекту раствора лиганда (в случае гексадецильного комплекса), либо уступает ему (для октадецильного комплекса). Наиболее неблагоприятное соотношение факторов в случае октадецильных амфифилов наблюдается для смесевой композиции, и каталитический эффект в этой системе имеет наименьшее значение.

Таким образом, металломицеллярные системы на основе комплексов алкилированных ДАБЦО (D-16, D-18) с нитратом лантана могут выступать в качестве каталитической композиции для проведения процесса гидролитического

разложения аналогов фосфорорганических экотоксикантов в достаточно мягких условиях. При близкой или несколько более высокой каталитической активности систем на основе лиганда по сравнению с его металлокомплексом использование металлоПАВ является предпочтительным из-за его существенно более низкого необходимого содержания в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baghernejad B.* // Eur. J. Chem. 2010. V. 1. № 1. P. 54.
2. *Yang H., Tian R., Li Y.* // Front. Chem. China. 2008. V. 3. № 3. P. 279.
3. *Kozlova S.G., Mirzaeva I.V., Ryzhikov M.R.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 376. P. 62.
4. *Libni G., Ali B.M., Sathiyaraj S., Nasar A.S.* // J. Macromol. Sci. A. Pure and Appl. Chem. 2018. V. 55. № 7. P. 552.
5. *Cohen J.L.I., Traficante L., Schwartz P.W., Engel R.* // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 8617.
6. *Engel R., Ghani I., Montenegro D., Thomas M., Klaritch-Vrana B., Castaño A., Friedman L., Leb J., Rothman L., Lee H., Capodiferro C., Ambinder D., Cere E., Awad C., Sheikh F., Rizzo J.L., Nisbett L.-M., Testani E., Melkonian K.* // Molecules. 2011. V. 16. № 2. P. 1508.
7. *Gordon E., Cohen J.L., Engel R., Abbott G.W.* // Mol. Pharmacol. 2006. V. 69. № 3. P. 718.
8. *Li T., Krasne S.J., Persson B., Kaback H.R., Diederich F.* // J. Org. Chem. 1993. V. 58. № 2. P. 380.
9. *Tabushi I., Imuta J.-I., Seko N., Kobuke Y.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 19. P. 6287.
10. Pat. EP 0883574B1, 2004.
11. *Xu D.-Z., Liu Y., Shi S., Wang Y.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 514.
12. *Tong J., Huang L.-S., Xu D.-Z.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 3966.
13. *Jaskowska J., Kowalski P.* // J. Heterocycl. Chem. 2008. V. 45. P. 1371.
14. *Robinson D.B., Rognlien J.L., Bauer C.A., Simmons B.A.* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 20. P. 2113.

15. Буракова Е.А., Ковалев Н.А., Кузнецова И.Л., Зенкова М.А., Власов В.В., Сильников В.Н. // Биоорганическая химия. 2007. Т. 33. № 5. С. 563.
16. Королева Л.С., Донина А.А., Тамкович Н.В., Ковалев Н.А., Зенкова М.А., Сильников В.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 11. С. 2596.
17. Тамкович Н.В., Малышев А.В., Коневец Д.А., Сильников В.Н., Зенкова М.А., Власов В.В. // Биоорганическая химия. 2007. Т. 33. № 2. С. 251.
18. Menger F.M., Persichetti R.A. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 15. С. 3451.
19. Zhou Q., Gao D., Liu J., Sun X., Zhang L., Qi B., Zhang H., Xia C., Zhou X. // J. Colloid Interface Sci. 2013. V. 410. P. 131.
20. Захарова Л.Я., Паширова Т.Н., Кашанов Р.Р., Жильцова Е.П., Гайсин Н.К., Гнездилов О.И., Конов А.Б., Лукашенко С.С., Магдеев И.М. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 186.
21. Жильцова Е.П., Лукашенко С.С., Паширова Т.Н., Захарова Л.Я., Коновалов А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 11. С. 2690.
22. Жильцова Е.П., Гимранова Р.Ф., Лукашенко С.С., Паширова Т.Н., Харлампида Х.Э., Захарова Л.Я. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 583.
23. Жильцова Е.П., Ибатуллина М.Р., Лукашенко С.С., Валеева Ф.Г., Паширова Т.Н., Кутырева М.П., Захарова Л.Я. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. № 5. С. 580.
24. Жильцова Е.П., Ибатуллина М.Р., Лукашенко С.С., Кутырева М.П., Ануар М.М., Коваленко В.И., Захарова Л.Я. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 11. С. 1881.
25. Ибатуллина М.Р., Жильцова Е.П., Лукашенко С.С., Волощина А.Д., Сапунова А.С., Ленина О.А., Низамеев И.Р., Кутырева М.П., Захарова Л.Я. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 11. С. 1883.
26. Паширова Т.Н., Жильцова Е.П., Кашанов Р.Р., Лукашенко С.С., Литвинов А.И., Кадиров М.К., Захарова Л.Я., Коновалов А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 9. С. 1699.
27. Pat. 2922810 USA, 1960.
28. Бельский В.Е., Кудрявцева Л.А., Ильина О.М., Иванов Б.Е. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 11. С. 2470.
29. Khasharov R.R., Bekmukhametova A.M., Petrov K.A., Nizameev I.R., Zakharova L.Ya. // Sens. Actuators. B. Chem. 2018. V. 273. № 10. P. 592.
30. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 10. С. 1729.

Catalytic Systems Based on Metallocomplexes of 1-Alkyl-4-Aza-1-Azoniabicyclo[2.2.2]Octane Bromides

E. P. Zhil'tsova¹, M. R. Ibatullina^{1,*}, S. S. Lukashenko¹, I. R. Nizameev²,
M. K. Kadirov¹, and L. Ya. Zakharova¹

¹Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
Academician Arbuzov str., 8, Kazan, 420088 Russia

²Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev, K. Marx str., 10, Kazan, 420111 Russia

*e-mail: marina_ibatullina@mail.ru

Received June 11, 2019; revised June 11, 2019; accepted July 2, 2019

The catalytic activity of supramolecular systems based on complexes of 1-alkyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide (Alk = C_nH_{2n+1}, n = 16, 18) with lanthanum nitrate in the reaction of hydrolytic decomposition of 4-nitrophenyl-O-alkylchloromethylphosphonates (Alk = C_nH_{2n+1}, n = 4, 6) was shown. It was found that the acceleration of the reaction is due to the formation of nanoscale aggregates of various sizes and types (small micelles and larger supramolecular structures) that effectively bind the reagents. The binding constants of phosphonates with aggregates are more than 3-4 orders of magnitude. The catalytic activity of metallocomplex systems is manifested at a lower amphiphilic content in solution compared to ligands.

Keywords: monoquaternized 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, metallocomplex, surfactant, aggregation, catalysis