*ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, Том 55, № 1, с. 22–29*

*К 85-летнему юбилею академика РАН А.И. Коновалова*

*УДК 547.8;544.77.022*

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО АМФИФИЛА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ ДЛЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ

**© 2019 г. Д. А. Кузнецова*, Д. Р. Габдрахманов, Э. А. Васильева, С. С. Лукашенко, Л. Р. Ахтамянова, И. Ш. Сираев, Л. Я. Захарова**

*ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова 8*
**e-mail: dashyna111@mail.ru*

Поступила в редакцию 21 ноября 2018 г.
После доработки 2 декабря 2018 г.
Принята к публикации 4 декабря 2018 г.

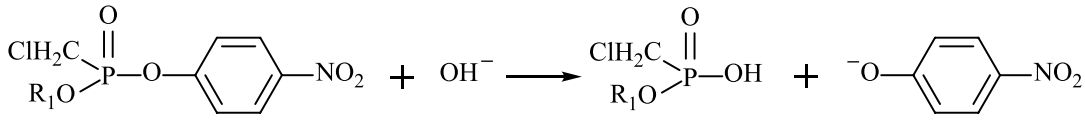
Сформирована супрамолекулярная каталитическая система на основе катионного ПАВ с морфолиниевой головной группой и полистиролсульфоната натрия для гидролитического разложения токсичных эфиров кислот фосфора. Методами тензиометрии, кондуктометрии, pH-метрии, спектрофотометрии, динамического и электрофоретического рассеяния света исследована самоорганизация в бинарной системе, определены пороги агрегации; обнаружена высокая солюбилизирующая способность по отношению к гидрофобному гостю. Показано, что морфолиниевое ПАВ ускоряет гидролиз фосфонатов до 50 раз по сравнению с реакцией в воде. В присутствии полиэлектролита наблюдаемая константа скорости снижается в три раза вследствие снижения констант связывания реагентов.

**Ключевые слова:** самоорганизация, эфиры кислот фосфора, супрамолекулярный катализ, гидролиз, кинетика, полистиролсульфонат натрия, поверхностно-активные вещества.

**DOI:** 10.1134/S0514749219010038

В настоящее время фосфорорганические соединения нашли свое применение в различных технологиях, в том числе в качестве пестицидов и отравляющих веществ [1–5]. Загрязнение окружающей среды подобными экотоксикантами может стать серьезной проблемой: например, за последнее время известны случаи отравления фосфорорганическими соединениями через почву и продукты [6]. Поэтому поиск способов утилизации таких соединений является актуальной задачей, требующей решения, и исследования многих научных групп сфокусированы в этой области [7, 8]. В качестве одной из подобных разработок [7] получен биядерный лиганд (5-винил-1,3-фенилен)-бис-[ди-(1*H*-имидазол-2-ил) метанол], содержащий каталитически активные центры и обладающий высокой активностью в реакциях дефосфорилирования по отношению к известному фосфорорганическому токсиканту параоксону. Большими возможностями для регулирования кинетики разложения экотоксикантов обладают супрамолекулярные системы [8]. Ранее в наших работах было продемонстрировано, что путем подбора компонентов подобных систем можно в широких пределах варьировать скорость разложения эфиров кислот фосфора различной гидрофобности [9–13]. В частности, показано, что в

**Схема 1.**



$R_1 = C_2H_5$ (**Ф1**); *н*-$C_6H_{13}$ (**Ф2**).

качестве каталитических агентов могут выступать каликсарены [9, 10], циклодекстрины [11] и различные мицеллярные системы на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) [12–15]. Кроме этого, каталитическая активность супрамолекулярных систем может быть значительно увеличена путем добавок вспомогательных компонентов, например, высокомолекулярных соединений [9, 12], и ионов металлов [12], что позволяет варьировать эффективность катализа в широких пределах: от ингибирования до ускорения на несколько порядков.

Данная работа является развитием цикла исследований, посвященных разработке супрамолекулярных катализаторов для расщепления фосфорорганических соединений. Сформирована новая супрамолекулярная система на основе катионного ПАВ 4-гексадецил–4-метилморфолиний бромида (**1**) (рис. 1а), каталитическую активность которой контролировали путем добавок полиэлектролитного (ПЭ) компонента [полистиролсульфонат натрия (ПСС) (рис. 1б)]. Способность данной системы выступать в качестве супрамолекулярного катализатора оценивали на примере тестовой реакции щелочного гидролиза *О*-*п*-нитрофенил-*О*-алкилхлорметилфосфонатов (схема 1) с различной длиной алкильного радикала [алкил = этил (**Ф1**) и *н*-гексил (**Ф2**)].

Поскольку каталитические свойства супрамолекулярных систем тесно связаны с их агрегирующей способностью, на первом этапе работы методами тензиометрии и кондуктометрии оценивали агрегационные характеристики данных систем при варьировании концентрации ПАВ и фиксированной концентрации ПСС (1, 3, 5 мМ). Добавление ПЭ к ПАВ в небольших концентрациях (1 мМ) приводит к появлению двух критических точек на изотерме поверхностного натяжения (рис. 2): первый перегиб (0.7 мМ) отражает концентрацию, при которой инициируется формирование полимер-коллоидных комплексов (ККА), а второй перегиб (1.5 мМ) является критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ. При увеличении концентрации ПСС в системе до 3 мМ и 5 мМ на изотермах поверхностного натяжения присутствует только одна критическая точка, которая отвечает величине ККА. Полученные значения составляют 2.3 мМ и 3.2 мМ при концентрации ПСС 3 мМ и 5 мМ, соответственно. Подобное явление увеличения значения ККА с ростом содержания ПЭ в системе типично для систем ионогенное ПАВ-противоположно заряженный ПЭ, поскольку с ростом концентрации ПСС увеличивается количество анионных фрагментов, и для связывания с ними требуется больше молекул ПАВ.

Данные, полученные методом кондуктометрии (рис. 3), показывают, что для всех систем на зависимости “удельная электропроводность–концентрация ПАВ” наблюдается излом при одинаковой концентрации ПАВ, что, вероятно, отражает формирование свободных мицелл ПАВ, поскольку данная критическая концентрация совпадает со значением ККМ индивидуального раствора ПАВ (1 мМ).

Методом динамического светорассеяния определены размеры агрегатов, образующихся в бинарных системах **1**/ПСС (рис. 4). Для всех систем наблюдается одинаковая закономерность: до ККА образуются комплексы размером около 10 нм, со-

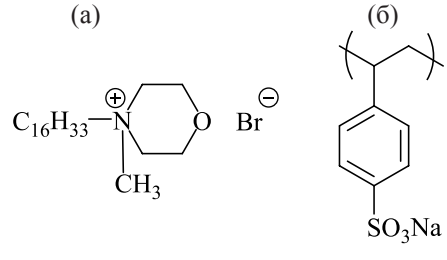



**Рис. 1.** Структура исследуемого в работе амфифила **1** (а) и полистиролсульфаната натрия (ПСС) (б).

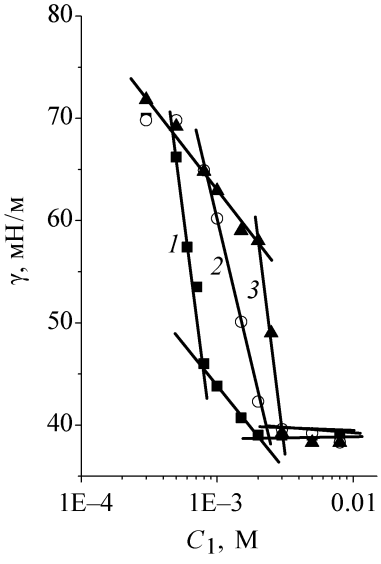



**Рис. 2.** Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем **1**/ПСС при различных постоянных концентрациях ПСС [1 мМ (*1*), 3 мМ (*2*), 5 мМ (*3*)] и варьируемой концентрации ПАВ; 25°С.

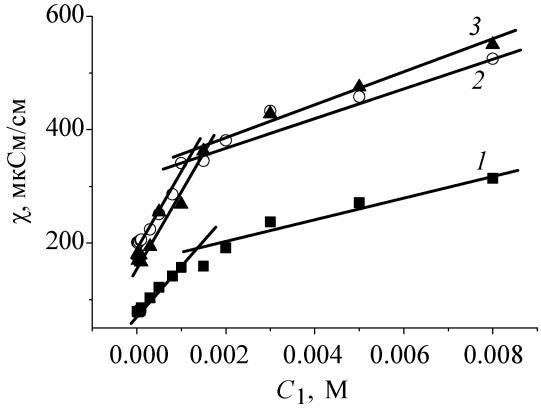



**Рис. 3.** Зависимость удельной электропроводности от концентрации ПАВ для бинарных систем **1**/ПСС при различных постоянных концентрациях ПСС [1 мМ (*1*), 3 мМ (*2*), 5 мМ (*3*)] и варьируемой концентрации ПАВ; 25 ℃.

ответствующие размеру индивидуального ПСС; при достижении ККА размеры комплексов увеличиваются до 100–120 нм, что, вероятно, объясняется формированием полимер-коллоидных комплексов (размеры агрегатов в индивидуальных растворах ПАВ составляли ~4 нм). Следует отметить, что размер комплексов 1/ПСС меняется незначительно при увеличении концентрации ПАВ.

Оценка заряда агрегатов методом электрофоретического рассеяния света, показала, что для данных систем с увеличением концентрации ПАВ характерно компенсационное изменение дзета-потенциала (рис. 5). Во всех случаях достигается изоэлектрическая точка, которая зафиксирована при мольном соотношении компонентов 1 : 1. Подобное явление указывает на электростатический механизм взаимодействия компонентов, который реализуется путем притяжения положительно заряженных головных групп ПАВ и отрицательно заряженных сульфонатных групп полиэлектролита.

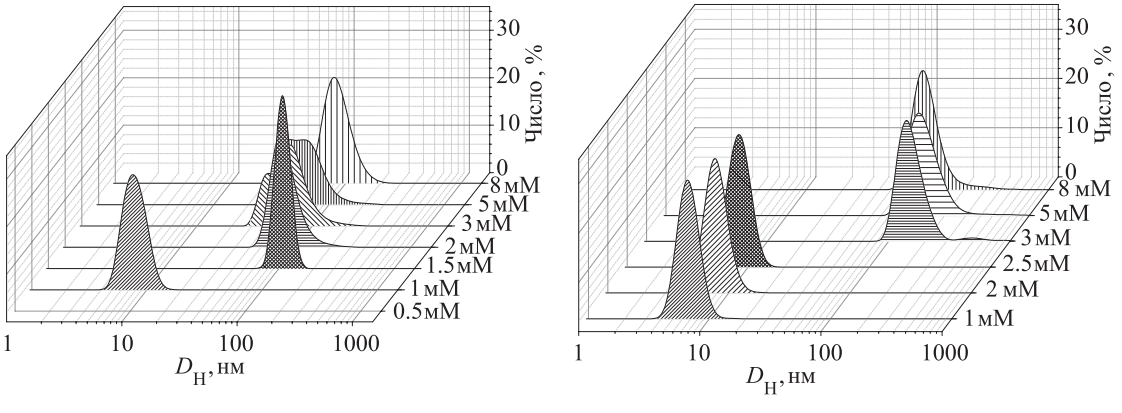



**Рис. 4.** Распределение агрегатов по размерам, усредненное по числу частиц, для водных растворов **1**/ПСС при различных постоянных концентрациях ПСС: (а) 1 мМ; (б) 5 мМ; 25°С.

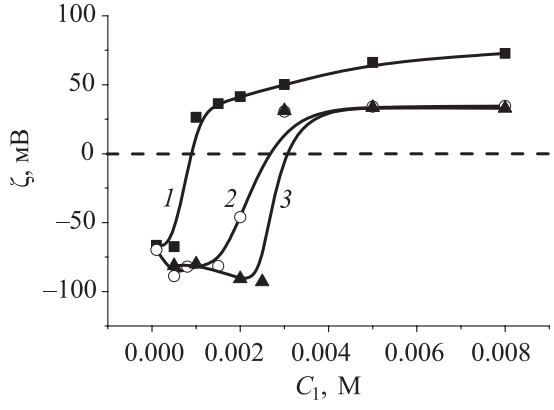



**Рис. 5.** Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации ПАВ для бинарных систем **1**/ПСС при различных постоянных концентрациях ПСС [1 мМ (*1*), 3 мМ (*2*), 5 мМ (*3*)] и варьируемой концентрации ПАВ; 25°C.

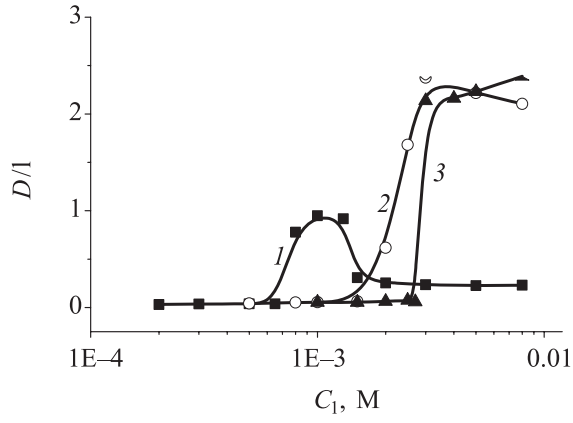



**Рис. 6.** Зависимость приведенной оптической плотности от концентрации ПАВ для бинарных систем **1**/ ПСС при различных постоянных концентрациях ПСС [1 мМ (*1*), 3 мМ (*2*), 5 мМ (*3*)] и варьируемой концентрации ПАВ; 25°C, λ = 400 нм.

Это предположение подтверждается данными метода турбидиметрии, который основан на количественном спектрофотометрическом анализе мутности полимер-коллоидных систем. Полученные зависимости оптической плотности смешанных систем **1**/ПСС от концентрации ПАВ доказывают формирование комплексов с участием электростатических взаимодействий (рис. 6). При концентрации полиэлектролита 1 мМ до и после изоэлектрической точки система стабильна, а в изоэлектрической точке наблюдалось выпадение осадка, обусловленного протеканием процессов коагуляции. При концентрации ПСС 3 мМ и 5 мМ при приближении к точке нейтрализации растворы становились более опалесцирующими, и через некоторое время наблюдалось выпадение осадка.

Способность комплексов ПАВ-ПЭ выступать в качестве наноконтейнеров для гидрофобных субстратов продемонстрирована на примере спектрофотометрического исследования солюбилизирующей способности комплексов по отношению к гидрофобному красителю Оранж ОТ. Для этого регистрировали спектры поглощения для тройной системы **1**/ПСС/Оранж ОТ при варьировании концентрации ПАВ и различной фиксированной концентрации ПСС. Для всех систем обнаружена выраженная способность к солюбилизации гидрофобного гостя (рис. 7) при концентрации выше ККА. Значения солюбилизационной емкости для комплексов ПАВ–ПЭ незначительно отличаются друг от друга и уменьшаются с увеличением концентрации ПСС (табл. 1). Это может быть связано с тем, что при увеличении концентрации ПЭ большее число агрегатов ПАВ локализуются на полимерной цепи, что затрудняет доступ гидрофобного красителя в липофильное ядро ассоциатов **1**.

Способность **1** и **1**/ПСС (1 мМ) выступать в качестве супрамолекулярных катализаторов изучена спектрофотометрически на примере реакции щелочного гидролиза *O*-*n*-нитрофенил-*O*-алкилхлорметилфосфонатов (схема 1). Проведенные исследования позволили выявить выраженную субстратную специфичность амфифила **1** в отношении обоих фосфонатов: морфолиниевые ПАВ ускоряют реакцию фосфонатов **Ф1** и **Ф2** в 20 и 50 раз, соответственно. Это обусловлено эффектом концентрирования реагентов в мицеллах. Неполярный субстрат локализуется в мицеллах, а гидроксид-ион эффективно связывается с положительно заряженными головными группами

**Таблица 1.** Значение солюбилизационной емкости для бинарных систем ПАВ–ПСС

| ПАВ | Солюбилизационная емкость, $моль_{красителя}/моль_{ПАВ}$ |
|---|---|
| **1**– ПСС 1 мМ | 0.033 |
| **1**–ПСС 3 мМ | 0.025 |
| **1**–ПСС 5 мМ | 0.024 |

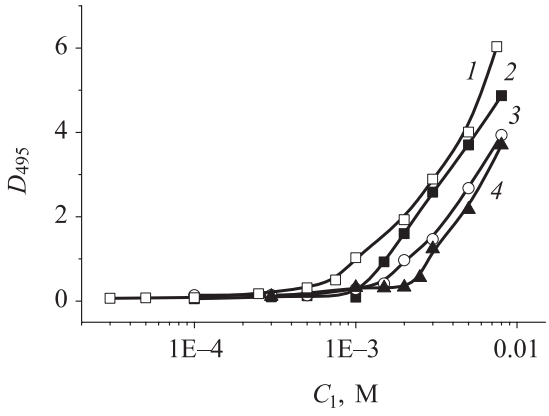



**Рис. 7.** Зависимость оптической плотности при длине волны 495 нм от концентрации ПАВ для бинарных систем **1**/ПСС при различных постоянных концентрациях ПСС [0 мМ (1), 1 мМ (*2*), 3 мМ (*3*), 5 мМ (*4*)] и варьируемой концентрации ПАВ; 25°C.

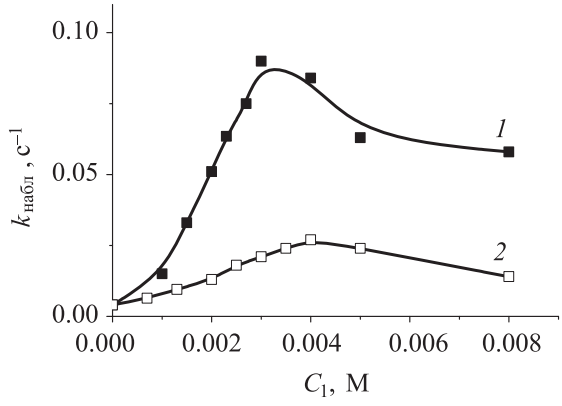



**Рис. 8.** Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции гидролиза фосфоната **Ф1** от концентрации ПАВ в присутствии **1** (*1*) и **1**/ПСС (1 мМ) (*2*); 0.001 M NaOH, 25°C.

за счет электростатического взаимодействия. В присутствии ПСС наблюдается снижение каталитического эффекта до 25 раз в случае фосфоната **Ф2** (рис. 8, зависимость *1*), а для менее гидрофобного субстрата до 6 раз (рис. 9, зависимость *1*) по сравнению с реакцией в отсутствие ПАВ. Можно предположить, что добавление анионного полиэлектролита к организованной системе на основе **1** вызывает конкуренцию с ОН-ионами за связывание с головными группами ПАВ и создает для последних стерические затруднения для этого, уменьшая тем самым концентрирование реагента в агрегатах. С привлечением уравнения (4) вычислены кинетические константы (табл. 2), согласно

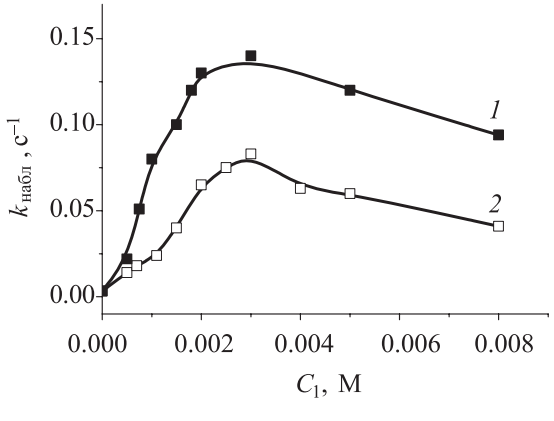



**Рис. 9.** Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции гидролиза фосфоната **Ф2** от концентрации ПАВ в присутствии **1** (*1*) и **1**/ПСС (1 мМ) (*2*); 0.001 M NaOH, 25°C.

которым можно утверждать, что добавление полиэлектролита в систему приводит к снижению константы связывания ПАВ с фосфонатами и к снижению константы скорости реакции в мицеллах.

Таким образом, сформированы супрамолекулярные системы на основе катионного морфолиниевого ПАВ и полистиролсульфоната натрия, определены критические концентрации агрегации, показано высокое солюбилизационное действие в отношении гидрофобного красителя. Супрамолекулярные системы проявляют выраженную субстратную специфичность в реакции щелочного гидролиза фосфорорганических соединений различной гидрофобности. Переход от мицеллярных систем к полимер-коллоидным комплексам позволяет регулировать концентрационную область проявления каталитического эффекта, морфологию и размер агрегатов, а также уровень каталитической активности систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Гексадецил–4-метилморфолиний бромид (**1**) синтезирован согласно стандартной экспериментальной процедуре [16]. Фосфонаты **Ф1** и **Ф2** получали по известной методике [17].

Для регистрации электронных спектров поглощения использовали спектрофотометр Specord PLUS 250 фирмы “Analytik Jena”. Толщину кювет варьировали таким образом, чтобы значение опти-

**Таблица 2.** Результаты количественной обработки кинетических данных гидролиза для **Ф1** и **Ф2** в организованных средах на основе **1** и **1**/ПСС с использованием уравнения (4)

| Система | Фосфонат | $k_{набл}/k_w$ | Кинетические константы | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $K'_S$, л/моль | $10^3 \times k_m$, $с^{-1}$ |
| **1** | **Ф1** | 20 | 210 | 51.6 |
| | **Ф2** | 50 | 821 | 215 |
| **1**/ПСС | **Ф1** | 6 | 82 | 50 |
| | **Ф2** | 25 | 156 | 97 |

ческой плотности находилось в диапазоне 0.5–0.8. Расчет солюбилизационной емкости $S$ проводили согласно соотношению (1):

$$S = \frac{b}{\varepsilon}, \quad (1)$$

где $b$ – углововой коэффициент линейного участка зависимости максимума приведенной оптической плотности от концентрации ПАВ выше ККМ, ε – коэффициент экстинкции Оранж ОТ, соответствующий 17400 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$.

Для измерения поверхностного натяжения по методу Дю Нуи (отрыв кольца) использовали тензиометр Krüss K06. Объем растворов для проведения тензиометрических измерений составлял не менее 10 мл. Кольцо между измерениями обрабатывали этиловым спиртом и обжигали в пламени горелки.

Измерение удельной электропроводности проводили с помощью кондуктометра Inolab Cond 720.

Исследования образцов методом динамического рассеяния света проводили на характеризаторе наночастиц ZetaSizer Nano фирмы “Malvern”. Источником лазерного излучения являлся He–Ne газовый лазер мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Анализ полученных сигналов осуществляли с применением программного обеспечения, прилагаемого к прибору, на основании частотного и фазового анализа рассеянного света. Измерения проводили при угле рассеяния 173°. Определение размеров частиц, выполнялось согласно уравнению Стокса-Эйнштейна для сферических частиц [уравнение (2)]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (2)$$

здесь $k$ – константа Больцмана, $T$ – абсолютная температура, η – вязкость растворителя, $R$ – гидродинамический радиус. Для удаления пыли все растворы перед измерением фильтровали через фильтры Millipore с диаметром пор 450 нм.

Спектрофотометрическое исследование кинетики гидролиза фосфонатов **Ф1** и **Ф2** проводили с применением спектрофотометра Specord PLUS 250 фирмы “Analytik Jena” путем измерения оптической плотности *n*-нитрофенолят-аниона при 400 нм во времени в условиях реакции псевдопервого порядка.

Вычисление наблюдаемых констант скорости ($k_{набл}$) осуществляли на основании уравнения (3):

$$\ln (A_\infty - A_t) = k_{набл} t + \text{const}, \quad (3)$$

где $A_\infty$ и $A_t$ – оптическая плотность раствора после окончания реакции и в момент времени $t$, соответственно. Вычисления проводили по методу взвешенных наименьших квадратов, принимая во внимание среднеарифметические значения результатов трех измерений, разница между которыми не превышала 5%.

Количественный анализ кинетических данных выполняли на основании соотношения (4), которое предполагает формирование каталитического комплекса субстрат–мицелла [18]:

$$k_{набл} = \frac{k_w + k_{кат} K'_S C_1}{1 + K'_S C_1}, \quad (4)$$

где $k_{набл}$ – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка, $k_{кат}$ и $k_w$ – константы скорости первого порядка в каталитическом комплексе и в воде, соответственно; $K'_S$ (л/моль) – приведенная константа связывания мицелл с субстратом; $C_1$ – концентрация амфифила **1**.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Taghani A., Goudarzi N., Bagherian G.A., Arab Chamjangali M., Amin A.H. *J. Sep. Sci.* **2018**, *41*(10), 2245.
2. Raghapriya R., Dosi R.V., Parmar A. *J. Assoc. Physicians India.* **2018**, *66*, 18.
3. Li H., Yan X., Lu G., Su, X. *Sens. Actuators, B.* **2018**, *260*, 563.
4. Allan I.J., Garmo A., Rundberget J.T., Terentjev P., Christensen G., Kashulin N.A. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *1*, 2947.
5. Gorecki L., Korabecny J., Musilek K., Malinak D., Nepovimova E., Dolezal R., Kuca K. *Arch. Toxicol.* **2016**, *90*(12), 2831.
6. Thadathil N., Muralidhara M., Rajini P. S. *Comp. Biochem. Physiol., Part C: Toxicol. Pharmacol.* **2018**, *210*, 15.
7. Ma X., Zhang L., Xia M., Zhang X., Zhang Y. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *355*, 65.
8. Sjöblom J., Lindberg R., Friberg S.E. *Microemulsions.* **1996**, *65*, 125.
9. Паширова Т.Н., Жильцова Е.П., Лукашенко С.С., Гибадуллина Э.М., Бурилов А.Р., Захарова Л.Я., Коновалов А.И. *Изв. АН. Сер. хим.* **2016**, *65*(5), 1272. [Pashirova T.N., Zhil´tsova E.P., Lukashenko S.S., Gibadullina E.M., Burilov A.R., Zakharova L.Ya., Konovalov A.I. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65(5)*, 1272.]
10. Захарова Л.Я., Мустафина А.Р., Валеева Ф.Г., Ибрагимова А.Р., Аблакова Ю.Р., Елистратова Ю.Г., Сякаев В.В., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И. *Колл. ж.* **2008**, *70* (4), 485.
11. Kashapov R.R., Lykova A.A., Zakharova L.Y. *Macroheterocycles.* **2018**, *11*(2), 210.
12. Gabdrakhmanov D.R., Valeeva F.G., Semenov V.E., Samarkina D.A., Mikhailov A.S., Reznik V.S., Zakharova L.Ya. *Macroheterocycles.* **2016**, *9*(1), 29.
13. Самаркина Д.А., Габдрахманов Д.Р., Семенов В.Э., Валеева Ф.Г., Губайдуллина Л.М., Захарова Л.Я., Резник В.С., Коновалов А.И. *ЖОХ.* **2016**, *86*(3), 518. Samarkina D.A., Gabdrakhmanov D.R., Semenov V.E., Valeeva F.G., Gubaidullina L.M., Zakharova L.Y., Reznik V.S., Konovalov A.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*(3), 656.
14. Gaynanova G.A., Vagapova G.I., Valeeva F.G., Vasilieva E.A., Galkina I.V., Zakharova L.Y., Sinyashin O.G. *Colloids Surf., A.* **2016**, *489*, 95.
15. Gabdrakhamanov D.R., Samarkina D.A., Semenov V.E., Saifina L.F., Valeeva F.G., Reznik V.S., Zakharova L.Y. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191* (11–12), 1673.
16. Миргородская А.Б., Лукашенко С.С., Яцкевич Е.И, Кулик Н.В., Волошина А.Д., Кудрявцев Д.Б., Пантелеева А.Р., Зобов В.В., Захарова Л.Я., Коновалов А.И. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* **2014**, *50*(4), 434.
17. Toy D.F., Rattinbury K.H. Пат. 2922810 (1960). США.
18. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. *Усп. хим.* **1973**, *42*, 1729. [Berezin I.V., Martinek K., Yatsimirski A.K. *Usp. Khim*. **1973**, *42*, 1729.]

# Supramolecular Catalytic Systems Based on Cationic Amphiphile and Sodium Polystyrene Sulfonate for the Cleavage of Organophosphorus Ecotoxicants

**D. A. Kuznetsova*, D. R. Gabdrakhmanov, E. A. Vasilieva, S. S. Lukashenko, L. R. Ahtamyanova, I. Sh. Siraev, and L. Ya. Zakharova**

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,*
*FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,*
*420088, Russia, Respublika Tatarstan, Kazan, ul. akad. Arbuzova 8*
**e-mail: dashyna111@mail.ru*

Received November 21, 2018
Revised December 2, 2018
Accepted December 4, 2018

Supramolecular catalytic system based on cationic surfactant bearing morpholine head group and sodium polystyrene sulfonate for hydrolytic cleavage of toxic esters of phosphorus acids has been fabricated. Using tensiometry, conductometry, pH-metry, spectrophotometry, dynamic and electrophoretic light scattering techniques self-assembly of obtained binary system in aqueous solutions has been investigated. Aggregation thresholds of fabricated polymer-colloid system has been determined and its high solubilizing capability toward hydrophobic guest has been demonstrated. It has been shown, that morpholine-containing amphiphile accelerates hydrolysis of phosphonates up to 50 times in comparison with the reaction in the absence of surfactant. In the presence of polyelectrolyte observed rate constant of phosphonate cleavage reduces by ~3 times due to the decrease of values of reagents binding constants.

**Keywords:** self-assembly, esters of phosphorus acids, supramolecular catalysis, hydrolysis, kinetics, sodium polystyrene sulfonate, surfactant