

УДК 547.288.4:541.124/541.123

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ $\alpha$ -НУКЛЕОФИЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА АЦИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ВОДЕ И МИЦЕЛЛАХ ПАВ: II.<sup>1</sup> СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ДИМЕРНЫХ ПАВ В ПРОЦЕССАХ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА 4-НИТРОФЕНИЛДИЭТИЛФОСФОНАТА

© 2020 г. Т. М. Зубарева, И. А. Белоусова, Т. М. Прокопьева, Т. С. Гайдаш, Н. Г. Разумова\*, Б. В. Панченко, В. А. Михайлов

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,  
83114, Украина, г. Донецк, ул. Р. Люксембург 70  
\*e-mail: nrzum@ukr.net

Поступила в редакцию 20 июня 2019 г.  
После доработки 10 ноября 2019 г.  
Принята к публикации 22 ноября 2019 г.

Исследован щелочной гидролиз 4-нитрофенилдиэтилфосфоната в организованных наноразмерных системах на основе димерных ПАВ и сомицелл (содетергент – ЦТАБ). Перенос реакции из воды в мицеллярную псевдофазу позволяет увеличить скорость щелочного гидролиза в 10–170 раз. Максимальное ускорение отмечено для тетраалкиламмониевого ПАВ 16–3–16. Основными факторами, ответственными за мицеллярные эффекты ПАВ, выступают как концентрирование субстрата, так и изменение реакционной способности гидроксид-иона при переносе процесса в мицеллы ПАВ.

**Ключевые слова:** организованные наноразмерные системы, димерные катионные ПАВ, ацилсодержащие субстраты, мицеллярные эффекты, концентрирование реагентов.

DOI: 10.31857/S0514749220010097

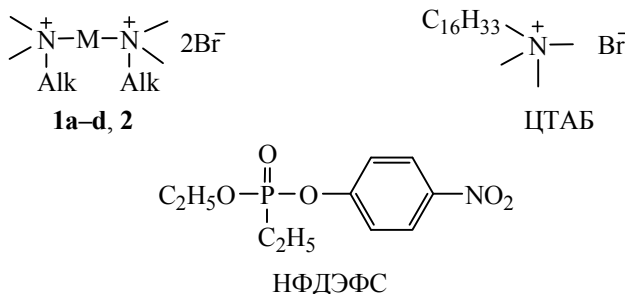
Разложение высокотоксичных фосфорорганических соединений (ФОС) в растворе в рамках «Green chemistry» требует выбора безопасного и дешевого растворителя [2, 3]. Наиболее приемлемой для этой цели является вода, несмотря на существующие ограничения, связанные с растворимостью. Поскольку зачастую ФОС (как и другие модельные аналоги экотоксикантов) практически нерастворимы в воде, в качестве реакционной среды для разложения таких субстратов обычно используют водные растворы ПАВ [4, 5]. В этом случае реагенты распределены между мицеллярной псевдофазой и объемной водной фазой за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий, а наблюдаемое увеличение скорости, в основном, обусловлено эффектами концентрирования

реагентов и особенностями физико-химических свойств мицеллярного окружения. Среди новых синтетических ПАВ особый интерес в качестве молекул-хозяев представляют Gemini детергенты. Этот уникальный класс ПАВ отличается целым рядом необычных физико-химических характеристик: крайне низкими критическими концентрациями мицеллообразования (ККМ), высокой эффективностью адсорбции и др. [6–10]. Большинство работ по физико-химии димерных ПАВ как раз и посвящено изучению их специфических агрегационных свойств [6–10]. В меньшей степени рассматриваются вопросы реакционной способности различных классов нуклеофилов – «нормальных» и  $\alpha$ -нуклеофилов и взаимосвязи «структура реагента–ПАВ–мицеллярные эффекты» [11–14].

В настоящем исследовании рассмотрен мицеллярный «катализ» щелочного гидролиза 4-нитро-

<sup>1</sup> Сообщение I см. [1].

Схема 1.



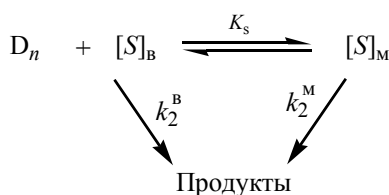
$M = -(CH_2)_2-$ ,  $Alk = C_{16}H_{33}$  (**1a**),  $C_{14}H_{29}$  (**1b**),  $C_{12}H_{25}$  (**1c**),  $C_{10}H_{21}$  (**1d**);  $M = -(CH_2)_3-$ ,  $Alk = C_{16}H_{33}$  (**2**).

фенилдиэтилфосфоната (НФДЭФС) в организованных наноразмерных системах (ОНС) на основе тетраалкиламмониевых ПАВ (**1**, **2**). Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ сопоставлены с таковыми для мономерного аналога – бромиды цетилтриметиламмония, что дает возможность оценить преимущества (или их отсутствие) проведения реакции в присутствии ПАВ **1**, **2** (схема 1).

Щелочной гидролиз рассматривается как фоновая реакция и в дальнейшем позволит оценить изменения в мицеллярных эффектах, когда в качестве реагента выступает типичный  $\alpha$ -нуклеофил, например, гидропероксид-анион.

**Кинетические закономерности щелочного гидролиза НФДЭФС в присутствии ПАВ (**1**, **2**) и ЦТАБ.** Щелочной гидролиз ацилсодержащих субстратов ( $S$ ), в том числе и НФДЭФС, в присутствии ПАВ протекает по двум параллельным маршрутам – в мицеллярной (м.) и водной (в.) фазах (схема 2). Наблюдаемые константы скорости  $k_{набл}$  возрастают с увеличением pH среды, однозначно указывая на то, что реагирующей формой выступает гидроксид-ион (рис. 1). Зависимость величин  $k_{набл}$  от концентрации ПАВ ( $c_0$ , моль/л) имеет более сложный вид: по мере полного связывания субстрата значение  $k_{набл}$  стремится к предельной величине  $k_{набл, макс}$ , а дальнейшее увеличение  $c_0$  сопровождается уменьшением эффекта концентрирования субстрата и может приводить к падению (рис. 1).

Схема 2.

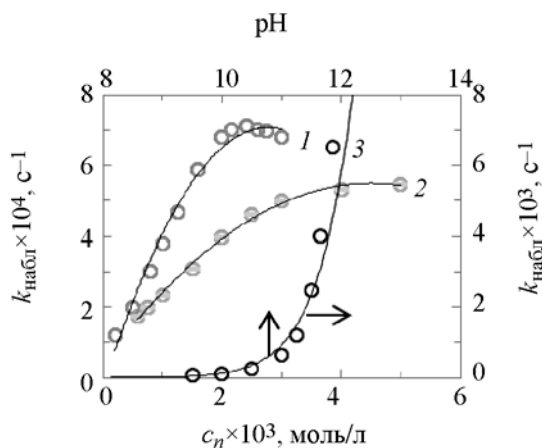


Влияние мицелл на скорость реакции в воде обычно анализируется с использованием псевдофазной модели (схема 2) [4, 5, 15, 16]: Распределение субстрата  $S$  (суммарная концентрация  $[S]_0$ ) между водой и мицеллами можно представить в виде уравнения (2), в котором  $D_n$  – концентрация мицелляризованных ПАВ, а концентрации отнесены к общему объему раствора [15].

$$[S]_m = K_S [D]_n [S]_0 / (1 + K_S [D]_n) = K_S c [S] / (1 + K_S c), \quad (2)$$

где  $[D]_n = [D]_0 - \text{ККМ} = c_0 - \text{ККМ} = c$ , моль/л – концентрация мицелляризованного детергента; ККМ, моль/л – критическая концентрация мицеллообразования;  $K_S$ , л/моль – константа связывания субстрата;  $k_2^M$  и  $k_2^B$ , л/(моль·с) – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность гидроксид-иона в воде и мицеллах ПАВ.

С учетом схемы 2 и уравнения (2) наблюдаемая скорость реакции описывается выражением (3):



**Рис. 1.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{набл}$ ,  $c^{-1}$ ) от концентрации ПАВ (pH 10.0; кривая 1 – в присутствии ПАВ **2**; 2 – ПАВ **1a**) и pH среды (кривая 3 – ПАВ **1c**) для реакции НФДЭФС с гидроксид-ионом; 25°C.

$$k_{\text{набл}} = \frac{\chi k_m K_S c + k_2^B [\text{OH}^-]}{(1 + K_S c)} \quad (3)$$

В уравнении (3)  $\chi$  – мольная доля димерного ПАВ;  $k_m$ ,  $\text{с}^{-1}$  – приведенная константа скорости первого порядка в мицеллах детергента,  $k_m = k_2^M/V_m$ ;  $V_m$ , л/моль – парциальный мольный объем. Принимая во внимание сложность выбора, для оценки величины  $V_m$  мы использовали значение 0.597 л/моль [17, 18]. Для ЦТАБ величина  $V_m$  полагалась равной 0.37 л/моль [15]. В таблице приведен ряд физико-химических параметров для реакции щелочного гидролиза в ОНС на основе ПАВ **1**, **2** и ЦТАБ.

**Мицеллярные эффекты ПАВ в реакции щелочного гидролиза НФДЭФС.** Величина ККМ – важнейшая характеристика процесса мицеллообразования; для димерных ПАВ типа (**1**, **2**) в литературе представлены значения ККМ, определенные различными методами (кондуктометрия, тензиометрия и т.п.) [18–21]. В качестве растворителя в

этих методах используется вода, отвечающая определенным физико-химическим параметрам. В условиях кинетического эксперимента полученные величины ККМ могут отличаться от приведенных в [18–21]. Это обусловлено влиянием целого ряда причин, в том числе, присутствием буферных добавок. Так, значение ККМ для ПАВ **1d**, оцененное нами из кинетических данных, составляет  $6 \times 10^{-3}$  моль/л (рис. 2, ср. с ККМ =  $6.96 \times 10^{-3}$  моль/л [21]). Значения ККМ закономерно возрастают с уменьшением длины алкильного заместителя:  $2.1 \times 10^{-5}$  (**1a**) [19];  $8.7 \times 10^{-4}$  (**1c**) и  $6.96 \times 10^{-3}$  (**1d**) моль/л [21]. В таком же ряду следует ожидать и изменения гидрофобных свойств ПАВ. Гидрофобные взаимодействия – один из основных факторов, ответственных за процесс мицеллообразования. Следовательно, отмеченное уменьшение ККМ с ростом длины алкильного заместителя как раз и отражает его эффективность.

Мицеллярные эффекты ПАВ, несомненно, коррелируют с их гидрофобными свойствами. Действи-

Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС в присутствии ПАВ **1**, **2**.

Субстрат	$\chi^a$	$k_m \times 10^4$ , $\text{с}^{-16}$	$k_2^M \times 10^4$ , л/(моль·с) <sup>b</sup>	$K_S$ , л/моль <sup>г</sup>	$k_m/k_{\text{набл}}^B$ <sup>д</sup>
16–3–16 ( <b>2</b> )	1	$2.6 \times 10^{-3}$	0.15	$171 \pm 39$	170
16–2–16 ( <b>1a</b> )	1	$2.6 \times 10^{-3}$	0.15	$107 \pm 21$	170
16–2–16	0.5	$1.2 \times 10^{-3}$	0.72	$190 \pm 12$	80
16–2–16	0.25	$7.42 \times 10^{-4}$	4.43	$202 \pm 14$	50
16–2–16	0.1	$4.68 \times 10^{-4}$	2.79	$235 \pm 15$	31
14–2–14 ( <b>1b</b> )	1	$4.74 \times 10^{-4}$	2.83	$443 \pm 36$	32
12–2–12 ( <b>1c</b> )	1	$5.00 \times 10^{-4}$	2.98	$256 \pm 25$	33
12–2–12	0.5	$3.60 \times 10^{-4}$	2.15	$472 \pm 27$	24
12–2–12	0.25	$5.22 \times 10^{-4}$	3.12	$345 \pm 13$	35
12–2–12	0.1	$5.28 \times 10^{-4}$	3.15	$473 \pm 58$	35
10–2–10 ( <b>1d</b> )	1	$1.19 \times 10^{-4}$	0.71	$420 \pm 44$	8
10–2–10	0.5	$3.31 \times 10^{-4}$	1.98	$483 \pm 105$	22
10–2–10	0.25	$4.74 \times 10^{-4}$	2.83	$422 \pm 36$	49
10–2–10	0.1	$5.60 \times 10^{-4}$	3.34	$357 \pm 36$	37
ЦТАБ	1	$3.42 \times 10^{-4}$	2.04	$584 \pm 60$	23

<sup>a</sup>  $\chi$  – Мольная доля димерного ПАВ в сомилцеллах с ЦТАБ.

<sup>b</sup> Приведенная константа скорости первого порядка.

<sup>в</sup> Реакционная способность гидроксид-иона в мицеллярной псевдофазе.

<sup>г</sup> Константа связывания субстрата.

<sup>д</sup> Мицеллярные эффекты ПАВ. pH 10.0, 25°C.

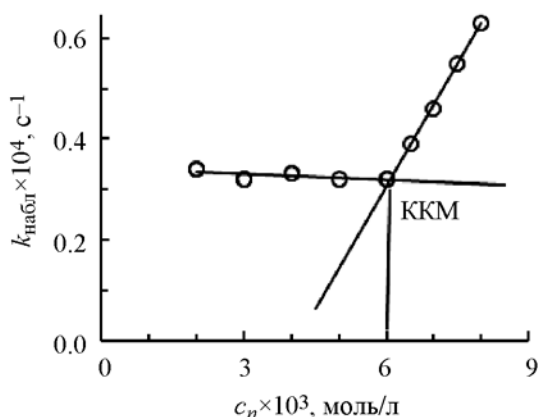


Рис. 2. Определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ **1d** кинетическим методом; pH 10.0; 25°C.

тельно, с ростом длины алкильного «хвоста» увеличиваются и наблюдаемые константы скорости (рис. 3). При этом реализуется следующий порядок изменения  $k_{\text{набл}}$ ,  $\text{с}^{-1}$  в присутствии детергентов **1**, **2** и ЦТАБ:  $2 > 1a \geq 1b \approx 1c \approx \text{ЦТАБ} > 1d$ . Величина мицеллярного эффекта может быть охарактеризована отношением  $k_{\text{набл}}(\text{ПАВ})/k_{\text{набл}}^{\text{B}}$  или  $k_{\text{M}}/k_{\text{набл}}^{\text{B}}$ . С учетом значения  $k_{\text{набл}}^{\text{B}} \approx 1.5 \times 10^{-5}$ ,  $\text{с}^{-1}$  при pH 10.0, отношение  $k_{\text{M}}/k_{\text{набл}}^{\text{B}}$  изменяется  $\approx$  от  $10^2$  (**1a** и **2**) до  $\approx 10$  (**1d**) (см. таблицу). Отметим, что  $k_{\text{набл}}(\text{ПАВ})/k_{\text{набл}}^{\text{B}}$  (**2**)  $>$   $k_{\text{набл}}(\text{ПАВ})/k_{\text{набл}}^{\text{B}}$  (**1a**)  $\approx$  в 1.4 раза. Это незначительное различие, прежде всего, отражает эффективность концентрирования субстрата в мицеллах **1a** и **2** (ср.  $K_{\text{S}}$  в таблице).

Уменьшение длины алкильного «хвоста» приводит к повышению растворимости ПАВ в воде. Однако, наряду с увеличением растворимости, возрастают и критические концентрации мицеллообразования. Следовательно, процесс мицеллообразования происходит при более высоких концентрациях ПАВ, а одни и те же наблюдаемые скорости разложения.

НФДЭФС реализуются при различных значениях  $c_0$ . Например, величина  $k_{\text{набл}} \approx 1.0 \times 10^{-4}$ ,  $\text{с}^{-1}$  при расщеплении НФДЭФС в ОНС на базе детергента **2** достигается при  $c_0 \approx 2.0 \times 10^{-4}$ , **1a**  $\sim 4.0 \times 10^{-4}$ , **1b**  $\sim 6.0 \times 10^{-4}$ , **1c**  $\sim 1.0 \times 10^{-3}$ , **1d**  $\sim 1.2 \times 10^{-2}$ , ЦТАБ  $\sim 1.0 \times 10^{-3}$  моль/л.

**Факторы, ответственные за мицеллярные эффекты ПАВ.** В случае щелочного гидролиза НФДЭФС основными факторами, приводящими к

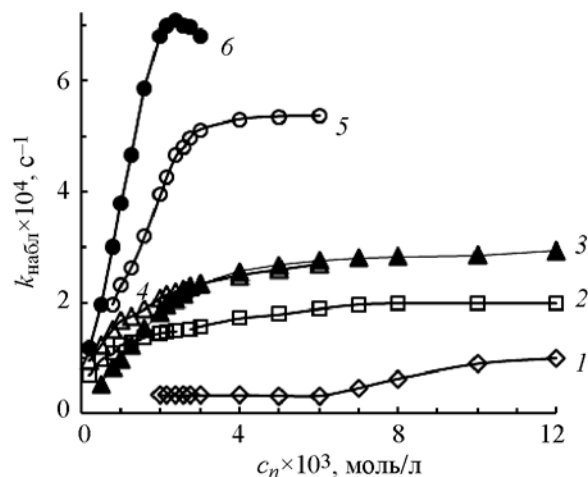


Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант ( $k_{\text{набл}}$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) от суммарной концентрации ПАВ для реакции НФДЭФС с гидроксид-ионом в мицеллах: **1d** (кривая  $-$ ), ЦТАБ (**2**), **1c** (**3**), **1b** (**4**), **1a** (**5**), **1d** и **2** (**6**); pH 10.0; 25°C.

увеличению наблюдаемых скоростей реакции в присутствии детергентов, по-видимому, выступают эффекты концентрирования реагентов и изменение микроокружения при переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу.

Эффекты концентрирования реагентов, прежде всего, отражают способность мицеллярной псевдофазы сольбилизовать различные соединения [4, 5]. Для мицелл в водных растворах сольбилизация тесно связана с гидрофобностью и дифильностью сольбилизата. Изученный в настоящей работе субстрат (НФДЭФС) – электронейтральное соединение, и его связывание с мицеллами ПАВ, в основном, определяется гидрофобными взаимодействиями. Величины констант связывания  $K_{\text{S}}$ , характеризующие эффективность сольбилизации субстрата, возрастают с уменьшением длины алкильной цепи (см.  $K_{\text{S}}$  в таблице). Такой порядок изменения значений  $K_{\text{S}}$  является неожиданным. Так, в случае димерных катионных и функциональных имидазольных детергентов реализуется иная взаимосвязь между константами связывания и длиной алкильного «хвоста»: с ростом числа метиленовых звеньев увеличиваются как значения  $K_{\text{S}}$ , так и мицеллярные эффекты ПАВ [22–24]. При этом определяющую роль в мицеллярном «катализе» играют эффекты концентрирования реагентов. Нетривиальный характер изменения эффективности сольбилизации субстрата в мицеллах тетраалкиламмониевых детергентов отмечен и для функционализированных ПАВ [24]. Следует

подчеркнуть, что для димерных ПАВ, в том числе, и для детергентов, в головную группу которых входит катионный фрагмент  $-N^+Alk_3$ , характерна легкость структурной модификации строения мицелл: условно сферические, стержнеобразные, нитевидные и т.п.[13]. Чтобы минимизировать контакт спейсера с водой, упаковка димерных ПАВ в случае  $n \leq 3$  (**1a**, **2**) такова, что мицеллярные агрегаты 16– $n$ –16 принимают форму червеобразных нитей. Такие типы мицелл, по-видимому, обеспечивают более благоприятную среду, чем ЦТАБ. Тем не менее, как продемонстрировано в [13], оптимальной длиной спейсера для реализации наиболее высокой реакционной способности является спейсер с  $n = 4$ , а мицеллярные структуры становятся нитевидными.

Второй фактор, который следует учитывать при анализе мицеллярных эффектов, – влияние микроокружения на скорость щелочного гидролиза. Для всех изученных ПАВ константа скорости второго порядка в мицеллярной псевдофазе существенно ниже относительно значения  $k_2^B$  в воде (см. таблицу,  $k_2^B = 0.15$ , л/(моль·с) [25]). Такая закономерность имеет место для большинства реакций щелочного гидролиза [15, 14, 22–24, 26, 27]. Тем не менее, как уже было отмечено выше, мицеллярные эффекты составляют  $\sim 10$ – $10^2$  раз. В такой ситуации нет ничего необычного. Суммарная скорость реакции будет увеличиваться даже в том случае, когда константы скорости второго порядка в мицеллах ниже, чем в воде, если реагенты скон-

центрированы в малом объеме мицеллы. Такой характер изменений мицеллярных эффектов является, прежде всего, следствием благоприятного распределения субстрата между водной и мицеллярной псевдофазы. При этом, во-первых, следует также учитывать уменьшение полярности среды, приводящее к падению реакционной способности гидроксид-иона. Во-вторых, в отличие от электронейтрального гидрофобного субстрата наблюдается отсутствие взаимодействий (гидрофобных, электростатических), способствующих концентрированию  $OH^-$ -иона в мицеллах ПАВ.

С практической точки зрения закономерности изменения физико-химических свойств (ККМ,  $K_S$ ) служат основой для выбора стратегии целенаправленной модификации структуры ПАВ с целью получения супернуклеофильных ОНС для разложения ФОС. Так, уменьшение длины алкильного заместителя приводит к повышению растворимости ПАВ в воде. Этот факт, несомненно, свидетельствует в пользу получения ПАВ с более коротким алкильным заместителем. В случае труднорастворимых в воде димерных ПАВ проблема растворимости частично может быть решена использованием сомицеллярных систем, когда одним из детергентов выступает мономерный ЦТАБ. Более того, в работе [28] продемонстрировано, что различные типы мицелл в различных пропорциях ведут себя как агрегаты, в среднем имеющие свойства составляющих их мицелл. В этом случае смешанные мицеллы

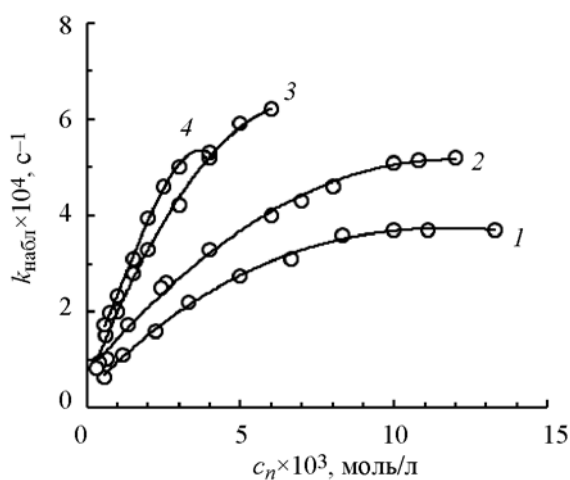


Рис. 4. Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{набл}}$ ,  $s^{-1}$ ) от суммарной концентрации ПАВ для реакции НФДЭФС с гидроксид-ионом в сомицеллах **1a**/ЦТАБ:  $\chi$  (доля **1a**) = 0.1 (кривая 1), 0.25 (2), 0.5 (3) и 1.0 (4); pH 10.0; 25°C.

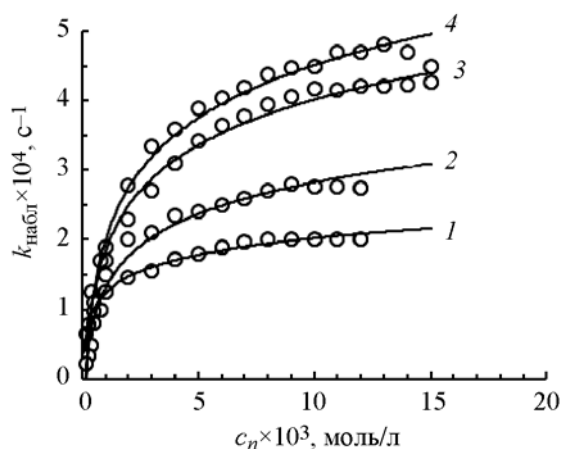


Рис. 5. Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{набл}}$ ,  $s^{-1}$ ) от суммарной концентрации ПАВ для реакции НФДЭФС с гидроксид-ионом в сомицеллах **1c**/ЦТАБ:  $\chi$  (доля **1c**) = 1.0 (1), 0.5 (2), 0.25 (3) и 0.1 (4); pH 10.0; 25°C.

занимают промежуточное положение, что с очевидностью следует из равенства агрегационных чисел мономеров, величины эффективного дробного заряда мицелл и т.д. Характер влияния ЦТАБ в сомицеллах **1a**/ЦТАБ и **1c**/ЦТАБ отличается коренным образом. Для сомицелл **1a**/ЦТАБ ( $\text{Alk} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ) с ростом мольной доли димерного ПАВ  $k_{\text{набл}}$  возрастают (рис. 4). Прямо противоположная ситуация реализуется для сомицелл **1c**/ЦТАБ – с ростом доли димерного ПАВ  $k_{\text{набл}}$  падают (рис. 5). Такое влияние состава сомицеллы на наблюдаемые скорости реакций вполне закономерно: если в первом случае  $k_{\text{набл}}(\mathbf{1a}/\text{ЦТАБ}) \rightarrow k_{\text{набл}}(\mathbf{1a})$ , то во втором случае  $k_{\text{набл}}(\mathbf{1c}/\text{ЦТАБ}) \rightarrow k_{\text{набл}}(\text{ЦТАБ})$ . Этот экспериментальный факт как раз и отражает роль гидрофобных взаимодействий и эффекта концентрирования в увеличении (уменьшении) значений  $k_{\text{набл}}$ . Необходимо также подчеркнуть, что существует возможность управлять размером и свойствами смешанных мицелл только путем изменения их состава.

В заключение отметим следующее. Во-первых, димерные ПАВ **1a**, **2** с длинноцепочечным алкильным «хвостом», характеризующиеся аномально низкими ККМ, позволяют достичь одних и тех же скоростей реакции щелочного гидролиза при концентрациях детергента на порядок меньших, чем для соединений **1b–d**. Во-вторых, несомненно, на величину мицеллярных эффектов существенно влияет морфология мицеллярных агрегатов, связанная напрямую с числом метиленовых звеньев в спейсере. Варьирование структуры метиленового фрагмента – один из возможных путей модификации димерных ПАВ с целью получения супернуклеофильных систем на основе «нормального» нуклеофила – гидроксид-иона.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дибромбромидов этандиил-1,2-бис(диметилалкиламмония) **1a–d** и пропандиил-1,2-бис(диметилгексадециламмония) **2** осуществляли по стандартным методикам [29]. Бромид гексадецилтриметиламмония («Sigma-Aldrich») перекристаллизовывали из ацетонитрила. Структура соединений подтверждена данными элементного анализа и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  («Bruker Avance II 400»).

Все растворы реагентов готовились на бидистиллированной воде перед каждой серией кинетических измерений. Кислотность среды поддер-

живалась постоянной (рН 10.0, тетраборатный буфер); контроль рН осуществляли с помощью рН-метра «Metrohm 744». Кинетика щелочного гидролиза НФДЭФС изучена по накоплению 4-нитрофенолят-иона (1 420 нм) с использованием спектрофотометра «Genesys 10S UV-VIS» (Thermo Electron Corp.) при  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Константы скорости псевдопервого порядка ( $k_{\text{набл}}, \text{с}^{-1}$ ) определялись из изменения поглощения во времени:  $\ln(D_\infty - D_t) = \ln(D_\infty - D_0) - k_{\text{набл}} \cdot t$ , где  $D_0$ ,  $D_t$  и  $D_\infty$  – оптические плотности в начальный, текущий момент времени и по завершению реакции, соответственно.

Экспериментальные данные в рамках соответствующих кинетических моделей обрабатывали по методу наименьших квадратов, их точность охарактеризована средним квадратичным отклонением. Сплошные линии на рисунках соответствуют обработке экспериментальных результатов по уравнению (3).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туровская М.К., Михайлов В.А., Бураков Н.И., Капитанов И.В., Зубарева Т.М., Лобачев В.Л., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 353–360. [Turovskaya M.K., Mikhailov V.A., Burakov N.I., Kapitanov I.V., Zubareva T.M., Lobachev V.L., Panchenko B.V., Prokop'eva T.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 351–358.] doi 10.1134/S107042801703006X
2. Haswell S.J., Watts P. *Green Chem.* **2003**, *5*, 240–249. doi 10.1039/b210539j
3. Pavez P., Oliva G., Millán D. *Chem Eng.* **2016**, *4*, 7023–7031. doi 10.1021/acssuschemeng.6b01923
4. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. *J. Chem.* **2014**, 1–13. doi 10.1155/2014/908476
5. *Organic Reaction Mechanisms 2014*. Ed. Knipe A.C. Wiley, **2018**, 87.
6. Patel U., Parekh P., Sastry N.V., Aswal V.K., Bahadur P. *J. Mol. Liq.* **2017**, *225*, 888–896. doi 10.1016/j.molliq.2016.11.017
7. Kamboj R., Singh S., Bhadani A., Kataria H., Kaur G. *Langmuir*. **2012**, *28*, 11969–11978. doi 10.1021/la300920p
8. Alam Md.S., Siddig A.M., Mandal A.B. *Russ. J. Phys. Chem. A*. **2018**, *92*, 185–190. doi 10.1134/s0036024418010028
9. Scholz Norman, Behnke Thomas, Resch-Genger Ute. *J. Fluor.* **2018**, *28*, 465–476. doi 10.1007/s10895-018-2209-4

10. Zhang Q., Gao Z., Xu F., Tai S. *J. Coll. Interface Sci.* **2012**, *371*, 73–81. doi 10.1016/j.jcis.2011.12.076
11. Садовский Ю.С., Соломоиченко Т.Н., Туровская М.К., Капитанов И.В., Пискунова Ж.П., Кострикин М.Л., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. *ТЭХ.* **2012**, *48*, 112–119. [Sadovskii Yu., Solomoichenko T.N., Turovskaya M.K., Kapitanov I.V., Piskunova Zh.P., Kostrikin M.K., Prokop'eva T.M., Popov A.F. *Theor. Exp. Chem.* **2012**, *48*, 122–128.] doi 10.1007/s11237-012-9249-7
12. Капитанов И.В., Прокопьева Т.М., Садовский Ю.С., Соломоиченко Т.Н., Туровская М.К., Пискунова Ж.П., Разумова Н.Г., Попов А.Ф. *Укр. хим. ж.* **2014**, *80*, 30–37.
13. Bhattacharya S., Kumar P.V. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 559–562. doi 10.1021/jo034745+
14. Mirgorodskaya A.B., Valeeva F.G., Lukashenko S.S., Kushnazarova R.A., Prokop'eva T.M., Zubareva T.M., Mikhailov V.A., Zakharova L.Ya. *J. Mol. Liq.* **2018**, *250*, 229–235. doi 10.1016/j.molliq.2017.11.175
15. Bunton Clifford A. *Adv. Coll. Interface Sci.* **2006**, *123–126*, 333–343. doi 10.1016/j.cis.2006.05.008
16. Березин, И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. *Усп. хим.* **1973**, *42*, 1729–1756. [Berezin I.V., Martinek K., Yatsimirskii A.K. *Russ. Chem. Rev.* **1973**, *42*, 787–802.] doi 10.1070/RC1973v042n10ABEH002744
17. Wetting S.D., Novak P., Verrall R.E. *Langmuir.* **2002**, *18*, 5354–5359. doi 10.1021/la011782s
18. Wettig S.D., Verrall R.E. *J. Coll. Interface Sci.* **2001**, *235*, 310–316. doi 10.1006/jcis.2000.7348
19. Sood A.K., Sharma S. *Phys. Chem. Liq.* **2016**, *54*, 574–588. doi 10.1080/00319104.2016.1139711
20. Banipal T.S., Sood A.K., Singh K. *J. Surfactants Deterg.* **2011**, *14*, 235–244. doi 10.1007/s11743-010-1217-4
21. Sood A.K., Singh K., Kaur J., Banipal T.S. *J. Surfactants Deterg.* **2012**, *15*, 327–338. doi 10.1007/s11743-011-1314-z
22. Капитанов И.В., Белоусова И.А., Шумейко А.Е., Кострикин М.Л., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. *ЖОрХ.* **2014**, *50*, 706–715. [Kapitanov I.V., Belousova I.A., Shumeiko A.E., Kostrikin M.L., Prokop'eva T.M., Popov A.F. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 694–704.] doi 10.1134/S1070428014050133
23. Прокопьева Т.М., Капитанов И.В., Белоусова И.А., Шумейко А.Е., Кострикин М.Л., Туровская М.К., Разумова Н.Г., Попов А.Ф. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 1105–1112. [Prokop'eva T.M., Kapitanov I.V., Belousova I.A., Shumeiko A.E., Kostrikin M.L., Turovskaya M.K., Razumova N.G., Popov A.F. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1083–1090.] doi 10.1134/S1070428015080047
24. Прокопьева Т.М., Белоусова И.А., Туровская М.К., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Михайлов В.А. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1621–1628. [Prokop'eva T.M., Belousova I.A., Turovskaya M.K., Razumova N.G., Panchenko B.V., Mikhailov V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1630–1637.] doi 10.1134/S1070428018110027
25. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М., Карпичев Е.А., Савелова В.А., Супрун И.П., Бантон К.А. *ЖОрХ.* **2002**, *38*, 1341–1353. [Simanenko Yu.S., Popov A.F., Prokop'eva T.M., Karpichev E.A., Savvolova V.A., Suprun I.P., Banton C.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1286–1298.] doi 10.1023/A:1021699628721
26. Зубарева Т.М., Анিকেев А.В., Карпичев Е.А., Капитанов И.В., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. *ТЭХ.* **2011**, *47*, 105–111. [Zubareva T.M., Anikeev A.V., Karpichev E.A., Kapitanov I.V., Prokop'eva T.M., Popov A.F. *Theor. Exp. Chem.* **2011**, *47*, 108–114.] doi 10.1007/s11237-011-9190-1
27. Зубарева Т.М., Анিকেев А.В., Карпичев Е.А., Редько А.Н., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. *ТЭХ.* **2011**, *47*, 363–369. [Zubareva T.M., Anikeev A.V., Karpichev E.A., Redko A.N., Prokop'eva T.M., Popov A.F. *Theor. Exp. Chem.* **2011**, *47*, 377–383.] doi 10.1007/s11237-012-9230-5
28. Pal J., Datta S., Aswal V.K., Bhattacharya S. *J. Phys. Chem. B.* **2012**, *116*, 13239–13247. doi 10.1021/jp304700t
29. Zana R., Benraou M., Rueff R. *Langmuir.* **1991**, *7*, 1072–1075. doi 10.1021/la00054a008

# Reactivity of Inorganic $\alpha$ -Nucleophiles in Acyl Transfer in Aqueous and Micellar Media: II. Systems on the Basis of Cationic Dimeric Surfactants in Alkaline Hydrolysis of 4-Nitrophenyl Diethylphosphonate

T. M. Zubareva, I. A. Belousova, T. M. Prokop'eva, T. S. Gaidash,  
N. G. Razumova\*, B. V. Panchenko, and V. A. Mikhailov

*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, 83114, Ukraine, Donetsk, ul. R. Luksemburg 70*  
*\*e-mail: nrzum@ukr.net*

Received June 20, 2019; revised November 10, 2019; accepted November 22, 2019

Alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphonate in organized nano-sized systems on the basis of dimeric surface active compounds and comicelles (cosurfactant – CTAB) was studied. Transfer of the reaction from water to micellar pseudophase provides 10–170-fold increase in the rate of alkaline hydrolysis. Maximum acceleration was detected for tetraalkylammonium surfactant 16–3–16. Both the reagent concentrating and the change in reactivity of hydroxide ion in transfer the reaction to micelles are the main factors responsible for the micellar effects.

**Keywords:** organized nano-sized systems; dimeric cationic surface active compounds; acyl substrates; micellar effects; reagent concentrating