

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ α -НУКЛЕОФИЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА АЦИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ВОДЕ И МИЦЕЛЛАХ ПАВ: III.¹ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ДИМЕРНЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ В РЕАКЦИЯХ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА 4-НИТРОФЕНИЛДИЭТИЛФОСФОНАТА

© 2021 г. И. А. Белоусова, Т. М. Зубарева, Т. С. Гайдаш, Н. Г. Разумова*, М. К. Туровская, Б. В. Панченко, Т. М. Прокопьева, В. А. Михайлов

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
Украина, 283114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70
*e-mail: nrzum@ukr.net

Поступила в редакцию 15.12.2020 г.
После доработки 27.12.2020 г.
Принята к публикации 30.12.2020 г.

Исследованы кинетические закономерности щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната в мицеллах катионных димерных имидазолиевых ПАВ $[\text{AlkIm}^+(\text{CH}_2)_m\text{Im}^+\text{Alk}]\cdot 2\text{Br}^-$, где $\text{Alk} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $m = 2, 3, 4$. Скорость реакций в мицеллярной псевдофазе зависит от эффективности солюбилизации участников реакции, при этом эффект концентрирования реагентов возрастает с увеличением длины алкильного «хвоста». Важную роль в нуклеофильности гидроксид-иона играет мицеллярное микроокружение. Наблюдаемое увеличение скорости реакций щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната (мицеллярный «катализ»), прежде всего, следствие действия двух этих факторов. Несомненное преимущество димерных ПАВ по сравнению с мономерными то, что одни и те же скорости реакции наблюдаются при концентрациях на один-два порядка меньших, чем для мономерных детергентов.

Ключевые слова: щелочной гидролиз, 4-нитрофенилдиэтилфосфонат, катионные димерные имидазолиевые ПАВ, мицеллярные эффекты, эффекты концентрирования реагентов, микроокружение

DOI: 10.31857/S0514749221030034

ВВЕДЕНИЕ

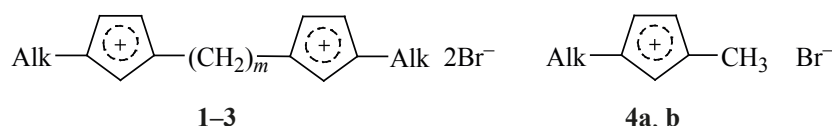
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в реакционных средах для проведения органических реакций [2, 3]. Мицеллы обеспечивают различное микроокружение для отдельных фрагментов реагирующих молекул, что позволяет влиять на скорость и направление химических процессов. Зачастую, наблюдаемые скорости реакций увеличиваются (от 10 до 10^4 раз), т.е. имеет место мицеллярный «катализ». При этом

следует подчеркнуть, что существует структурное сходство между сферическими мицеллами и глобулярными белками, а также отмечаются аналогии в закономерностях каталитических эффектов энзимов и функционализированных мицелл, мицеллярных и межфазных катализаторов [4–6]. Именно этими обстоятельствами объясняется неослабевающее внимание к исследованиям реакций в мицеллярных средах.

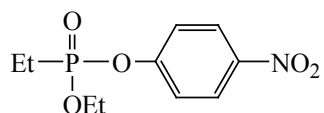
Катионные димерные ПАВ (Gemini Surfactant, GS) – новое поколение детергентов. В последнее десятилетие синтез и изучение физико-химиче-

¹ Сообщение II см. [1].

Схема 1



1a–d, $m = 2$; **2a–d**, $m = 3$; **3a–d**, $m = 4$;
Alk = C₁₆H₃₃ (**a**), C₁₄H₂₉ (**b**), C₁₂H₂₅ (**c**), C₁₀H₂₁ (**d**).



НФДЭФС

ских свойств Gemini представляют особый интерес как с практической, так и научной точки зрения. Катионные димерные ПАВ – амфифильные соединения, в состав которых входят две полярные гидрофильные группы, связанные гибким мостиковым фрагментом (спейсером), и два гидрофобных «хвоста». Эти детергенты имеют уникальные физико-химические характеристики по сравнению с обычными мономерными аналогами. Прежде всего, аномально низкие критические концентрации мицеллообразования (ККМ, моль/л), на порядок и более низкие, чем у соответствующих мономерных ПАВ. Также они эффективно уменьшают поверхностное натяжение воды и обладают высокой солюбилизующей способностью, мицеллярной полиморфностью, т.е. способны к образованию не только условно сферических, но и цилиндрических, нитевидных мицелл, а в ряде случаев везикулярных структур и гидрогелей в относительно узком интервале концентраций [7]. Последнее свойство открывает дополнительные перспективы влияния на скорость химических реакций. Необходимо отметить, что GS нашли и находят свое применение как эмульгаторы, пенообразователи, добавки к смазочным материалам; они проявляют антимикробные и цитотоксические свойства и могут быть использованы в синтезе мезопористых материалов [8–11]. Среди новых катионных GS особое место занимают имидазолиевые димерные детергенты, отличающиеся рядом полезных физико-химических свойств, например, ярко выраженной способностью к агрегации по сравнению с другими ПАВ, благодаря особенностям распределения заряда в имидазолиевом фрагменте [12, 13].

В настоящей работе рассмотрено влияние GS 1–3 (схема 1) на нуклеофильность гидроксид-иона в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната (НФДЭФС). Целью исследования стало установление взаимосвязи «структура ПАВ—свойство—мицеллярные эффекты». Варьирование длины гидрофобного алкильного «хвоста», числа метиленовых звеньев в спейсере направлено на анализ значимости этих факторов в мицеллярных эффектах GS 1–3. Подобный анализ служит основой для модификации структуры ПАВ и конструирования супернуклеофильных систем с максимальным каталитическим эффектом. Мицеллярные эффекты GS сопоставлены с такими для мономерных детергентов 4.

Щелочной гидролиз рассматривается нами как стандартная реакционная серия. Кинетические параметры этого процесса необходимы при изучении роли GS в реакциях нуклеофильного замещения с участием типичных α -нуклеофилов (гидропероксид, гипогалогенит-анионы и др.). Щелочной гидролиз – простой, экологически выгодный способ детоксикации некоторых сильнодействующих ядовитых веществ, в том числе, и фосфорорганических соединений² в «зеленых» средах. Именно такой средой выступают водные растворы ПАВ. Отметим, что большинство ФОС – плохо растворимые в воде соединения. Применение ПАВ позволяет решить не только эту проблему, но и проводить реакцию в относительно «мягких» условиях: pH, температура, низкие концентрации реагентов [14–19].

² 4-Нитрофенилдиэтилфосфонат – модельный аналог субстратов-экотоксикантов, ФОС.

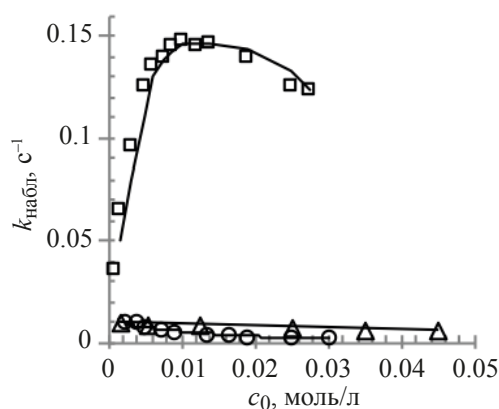


Рис. 1. Влияние ПАВ различной природы на скорость щелочного гидролиза НФДЭФС: □ – ЦТАБ, Δ – тритон X-100, ○ – додецилсульфат натрия; $[\text{OH}^-]_0 = 0.01$ моль/л, вода, 25°C.

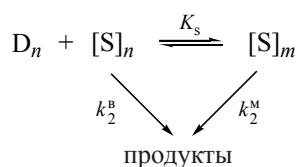
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната в присутствии ПАВ 1–3. Субстрат НФДЭФС – электронейтральное соединение и его связывание, в основном, определяется гидрофобными взаимодействиями, тогда как за перенос малого гидрофильного гидроксид-иона в поверхностный слой мицеллы ответственны электростатические. Поэтому неудивительно, что детергенты – катионные, нейтральные, анионные – по-разному влияют на скорость щелочного гидролиза [20, 21]. Так, катионные ПАВ ускоряют взаимодействие HO^- -иона с ацилсодержащими субстратами, нейтральные практически не влияют на наблюдаемые константы скорости ($k_{\text{набл}}$, с^{-1}), а анионные ингибируют процесс (рис. 1).

Щелочной гидролиз НФДЭФС в присутствии ПАВ протекает по двум параллельным маршрутам: в водной фазе (в) и в мицеллярной (м) (схема 2).

В схеме 2 $[D_n] = [D_0] - \text{ККМ} = c_0 - \text{ККМ} = c$, моль/л – концентрация мицелляризованного детергента; ККМ, моль/л – критическая концентра-

Схема 2



ция мицеллообразования; K_s , л/моль – константа связывания субстрата; k_2^B и k_2^M , л/(моль·с) – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность OH^- -иона в воде и мицеллах GS.

Скорость взаимодействия HO^- -аниона с эфиром НФДЭФС увеличивается как с ростом концентрации GS (рис. 2, а), так и pH среды (рис. 2, б), указывая на то, что реакционной формой выступает гидроксид-ион. Рост $k_{\text{набл}}$, с^{-1} (рис. 2, а) отражает и все более полное связывание субстрата мицеллами ПАВ.

С учетом схемы в рамках псевдофазной распределительной модели [20, 22–25] наблюдаемая скорость реакции описывается выражением (1).

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

В уравнении k_m , с^{-1} – приведенная константа скорости первого порядка в мицеллах детергента, $k_m = k_2^M / V_m$; V_m , л/моль – парциальный мольный объем. Величина V_m полагалась равной 0.597 л/моль [26–28].

В таблице приведены основные физико-химические параметры, характеризующие поведение GS 1a–d, 2a–d, 3a–d и мономерных ПАВ 4a, б в процессах щелочного гидролиза НФДЭФС.

Критические концентрации мицеллообразования. Важнейшая характеристика процесса мицеллообразования – величина ККМ. Значения ККМ для GS определяются с использованием тех же методов, что и для мономерных ПАВ: электропроводности (для ионных GS), поверхностного натяжения, солюбилизации красителя и т.д. [1, 11, 12, 27, 28]. При анализе кинетических данных значение ККМ оценивалось кинетическим методом. На рис. 3, 4 в координатах « $k_{\text{набл}} - c_0$ » представлены анаморфозы, отражающие влияние GS на скорость расщепления НФДЭФС гидроксид-ионом. Обращает на себя внимание существование критической точки в области ККМ. Отсутствие влияния GS на скорость щелочного гидролиза наблюдается в той области концентраций катионных димерных детергентов, где образование мицелл не происходит, т.е. при

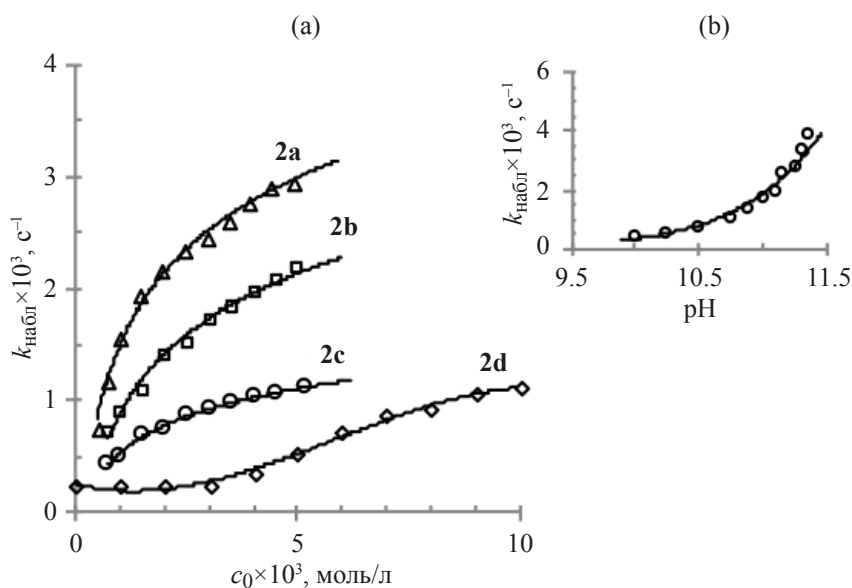


Рис. 2. (а) Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл}}, \text{с}^{-1}$ от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для реакции щелочного гидролиза НФДЭФС в присутствии GS **2a–d**: pH = const = 11.0; вода, 25°C; (б) зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл}}, \text{с}^{-1}$) от pH среды для реакции щелочного гидролиза НФДЭФС при [GS (**3c**)] = const = 4×10^{-3} моль/л; вода, 25°C

$c_0 < \text{ККМ}$. Незначительное увеличение скорости при $c_0 < \text{ККМ}$ может иметь место: по-видимому, этот факт связан с существованием предмицеллярных агрегатов. Величина ККМ может быть найдена из пересечения линейных зависимостей (рис. 3, 4).

Следует отметить, что значения ККМ, найденные кинетическим методом, несколько отличаются от величин, определенных другими методами (см. таблицу). Существующие различия связаны с тем обстоятельством, что на величины ККМ, определенные кинетическим методом, несомненно, влияет и состав реакционной среды: наличие буферных добавок, субстрата и др. В случае обычных детергентов величины $\ln \text{ККМ}$ линейно изменяются с варьированием числа атомов углерода в алкильной цепи (n) ПАВ, график сохраняет линейность по меньшей мере до $n = 16$. Это часто не соблюдается в случае GS, поскольку имеет место образование предмицеллярных агрегатов при $c_0 < \text{ККМ}$. Для изученных в настоящей работе детергентов линейное изменение $\ln \text{ККМ}$ сохраняется вплоть до $n = 16$ и длины спейсера $m = 2, 3, 4$ (рис. 5), что согласуется с имеющимися данными для многих рядов димерных детергентов [8, 12, 27].

Структура ПАВ–свойство–мицеллярные эффекты. Модификация структуры ПАВ сопровождалась изменением числа метиленовых звеньев в алкильном «хвосте» ($\text{C}_{12} \rightarrow \text{C}_{16}$) и спейсере ($m = 2, 3, 4$). В качестве параметра, на основании которого анализировались мицеллярные эффекты GS, выступали наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка $k_{\text{набл}}^M$ для щелочного гидролиза НФДЭФС. Увеличение длины алкильного фрагмента в GS сопровождается и ростом $k_{\text{набл}}^M$ (см. рис. 6, 7)³.

Независимо от числа метиленовых звеньев в спейсере, увеличение значений $k_{\text{набл}}^M$ происходит в ряду: $k_{\text{набл}}^M (\text{C}_{14}\text{H}_{29}) > k_{\text{набл}}^M (\text{C}_{12}\text{H}_{25}) > k_{\text{набл}}^M (\text{C}_{10}\text{H}_{21})$. Только в мицеллах **2a** удается широко проварьировать концентрацию GS и охарактеризовать кинетические закономерности щелочного гидролиза. При этом максимальные значения $k_{\text{набл}}^M$ отмечены для **2a**, минимальные – для **2d**. Следовательно, чем длинней алкильный «хвост», тем более значительными становятся гидрофобные взаимодействия, способствующие агрегации молекул GS, мицеллообразованию и солубилиза-

³ В виду ограниченной растворимости гексадецильного производного GS **1a** в воде нам не удалось количественно оценить кинетические закономерности расщепления НФДЭФС гидроксид-ионом.

Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС в присутствии ПАВ **1a-d**, **2a-d**, **3a-d** и **4 a, b**, pH 11.0, 25°C

GS	Alk	<i>m</i>	ККМ, моль/л ^a	<i>K_S</i> , л/моль	<i>k_M</i> ×10 ³ , с ⁻¹	<i>k₂</i> ×10 ³ , л/(моль·с)	<i>k_{набл}</i> ^M / <i>k_{набл}</i> ^B ^b
1	C ₁₆ H ₃₃ (a) ^c	2	7.0×10 ⁻⁶	—	—	—	—
	C ₁₄ H ₂₉ (b)		2.3×10 ⁻⁵	480±40	5.30	3.16	18 ^d
	C ₁₂ H ₂₅ (c)		1.5×10 ⁻⁴ 5.5×10 ⁻⁴ [9]	450±30	5.02	3.00	20
	C ₁₀ H ₂₁ (d)		3.0×10 ⁻³ 4.0×10 ⁻⁵ [9]	70±10	1.83	1.09	2
2	C ₁₆ H ₃₃ (a)	3	6.0×10 ⁻⁶	490±50	4.15	2.48	18
	C ₁₄ H ₂₉ (b)		3.0×10 ⁻⁵	370±30	3.29	1.96	13
	C ₁₂ H ₂₅ (c)		1.6×10 ⁻⁴ 5.3×10 ⁻⁴ [9]	430±20	1.57	0.937	6
	C ₁₀ H ₂₁ (d)		3.6×10 ⁻³ 5.0×10 ⁻³ [9]	150±10	1.99	1.19	3
3	C ₁₆ H ₃₃ (a)	4	4.0×10 ⁻⁶	430±80	6.29	3.76	11 ^e
	C ₁₄ H ₂₉ (b)		1.2×10 ⁻⁵	650±70	6.79	4.05	29
	C ₁₂ H ₂₅ (c)		2.8×10 ⁻⁴ 6.5×10 ⁻⁴ [9]	870±60	2.95	1.76	13
	C ₁₀ H ₂₁ (d)		3.9×10 ⁻³ 4.2×10 ⁻³ [9]	210±10	2.20	1.32	2
4	C ₁₆ H ₃₃ (a)	—	2.5×10 ⁻⁴	220±20	5.87	3.51	20
	C ₁₄ H ₂₉ (b)	—	1.0×10 ⁻³	90±10	4.79	2.86	8

^a Величины ККМ оценены кинетическим методом

^b Наблюдаемые константы скорости в воде и мицеллах ПАВ определены при *c*₀ 5×10⁻³ моль/л

^c Оценить кинетические параметры щелочного гидролиза в присутствии **1a** не удается в виду ограниченной растворимости GS в воде

^d Рассчитано при *c*₀ 2.5×10⁻³ моль/л

^e Рассчитано при *c*₀ 1.0×10⁻³ моль/л

Константа скорости второго порядка для щелочного гидролиза НФДЭФС в воде – 0.18 л/(моль·с)

ции субстрата. Хотя качественная картина изменения *k_{набл}*^M остается неизменной для всех *m*, количественные закономерности несколько отличаются, если сравнить рис. 2, а и 6, 6 и 7. Величина мицеллярных эффектов охарактеризована отношением констант скорости псевдопервого порядка в мицеллярной псевдофазе и водной фазе (см. таблицу), и таковая не превышает ~ 30 раз.

Факторы, контролирующие мицеллярные эффекты димерных катионных имидазольных ПАВ. Мицеллярный «катализ» или увеличение скорости реакции нуклеофильного замещения

в микрогетерогенных системах на основе катионных димерных ПАВ – следствие реализации различных факторов, в том числе, концентрирования реагентов в мицеллярной псевдофазе, влияния микроокружения на нуклеофильные и электрофильные характеристики участников процесса, ориентации молекул субстрата, солюбилизированных мицеллами детергентов и др. [2, 11, 12, 29–31]. Значимость каждого из них во многом определяется нековалентными взаимодействиями и, прежде всего, гидрофобными. Последние напрямую связаны с гидрофобностью субстрата и

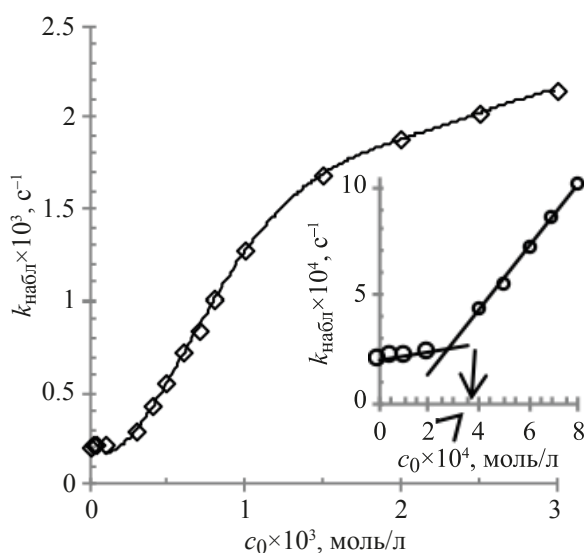


Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл}}$, с^{-1}) от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для реакции щелочного гидролиза НФДЭФС в присутствии GS **3c**; определение критической концентрации мицеллообразования кинетическим методом; pH 11.0, вода, 25°C.

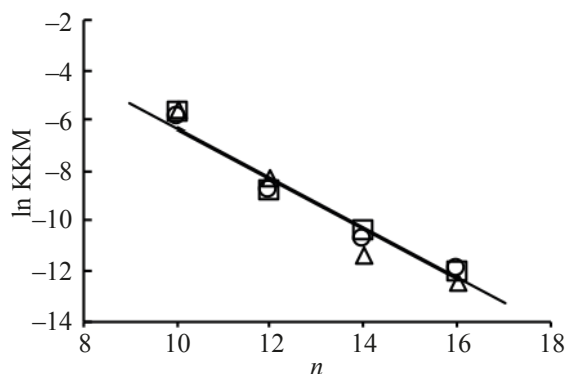


Рис. 5. Зависимость величин $\ln KKM$, определенных кинетическим методом, от числа атомов углерода в алкильной цепи (n) ПАВ ($m = 2 - \Delta$, $m = 3 - \circ$, $m = 4 - \square$, $n = C_nH_{2n+1}$).

ПАВ (рис. 2, а; 6, 7), и таковые находят свое отражение в эффектах концентрирования субстрата в мицеллярной псевдофазе. Эффективность солюбилизации субстрата охарактеризована соответствующими константами связывания (см. K_S в таблице). Величины K_S , несомненно, зависят от гидрофобности ПАВ, а эффект концентрирования субстрата минимален для децильных производных GS (см. таблицу, ПАВ **1d–3d**): по сравнению с гексадецильными уменьшение K_S достигает ~ 7 раз. Подобный характер изменения K_S соответствует

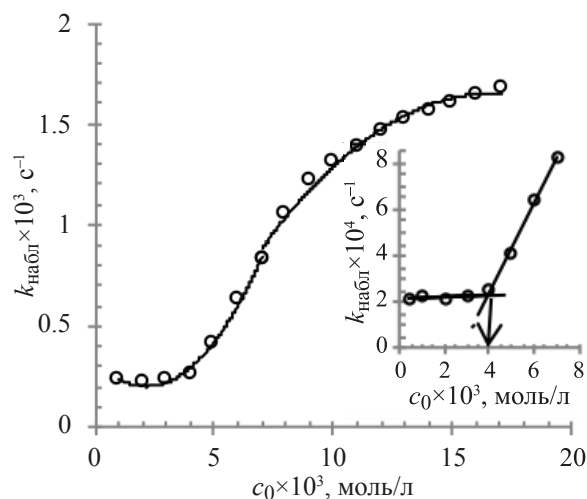


Рис. 4. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл}}$, с^{-1}) от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для реакции щелочного гидролиза НФДЭФС в присутствии GS **2d**; определение критической концентрации мицеллообразования кинетическим методом; pH 11.0, вода, 25°C.

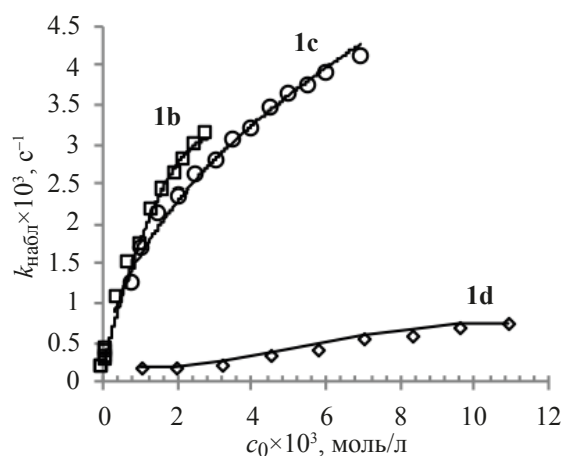


Рис. 6. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл}}$, с^{-1} от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для щелочного гидролиза НФДЭФС, GS **1b–d**: $\square$ – **1b**, $\circ$ – **1c**, $\diamond$ – **1d**; pH 11.0, вода, 25°C.

незначительному влиянию ПАВ **1d–3d** на скорость щелочного гидролиза НФДЭФС (увеличение $k_{\text{набл}}$ ~ 2 –3 раза, см. таблицу).

Второй фактор, приводящий к изменению нуклеофильности гидроксид-иона и наблюдаемых констант скорости, – характер микроокружения. В случае реакций нуклеофильного замещения падение величины $k_{\text{набл}}^M$ – закономерное следствие уменьшения полярности среды. Значения $k_{\text{набл}}^M$ для щелочного гидролиза НФДЭФС относительно слабо зависят от длины алкильного «хвоста»,

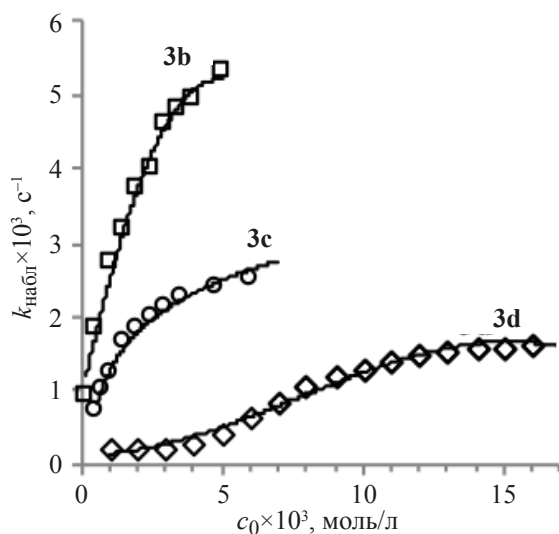


Рис. 7. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл}}, \text{с}^{-1}$ от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для щелочного гидролиза НФДЭФС, GS 3b–d, $\square$ – 3b, $\circ$ – 3c, $\diamond$ – 3d; pH 11.0, вода, 25°C.

отличия в $k_{\text{набл}}^M$ не превышают 2–3 раза. Данная закономерность, по-видимому, свидетельствует об отсутствии кардинальных изменений свойств среды той области мицелл, где протекает химическая реакция.

Физико-химические свойства мицеллярной псевдофазы и, прежде всего, микроокружения напрямую отражают морфологию мицелл [6, 16, 19]. Эффективность мицеллярного «катализа» димерных катионных ПАВ в значительной мере зависит от строения и локализации мостикового фрагмента. В Gemini детергентах типа $C_{16}-m-C_{16}$ ⁴ две катионные полярные группы связаны ковалентной связью с помощью спейсера. При этом наиболее выгодная локализация спейсера определяется как его длиной, так и степенью отталкивания головных групп. Если спейсер длиннее «равновесного» расстояния между двумя полярными группировками ($m > 4$), то такой мостик приводит к образованию петли внутри мицеллярного остова, чтобы свести к минимуму контакт с водой, разделению субстрата и реагента в области слоя Штерна и уменьше-

⁴ Общепринятое сокращение димерных тетраалкиламмониевых ПАВ: C_n-m-C_n , n – число углеродных атомов в алкильном «хвосте», а m – число метиленовых звеньев в спейсере.

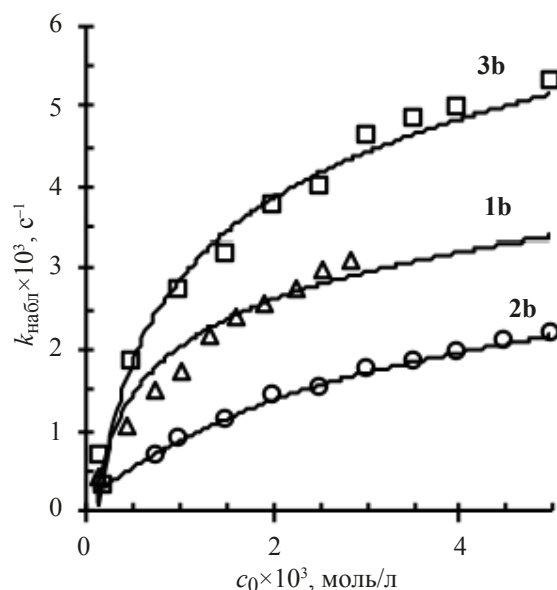


Рис. 8. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл}}, \text{с}^{-1}$ от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для щелочного гидролиза НФДЭФС, GS 1b–3b, $n = C_{14}H_{29}$; pH 11.0, вода, 25°C.

нию эффективности катализа [16, 19]. Иная ситуация реализуется в случае $m \leq 3$: чтобы избежать неблагоприятного контакта с водой мицеллярные агрегаты приобретают форму червеобразных нитей, но форма мицеллы не является оптимальной для обеспечения максимальной реакционной способности. По-видимому, таковая достигается при $m = 4$, когда мицеллярные структуры перестают быть нитевидными [16]. В то же время отличия в реакционной способности гидроксид-иона в водных растворах тетраалкиламмониевых ПАВ $C_{12}-2-C_{12}$ и $C_{16}-2-C_{16}$ трактуются авторами [19] с точки зрения появления нитевидных мицелл $C_{12}-2-C_{12}$, которые по мере увеличения концентрации детергента связываются друг с другом и скручиваются, образуя сетевидную структуру. С учетом выше сказанного, такая же структура постулируется и для $C_{16}-2-C_{16}$. По-видимому, для объяснения более высокой реакционной способности гексадецильного производного следует принимать во внимание и другие структурные факторы (например, гидрофобность алкильных заместителей). Не исключено, что влияние димерных имидазольных GS 1–3 с $m = 2-4$ на мицеллярные эффекты в реакциях щелочного гидролиза НФДЭФС следует установленным закономерностям изменения морфологии мицелл в зависимости от длины мо-

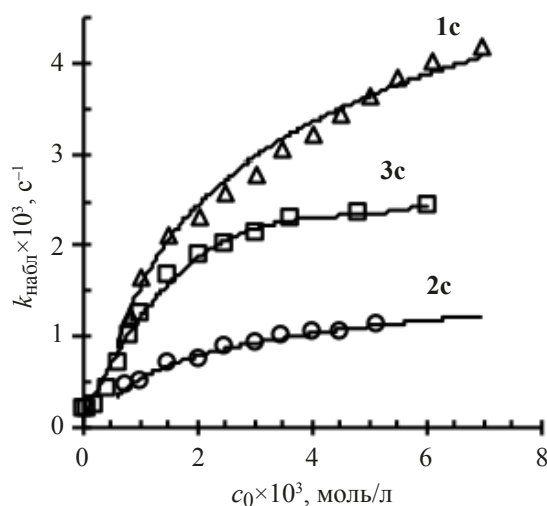


Рис. 9. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл}}$, с^{-1} от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для щелочного гидролиза НФДЭФС, GS **1c–3c**, $n = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$; pH 11.0, вода, 25°C.

стикового звена для тетраалкиламмониевых GS. Действительно, эффективность мицеллярного «катализа» максимальна для $m = 4$, хотя и существуют отдельные отклонения от общей закономерности (рис. 8–10). Необходимо еще раз подчеркнуть, что именно морфология мицелл определяет масштаб наблюдаемого увеличения скорости, роль гидрофобных свойств алкильного «хвоста», а, следовательно, эффективность сольubilизации реагентов, полярность микроокружения и т.п.

И, наконец, в реакционной фазе, образованной водными растворами мономерных ПАВ **4a, b**, тенденция к минимизации свободной энергии системы реализуется за счет образования мицеллярных агрегатов, в которых длинноцепочечные алкильные группы располагаются таким образом, чтобы свести к минимуму контакт с водой, а полярные головные фрагменты находятся на границе раздела между водной фазой и мицеллярной псевдофазой [16].

Кинетические закономерности щелочного гидролиза НФДЭФС в присутствии детергентов **4a, b** аналогичны таковым для GS **1a, b, 2a, b, 3a, b**. Константы связывания субстрата уменьшаются с уменьшением длины алкильного «хвоста». Реакционная способность гидроксид-иона также падает $\sim$ в 100 раз (см. таблицу, рис. 11). Тем не менее, концентрирование реагентов обеспечивает

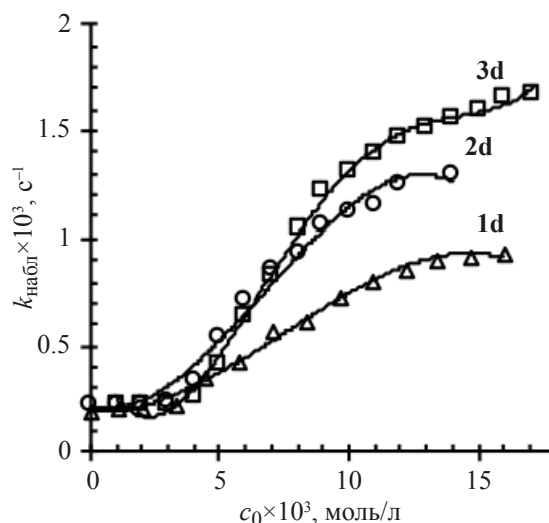


Рис. 10. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл}}$, с^{-1} от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для щелочного гидролиза НФДЭФС, GS **1d–3d**, $n = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$; pH 11.0, вода, 25°C.

рост наблюдаемой скорости реакции $\sim$ в 10 раз. Несмотря на то, что мицеллярные эффекты в реакционных средах на основе мономерных ПАВ **4a, b** и GS **1a, b, 2a, b, 3a, b** близки, несомненным преимуществом GS выступают аномально низкие величины ККМ (см. таблицу), что дает возможность достигать одних и тех же скоростей реакций при концентрациях GS на порядок и более низких по сравнению с мономерными. Так, например, $k_{\text{набл}} \approx 0.0032 \text{ с}^{-1}$ при c_0 (**3b**) ≈ 0.0015 и c_0 (**4b**) $\approx$

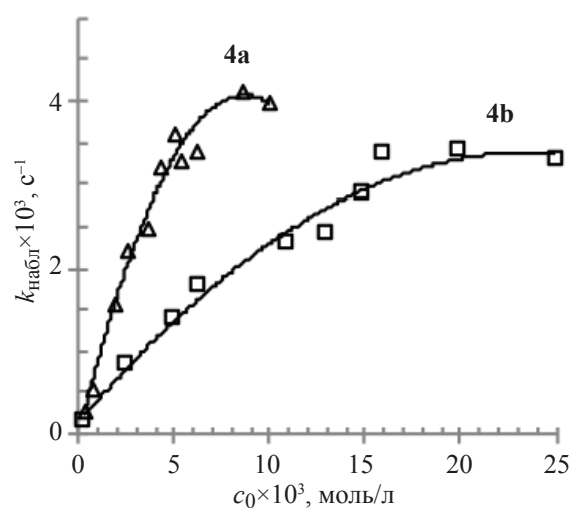


Рис. 11. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл}}$, с^{-1} от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для щелочного гидролиза в присутствии мономерных ПАВ **4a, b**; pH 11.0, вода, 25°C.

0.016 моль/л; $k_{\text{набл}} \approx 0.0004 \text{ с}^{-1}$, при c_0 (**3a**) ≈ 0.0001 и c_0 (**4a**) ≈ 0.0007 моль/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Димерные катионные имидазолиевые ПАВ синтезированы и очищены согласно методам, приведенным в [9]. Мономерные детергенты **4a**, **b** получены, как указано в [21]. Неорганические реактивы квалификации «ч.д.а» и «ос.ч.» использовали без дополнительной очистки. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

Все растворы готовили непосредственно перед проведением кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали при 25°C путем добавления малых количеств концентрированного КОН. Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744. Контроль за проведением реакции осуществляли спектрофотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25°C, λ 400 нм), спектрофотометр Genesys 10S UVVIS (Thermo Electron Corp.). Константы скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл}}$, 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_{∞} – 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 (см. выше).

ВЫВОДЫ

Дальнейшая модификация реакционных систем на основе димерных катионных имидазолиевых GS типа **1–3** с целью увеличения эффективности мицеллярного катализа вряд ли может быть реализована только простым варьированием структуры мостикового звена или алкильного «хвоста». Один из возможных путей – использование в качестве реагента типичного α -нуклеофила. Такие системы, как показывает, например, проведение нуклеофильных реакций в мицеллах функционализированных ПАВ, в состав которых входят фрагменты α -нуклеофилов, позволяют значительно повысить возможности мицеллярного «катализа» [29–31].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Михайлов В.А. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 70–77. [Zubareva T.M., Belousova I.A., Prokop'eva T.M., Gaidash T.S., Razumova N.G., Panchenko B.V., Mikhailov V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 53–58.] doi 10.1134/S1070428020010091
2. Rosen M.J., Kunjappu J.T. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 4th Edn. **2012**. Hoboken: John Wiley & Sons. doi 10.1002/9781118228920
3. Khan M.N. *Surfactant Science Series*. **2006**, *133*. Boca Raton: CRC Press. doi 10.1201/9781420015843
4. Vantomme G., Meijer E.W. *Science*. **2019**, *363*, 1396–1397. doi 10.1126/science.aav4677
5. Deraedt C., Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *324*, 106–122. doi 10.1016/j.ccr.2016.07.007
6. Leclercq L., Douyère G., Nardello-Rataj V. *Catalysts*. **2019**, *9*, 163. doi 10.3390/catal9020163
7. Geng Y., Romsted L.S., Menger F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 492–501. doi 10.1021/ja056807e
8. Li H.Q., Yu C.C., Chen R., Li J., Li J.X. *Colloids Surf. A*. **2012**, *395*, 116–124.
9. Voloshina A.D., Gumerova S.K., Sapunova A.S., Kulik N.V., Mirgorodskaya A.B., Kotenko A.A., Prokopyeva T. M., Mikhailov V.A., Zakharova L.Ya, Sinyashin O.G. *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **2020**, *1864*, 129728. doi 10.1016/j.bbagen.2020.129728
10. Chen Q.R., Han L., Gao C.B., Che S.N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *128*, 203–212. doi 10.1016/j.micromeso.2009.08.024
11. Aguado J., Escola J.M., Castro M.C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *128*, 48–55. doi 10.1016/j.micromeso.2009.08.002
12. Ren C., Wang F., Zhang Z., Nie H., Li N., Cui M. *Colloids Surf. A*. **2015**, *467*, 1–8. doi 10.1016/j.colsurfa.2014.11.031
13. Bhadani A., Misono T., Singh S., Sakai K., Sakai H., Abe M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *231*, 36–58. doi 10.1016/j.cis.2016.03.005
14. 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.L., Prokop'eva T.M., Popov A.F.]

- va 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
15. Капитанов И.В., Прокопьева Т.М., Садовский Ю.С., Соломоищенко Т.Н., Туровская М.К., Пискунова Ж.П., Разумова Н.Г., Попов А.Ф. *Укр. хим. ж.* **2014**, *80*, 30–37.
16. Bhattacharya S., Kumar P.V. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 559–562. doi 10.1021/jo034745+
17. 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
18. Bayissa L.D., Ohmat Y., Hoj M. *Int. J. Chem. Kinet.* **2017**, *49*, 71–82. doi 10.1002/kin.21052
19. Pang Q.-H., Zang R.-R., Kang G.-L., Li J.-M., Hu W., Meng X.-G., Zeng X.-Ch. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2005**, *27*, 671–675. doi 10.1080/01932690600660541
20. Bunton Clifford A. *Adv. Coll. Interface Sci.* **2006**, 123–126, 333–343. doi 10.1016/j.cis.2006.05.008
21. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М., Карпичев Е.А., Белоусова И.А., Савелова В.А. *ТЭХ.* **2002**, *38*, 238–244. [Simanenko Yu.S., Popov A.F., Prokop'eva T.M., Karpichev E.A., Belousova I.A., Savelova V.A. *Theor. Exp. Chem.* **2002**, *38*, 242–249.] doi 10.1023/A:1020515831658
22. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. *J. Chem.* **2014**, 1–13. doi 10.1155/2014/908476
23. Bedford C.T. *Organic Reaction Mechanisms-2015: An annual survey covering the literature dated January to December 2015*. Ed. A.C. Knipe. Chichester: Wiley, **2019**, 73–106. doi 10.1002/9781119125082.ch2
24. 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
25. Kumar B., Tikariha D., Ghosh Kallol K., Barbero N., Quaglitto P. *Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 626–631. doi 10.1002/poc.3141
26. Wetting S.D., Novak P., Verrall R.E. *Langmuir.* **2002**, 5354–5359. doi 10.1021/la011782s
27. Wettig S.D., Verrall R.E. *J. Coll. Interface Sci.* **2001**, 235, 310–316. doi 10.1006/jcis.2000.7348
28. Pal J., Datta S., Aswal V.K., Bhattacharya S. *J. Phys. Chem. B.* **2012**, *116*, 13239–13247. doi 10.1021/jp304700t
29. 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
30. 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
31. 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

Reactivity of Inorganic α -Nucleophiles in Acyl Group Transfer Processes in Water and Surfactant Micelles:

III. Systems on the Basis of Cationic Dimeric Imidazolium Surfactants in Alkaline Hydrolysis of 4-Nitrophenyl Diethylphosphonate

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

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, ul. R. Luksemburg, 70, Donetsk, 83114 Ukraine

**e-mail: nrzum@ukr.net*

Received December 15, 2020; revised December 27, 2020; accepted December 30, 2020

Regularities in kinetics of alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphonate in micelles of dimeric imidazolium surfactants $[\text{AlkIm}^+(\text{CH}_2)_m\text{Im}^+\text{Alk}]\cdot 2\text{Br}^-$, where $\text{Alk} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ and $m = 2, 3, 4$ were studied. Reaction rates in micellar pseudophase depend on solubilization efficiency of reaction components and effect of reagents concentrating increases with increased length of alkyl "tail". In addition, micellar microenvironment plays an important role in nucleophilicity of hydroxide ion. Observed acceleration of alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphonate - micellar "catalysis" – is primarily a consequence of these two factors. Undeniable advantage of dimeric surfactants consists in that the same reaction rates can be obtained at concentrations by one or two orders of magnitude lower than those for ordinary surfactants.

Keywords: alkaline hydrolysis, 4-nitrophenyl diethylphosphonate, cationic dimeric imidazolium surfactants, micellar effects, reagent concentrating, micellar microenvironment