



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 541.124:541.183:547.288.4

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27004

Мицеллярный катализ щелочного гидролиза ацилсодержащих соединений и эффективность солубилизации реагентов организованными микрогетерогенными системами

*И. А. Белоусова¹, А. А. Котенко¹, Т. С. Гайдаш¹,
Т. М. Прокопьева¹, В. А. Михайлов¹✉*

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» Донецк, Россия,
e-mail: mikhail0vvasilii@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.10.2024 г.; после доработки 04.11.2024 г., принята в печать 11.11.2024 г.

Аннотация – В рамках псевдофазной распределительной модели проанализированы физико-химические характеристики щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот в организованных микрогетерогенных системах на основе ди- и монокатионных ПАВ. С учетом констант связывания реагентов и констант скорости реакции второго порядка для взаимодействия гидроксид-иона с эфирами в воде и мицеллярной псевдофазе оценены вклады эффектов концентрирования реагентов и изменения реакционной способности НО-аниона в наблюдаемое увеличение скорости щелочного гидролиза ($k_{\text{набл.}}$, мицеллярный катализ). Показано, что определяющий вклад вносит «тривиальный» эффект концентрирования, обеспечивающий рост $k_{\text{набл.}} \geq 10\text{--}100$ раз.

Ключевые слова: ацилсодержащие субстраты, димерные катионные ПАВ, щелочной гидролиз, мицеллярный катализ.

Materials with new functional properties

UDC 541.124:541.183:547.288.4

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27004

Micellar catalysis of alkaline hydrolysis of acyl-containing compounds and the effectiveness of solubilization of reagents by organized microheterogenic systems

*Irina A. Belousova¹, Alla A. Kotenko¹, Tatiana S. Gaidash¹,
Tatiana M. Prokopieva¹, and Vasilii A. Mikhailov¹✉*

¹“L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, Russia,
e-mail: mikhail0vvasilii@yandex.ru

Received: September 19, 2024; Revised: November 4, 2024, Accepted: November 11, 2024

Abstract – The physicochemical characteristics of the alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl esters of diethylphosphonic, diethylphosphoric and toluenesulfonic acids in organized microheterogenic systems based on di- and monocationic surfactants are analyzed within the framework of a pseudophase distribution model. Taking into account the binding constants of the reagents and the rate constants of the second-order reaction for the interaction of the hydroxide ion with esters in water and the micellar pseudophase, the contributions of the effects of reagent concentration and changes in the reactivity of the HO^- -anion to the observed increase in the rate of alkaline hydrolysis (k_{obs} , micellar catalysis) are estimated. It has been demonstrated that the determining contribution is made by the "trivial" concentration effect, which ensures growth in k_{obs} , ≥ 10 –100 times.

Keywords: acyl substrates, dicationic surfactants, base catalyzed hydrolysis, micellar catalysis.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует целый ряд химически активных компонентов, быстро и необратимо расщепляющих субстраты-экоотоксиканты [1–8]. Однако, проблема поиска и конструирования реагентов для разложения и утилизации пестицидов, отравляющих веществ, создания индивидуальных средств защиты остается актуальной, и связано это, прежде всего со следующими обстоятельствами: все возрастающей угрозой техногенных аварий и актов террористического воздействия.

Мицеллярный катализ – наиболее яркий и интенсивно изучаемый пример влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) в организованных микрогетерогенных средах (ОМС) на скорость органических реакций [1–5]. Щелочной гидролиз – один из примеров увеличения скорости реакций нуклеофильного замещения в ОМС. При этом рост скорости зачастую довольно значителен и может приближаться к таковому для ферментативных процессов. В настоящее время можно считать правилом – взаимодействие HO^- -аниона с эфирами фосфоновых, фосфорных, карбоновых кислот (модельными аналогами экоотоксикантов) и т.п. катализируется мицеллами катионных ПАВ [6–10].

Ранее нами в рамках псевдофазной распределительной модели (ПРМ) проанализировано влияние структурных факторов – строения полярной группы, мостикового звена, длины алкильного заместителя – на реакционную способность гидроксид-иона в ОМС по отношению к модельным аналогам экоотоксикантов ацилсодержащим соединениям, рис. 1 (4-нитрофениловые эфиры фосфоновой – НФДЭФС, фосфорной – НФДЭФ, толуолсульфоновой – НФТС кислот) [11–16].

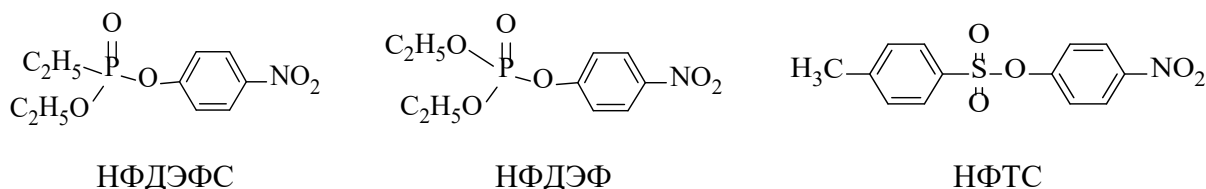


Рис. 1. Структурные формулы субстратов НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС.

Fig. 1. Structure substrates NPDEPN, NPDEP and NPOTos.

Несомненным достоинством использования ОМС является возможность проводить щелочной гидролиз в более «мягких» экспериментальных условиях, чем в воде (температура, кислотность среды, интервалы концентраций и т.д.).

Варьирование структуры ПАВ и, следовательно, мицелл, образующих ОМС, сопровождается изменением величины мицеллярных эффектов. Это является, прежде всего, следствием различий в эффективности сольubilизации реагентов, полярности микроокружения, стерических факторах, что находит свое отражение в соответствующих физико-химических параметрах, характеризующих процесс щелочного гидролиза [6–16].

В настоящем сообщении предпринята попытка количественно оценить значимость эффектов концентрирования реагентов и изменения реакционной способности HO^- -аниона по отношению к НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС при переносе процесса щелочного гидролиза из воды в мицеллярную псевдофазу моно- и дикатионных ПАВ (рис. 2). Подобный подход должен позволить установить вклад указанных факторов в наблюдаемое ускорение и обоснованно осуществлять структурную модификацию ПАВ.

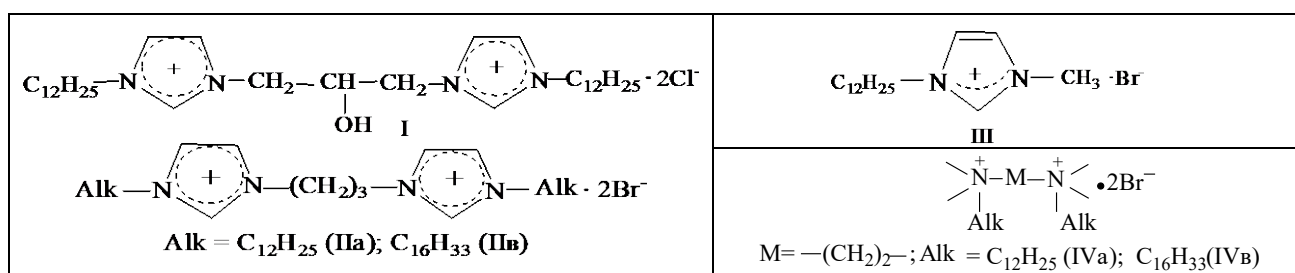


Рис. 2. Структурные формулы димерных катионных (I–II) и мономерного (III) ПАВ.

Fig. 2. Structure of dimeric cationic (I–II) and monomeric (III) surfactants.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза димерных имидазолиевых ПАВ приведены в [5, 9, 10]. Мономерный имидазолиевый ПАВ получен, как описано в [11]. Коммерческие препараты НФДЭФС и НФДЭФ с содержанием основного вещества $\geq 90\%$ использовали без очистки, а НФТС синтезировали согласно [17]. Неорганические реактивы квалификации «ч.д.а.» и «ос.ч.» использовали без дополнительной очистки. Структура мономерного и димерных ПАВ подтверждена данными элементного анализа и спектрами ЯМР ^1H , записанными на спектрометре Bruker Avance II-400 (400 МГц), внутренний стандарт – ТМС.

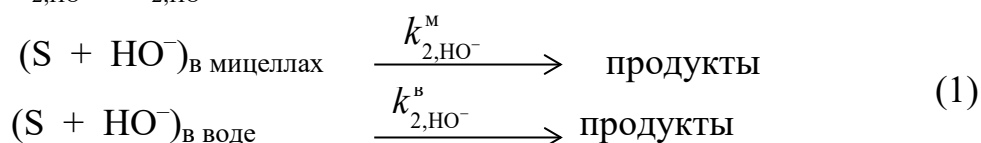
Все растворы реагентов готовились на бидистиллированной воде перед каждой серией кинетических экспериментов. Для поддержания постоянного pH использовали буферные растворы тетрабората натрия, ионная сила не фиксировалась. Контроль за ходом реакции осуществлялся по накоплению 4-нитрофенолят-иона (λ 400–420 нм) с применением спектрофотометра «Genesys 10SUV-VIS» (Thermo Electron Corp.) при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ и $35 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Кислотность среды определяли до и после каждого кинетического опыта, используя pH-метр Metrohm 744. Если изменение pH после завершения эксперимента превышало 0,05 единиц pH, то подобные результаты во внимание не принимались. Константы скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$) находили из изменения оптической плотности во времени из линейной зависимости

$\ln(A_{\infty}-A_{\tau}) = \ln(A_{\infty}-A_0) - k_{\text{набл.}} \cdot \tau$, где A_0 , A_{τ} и A_{∞} – оптические плотности в момент времени $t=0$, $t=\tau$ и по завершению реакции соответственно. Во всех кинетических опытах начальная концентрация субстрата была много меньше начальной концентрации нуклеофильного реагента ($[S]_0 \ll [Nu]_0$, где S – субстрат, Nu – нуклеофил).

Экспериментальные данные обработаны по методу наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние концентраций ди- (I, II) и монокатионного (III) ПАВ на скорость расщепления эфиров представлено на рисунке 3. Гидролиз изученных субстратов протекает по двум параллельным маршрутам – реакциям в мицеллярной и водной фазах (схема 1) с константами скорости реакции второго порядка ($k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}$ и $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$, $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$).



Продуктами расщепления эфиров в мицеллярной и водной фазе являются 4-нитрофенолят-ион и соответствующая кислота.

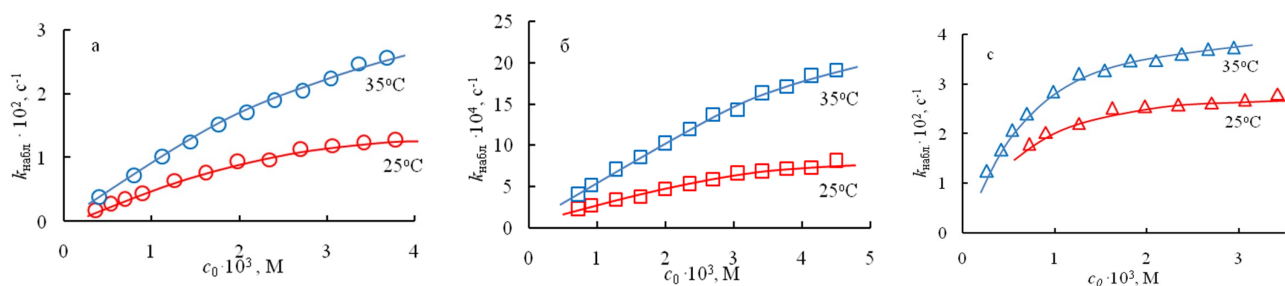


Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл.}}, \text{c}^{-1}$) от концентрации I (c_0, M) для щелочного гидролиза НФДЭФС (а), НФДЭФ (б), НФТС (с) при 25°C (красные кривые) и 35°C (синие кривые)

Fig. 3. Dependence of the observed rate constants ($k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$) on the concentration I (c_0, M) for alkaline hydrolysis of NPDEPN (a), NPDEP (b), NPOTos (c) at 25°C (red curves) and 35°C (blue curves)

Перенос реакции из водной фазы в мицеллярную (рис. 3) может быть аппроксимирован при помощи коэффициентов распределения реагирующих соединений: $P_s = [S]_{\text{M}}/[S]_{\text{B}}$ для субстрата и $P_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-]_{\text{M}}/[\text{HO}^-]_{\text{B}}$ для гидроксид-иона. Экспериментально наблюдаемая скорость должна учитывать скорости реакций в водной и мицеллярной фазах. Полагая, что расщепление субстрата не нарушает распределение реагентов между псевдофазами, а объемная доля мицеллярной фазы ($c \cdot V_{\text{M}}$; $c = c_0 - \text{ККМ}$, М (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования, $V_{\text{M}}, \text{M}^{-1}$ – парциальный мольный объем) не превышает 1-2% от общего объема системы в рамках псевдофазной распределительной модели наблюдаемая константа скорости ($k_{\text{набл.}}, \text{c}^{-1}$) соответственно равна [18]:

$$k_{\text{набл.}} = \frac{(k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}/V_{\text{M}})K_{\text{S}} \cdot K_{\text{HO}^-} \cdot c + k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}}{(1 + K_{\text{S}}c)(1 + K_{\text{HO}^-}c)} \cdot [\text{HO}^-]_0 = \frac{k_{\text{M}} \cdot K_{\text{S}} \cdot K_{\text{HO}^-} \cdot c + k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}}{(1 + K_{\text{S}}c)(1 + K_{\text{HO}^-}c)} \cdot [\text{HO}^-]_0, \quad (2)$$

где $K_{\text{S}} \approx P_{\text{S}} \cdot V_{\text{M}}$ и $K_{\text{HO}^-} \approx P_{\text{HO}^-} \cdot V_{\text{M}}$, M^{-1} – константы связывания субстрата и нуклеофила; $k_{\text{M}} = (k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}/V_{\text{M}})$, c^{-1} – приведенная константа скорости первого порядка в мицеллах.

Соответствующие физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС в мицеллах димерных катионных ПАВ I, II и мономерного III; вода, pH 11,0, 25°C и вода, pH 10,68, 35°C

Table 1. Physico-chemical parameters of NPDEPN, NPDEP and NPOTos base catalyzed hydrolysis in micelles of dicationic surfactants I, II and monomeric III, water, pH 11,0, 25°C and water, pH 10,68, 35°C

ПАВ	Субстрат	t, °C	$K_{\text{S}}, \text{M}^{-1}$	$k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}/k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}, \Delta_1$	Δ_2	$\Delta = \Delta_1 \cdot \Delta_2$	$(k_{\text{набл}}^{\text{M}}/k_{\text{набл}}^{\text{B}})_{\text{макс}}$	$(k_{\text{набл}}^{\text{M}})_{\text{макс}}, \text{c}^{-1}$
I	НФДЭФС	25	170	0,64	4,27	29,7	127	100	0,015
		35	86	1,98	7,62	23	167	100	0,026
	НФДЭФ	25	190	0,033	4,13	30,7	127	100	$8,1 \cdot 10^{-4}$
		35	57	0,18	8,18	20,1	165	87	$1,92 \cdot 10^{-3}$
	НФТС	25	1530	0,73	81	46,1	3740	3330	0,031
		35	1700	0,81	36	46,7	1680	1670	0,0373
IIa	НФДЭФС	25	310	0,033	0,22	34,8	7,7	7,5	$1,12 \cdot 10^{-3}$
		35	230	0,10	0,39	32,3	12,4	11,6	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	НФДЭФ	25	230	0,0044	0,55	32,8	18,0	13,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$
		35	390	0,0052	0,24	36,7	8,7	8,4	$1,85 \cdot 10^{-4}$
	НФТС	25	5140	0,0055	0,61	51,8	31,6	31,0	$2,8 \cdot 10^{-4}$
		35	2220	0,0107	0,48	48,1	23,0	23,0	$5,15 \cdot 10^{-4}$
III	НФДЭФС	25	65	0,64	0,43	31,0	13,3	12,3	$1,85 \cdot 10^{-3}$
		35	21	0,15	0,58	18,2	10,5	12,3	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	НФДЭФ	25	32	0,0056	0,70	15,3	10,7	8,9	$7,1 \cdot 10^{-5}$
		35	16	0,015	0,68	15,6	10,6	11,4	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	НФТС	25	270	0,0035	0,39	49,4	19,5	18,9	$1,7 \cdot 10^{-4}$
		35	310	0,0072	0,32	34,8	11,1	15,5	$3,5 \cdot 10^{-4}$

Константы скорости щелочного гидролиза в воде при 35°C соответственно равны: НФДЭФС $k_2^{\text{B}} = 0,26 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, НФДЭФ $k_2^{\text{B}} = 0,022 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, НФТС $k_2^{\text{B}} = 0,0224 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$.

Величина K_{HO^-} , M^{-1} варьировалась от 30 до 60.

Детальный анализ кинетического поведения гидроксид-иона в реакциях щелочного гидролиза эфиров 4-нитрофенола в ОМС показал, что наиболее существенное влияние на мицеллярные эффекты как димерных, так и мономерных ПАВ оказывают [11–17]:

- количество углеродных звеньев алкильного заместителя: с ростом цепи увеличивается $k_{\text{набл.}}$ (рис. 4);
- гидрофобность субстрата: чем более гидрофобен субстрат, тем эффективнее его солюбилизация (ср. K_s в табл.);
- структура мостикового звена: число метиленовых звеньев, функционализация мостика, например, введение гидроксильной группы, сопровождаемое изменением строения мицеллы, насыщенности мицеллярной псевдофазы молекулами воды [10];
- строение полярной группы: имидазольные ПАВ приводят к более значительному росту $k_{\text{набл.}}$, чем тетраалкиламмониевые (IV), что является следствием изменения полярности микроокружения (рис. 4) [12].

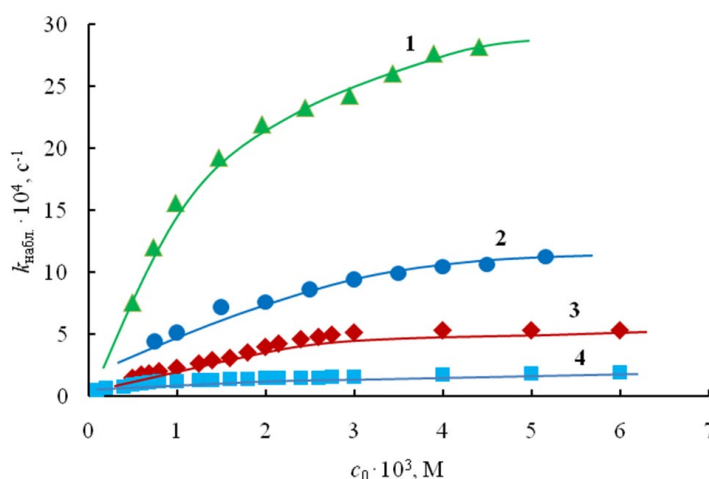


Рис. 4. Зависимости наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл.}}, \text{c}^{-1}$) от концентрации имидазольных Пв (1), Па (2) (pH 11,0) и тетраалкиламмониевых IVв (3), IVа (4) (pH 10,0) ПАВ для щелочного гидролиза НФДЭФС, вода, 25°C

Fig. 4. Dependences of the observed rate constants ($k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$) on the concentration of imidazolium Pb (1), Pa (2) (pH 11.0) and tetraalkylammonium IVb (3), IVa (4) (pH 10.0) surfactants for alkaline hydrolysis NPDEPN, water, 25°C

При этом необходимо подчеркнуть, что ряд других факторов – строение ПАВ/субстрата – может оказывать влияние на увеличение скорости реакции в мицеллярной псевдофазе. Уравнение (2) позволяет проанализировать природу мицеллярных эффектов, исходя из соотношения констант скорости в той или другой фазе и констант связывания реагентов. В зависимости от эффективности солюбилизации реагентов в рамках ПРМ рассматриваются несколько важных случаев: 1) P_S и $P_{A^-} \leq 1$ (A^- – нуклеофил), 2) P_S (или $P_{A^-}) \leq 1$, а P_{A^-} (или $P_S) \gg 1$ и 3) оба реагента относительно сильно связываются мицеллами – P_S и $P_{A^-} \gg 1$ [15]. Именно последний случай реализуется при щелочном гидролизе ацилсодержащих субстратов (НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС) и именно здесь возможны значительные увеличения скорости реакции в присутствии ПАВ.

Максимальное ускорение реакции для наиболее значимого частного случая имеет место, когда скоростью реакции в водной фазе можно пренебречь, а $k^M \cdot K_S \cdot K_{\text{HO}^-} \cdot c \gg k^B$, тогда уравнение (2) можно упростить. Оптимальная концентрация ПАВ, соответствующая максимальному значению $k_{\text{набл.}}$, равна

$$c_{\text{опт.}} = 1/\sqrt{K_S \cdot K_{\text{HO}^-}}, \quad (3)$$

а максимальное ускорение составляет

$$(k_{\text{набл.}}^M / k_{\text{набл.}}^B)_{\text{макс.}} = \frac{k_{2,\text{HO}^-}^M}{k_{2,\text{HO}^-}^B} \cdot \frac{K_S \cdot K_{\text{HO}^-}}{V_m (\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{\text{HO}^-}})^2} = \Delta_1 \cdot \Delta_2 = \Delta, \quad (4)$$

$$\text{где } \Delta_1 = k_{2,\text{HO}^-}^M / k_{2,\text{HO}^-}^B, \Delta_2 = \frac{K_S \cdot K_{\text{HO}^-}}{V_m (\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{\text{HO}^-}})^2}$$

Очевидно, что в этих условиях максимальный каталитический эффект обеспечивается или за счет увеличения реакционной способности реагентов при переносе из воды в мицеллы (первый множитель в (4)), или в результате концентрирования реагентов в мицеллярной псевдофазе (второй множитель в (4)), или за счет однонаправленного благоприятного действия обоих факторов.

Оценка влияния k_{2,HO^-}^M , K_S , K_{HO^-} дает возможность, используя равенство (4), ответить на вопрос, какие же факторы обеспечивают эффективность мицеллярного катализа – изменение реакционной способности или концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе.

Анализ величин Δ_1 , Δ_2 и Δ (табл. 1) свидетельствует, что отношение $k_{2,\text{HO}^-}^M / k_{2,\text{HO}^-}^B < 1$ для ПАВ II и III, поскольку реакционная способность HO^- -аниона даже несколько уменьшается при переносе реагентов в мицеллы ПАВ II и III. Уже отмечалось выше, что ингибирование имеет место и для процесса щелочного гидролиза с участием других субстратов. В то же время эффект концентрирования приводит к увеличению скорости реакции от ~ 15 до ~ 50 раз. Этот эффект компенсирует неблагоприятное влияние мицеллярной фазы на скорость щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС, и, как следствие, – наблюдаемое экспериментально увеличение скорости реакции (см. табл. 1, $(k_{\text{набл.}}^M / k_{\text{набл.}}^B)_{\text{макс.}}$).

Влияние ПАВ II, III на величины $k_{\text{набл.}}^M$ и, следовательно, на мицеллярный катализ обусловлено действием двух разнонаправленных составляющих: характер микроокружения приводит к уменьшению (ингибирование, Δ_1), а солюбилизация и концентрирование реагентов к росту $k_{\text{набл.}}^M$ («катализ», Δ_2 , см. табл. 1). Максимальный каталитический эффект не превышает ~ 50 раз (см. Δ в табл. 1). Особое положение среди изученных ОМС занимают детергенты на основе функционализированного детергента I [14]. Прежде всего, следует отметить необычайный рост k_{2,HO^-}^M (табл. 1, Δ_1), например, для НФТС таковой достигает аномального значения ~ 80 раз. Вряд ли изменение полярности среды может обеспечить такой эффект. Пока затруднительно обосновать природу

значительного роста. Возможно, ее следует искать в структуре переходного состояния реакции [10, 11]. Благоприятное влияние функционализированного ПАВ на микроокружение и сольubilизацию реагентов позволяет достичь 100-кратного и более увеличения (табл. 1, ПАВ I, Δ). Полученные результаты еще раз указывают на то обстоятельство, что именно функционализация ПАВ позволяет формулировать новые подходы к организации супернуклеофильных систем.

Выше уже отмечалось, что применение ОМС на основе ПАВ обеспечивает разложение модельных аналогов экотоксикантов, в том числе ФОС, в «мягких» условиях. Щелочной гидролиз при $\text{pH}=11,0$, концентрация гидроксид-иона $\approx 10^{-3}$, М (25°C) и при $\text{pH}=10,68$, $\approx 10^{-3}$, М (35°C) позволяет достигать скоростей, достаточных для относительно быстрого и необратимого расщепления НФДЭФ и НФДЭФС. Увеличение pH будет приводить к дальнейшему росту $k_{\text{набл.}}$. Иной путь может быть использован для увеличения скорости реакции щелочного гидролиза при более высокой температуре. Действительно, $k_{\text{набл.}}(35^\circ\text{C}) > k_{\text{набл.}}(25^\circ\text{C})$ (рис. 3), тем не менее максимальные мицеллярные эффекты близки, несмотря на $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}} \gg k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$ (в некоторых примерах эти соотношения становятся аномально большими (ср. $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}} / k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$ в табл. 1 для 25°C и 35°C). Этот феномен влияния температуры на скорость щелочного гидролиза требует дальнейшего детального исследования, поскольку природа существенного изменения $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}$ неясна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ физико-химических параметров K_{S} , K_{HO^-} (константы связывания реагентов) и $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}$ (константа скорости реакции второго порядка) дает возможность ответить на вопрос, какие же факторы обеспечивают эффективность мицеллярного катализа: изменение реакционной способности гидроксид-иона при переносе щелочного гидролиза из воды в ОМС и концентрирование реагентов в мицеллярной фазе. Увеличение наблюдаемой скорости реакции и изменение указанных выше факторов показывают, что мицеллярный катализ не может быть объяснен из отношения $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}} / k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$. Реакционная способность как уменьшается (ОМС на основе димерного тетраалкиламмониевого и мономерного имидазолиевого ПАВ), так и увеличивается (функционализированный ОН группой дикатионный ПАВ на основе имидазола). В то же время эффект концентрирования для всех ОМС приводит к увеличению скорости реакции. Этот эффект компенсирует неблагоприятное влияние мицеллярной среды на скорость расщепления изученных субстратов, и, как следствие, наблюдаемое экспериментально увеличение скорости реакции. Особого внимания заслуживают аномальный рост $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}} / k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$ в случае ПАВ с мостиковым фрагментом, функционализированным гидроксильной группой. Не исключено, что

возможными причинами этого феномена выступают дополнительные межмолекулярные взаимодействия, кардинальные изменения в структуре переходного состояния и, наконец, участие ионизированной гидроксильной группы в расщеплении субстрата. Именно в функционализации мостикового звена или полярной группы ПАВ представляется перспективный подход в получении супернуклеофильных ОМС.

В связи с всевозрастающими угрозами техногенных аварий и актов террористического воздействия изученные (и подобные им) системы могут послужить основой рецептур для детоксикации/утилизации экотоксикантов. Поиск ОМС такой направленности интенсивно ведется и будет продолжен в дальнейшем.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Samiey, B., Cheng, C.-H., & Wu, J. (2014). Review Article Effects of Surfactants on the Rate of Chemical reactions. *J. Chem.*, 2014, Art ID 908476, 14 p. <https://doi.org/10.1155/2014/908476>.
2. Diez-Castellnou, M., Martinez, A., & Mancin, F. (2017). Phosphate Ester Hydrolysis: The Path From Mechanistic Investigation to the Realization of Artificial Enzymes. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 51, 129–186. <https://doi.org/10.1016/BS.APOC.2017.09.003>.
3. Mondal, M.H., Roy, A., Malik, S., Ghosh, A., & Saha, B. (2015). Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfacants. *Res. Chem. Intermed.*, 42(3), 1913–1928. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2125-z>.
4. Deraedt, C., & Didier, A. (2016). Supramolecular nanoreactors for catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 324, 106–122. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.07.007>.
5. Bhadani, T., Misono, S., Singh, K., Sakai, H., Sakai, M., & Abe, M. (2016). Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 231(12), 36–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.005>.
6. Kumar, B., Tikariha, D., Sathami, M.L., Barbero, N., Quagliotto, P., & Ghosh, K.K. (2014). Catalytic hydrolysis of phosphodiester by nucleophilic ions in gemini micellar media. *J. Phys. Org. Chem.*, 27, 613–621. <https://doi.org/10.1002/poc.3308>.
7. Pavez, P., Oliva, G., & Millán, D. (2016). Green Solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphate Pesticides *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, 4(12), 7023–7031. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01923>.
8. Wanderlind, E.H., Orth, E.S., Medeiros, M., Santos, D.M.P.O., Westphal, E., Gallardo, H., Fiedler, H.D., & Nome, F. (2014) Aqueous Micelles as Catalytic Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25 (12), 2385–2391. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140258>.
9. Zabolotniy, A.A., Trush, E.N., Zarechnaya, O.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Dicationic bisimidazoliums as a platform for ionic liquids: long tails and short spacers. *J. Ionic Liquids*. Art. 100045. <https://doi.org/10.1016/j.jil.2022.100045>.
10. 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. (2018). Dicationic hydroxylic

- surfactants: Aggregation behavior, guest-host interaction and catalytic effect. *J. Mol. Liq.*, 250, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.175>
11. Prokop'eva, T.M., Mirgorodskaya A.B., Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Turovskaya, M.K., Panchenko, B.V., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., & Mikhailov, V.A. (2021) Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 5(2), 8–48. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20001>.
 12. Прокопьева Т.М., Белоусова И.А., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Котенко А.А., Михайлов В.А. (2024) Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов. Роль структуры ПАВ и субстрата. Обзор. *Химическая безопасность*, 8(1), 26–51. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26003>.
 13. Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Михайлов В.А. (2020). Реакционная способность неорганических α -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: II. Системы на основе катионных димерных ПАВ в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофенилди-этилфосфоната. *Журн. орган. хим.*, 56(1), 70–77. <https://doi.org/10.31857/S0514749220010097>.
 14. Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2021) Димерный катионный детергент, функционализированный гидроксильной группой в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 4, 44–53.
 15. Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Туровская М.К., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2021). Реакционная способность неорганических α -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: III. Системы на основе катионных димерных имидазольных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната. *Журн. орган. хим.*, 57(3), 352–362. <https://doi.org/10.31857/S0514749221030034>.
 16. Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Туровская М.К., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2022). Организованные микрогетерогенные системы на основе димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов. Функционализация мостикового звена. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки* 3, 33–40.
 17. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М., Карпичев Е.А., Савелова В.А., Супрун И.П., Бантон К.А. (2002). Неорганические анионные кислородсодержащие α -нуклеофилы - эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксиламин – «лидер» в ряду α -нуклеофилов. *Журн. орган. хим.*, 39(9), 1341–1353.
 18. Berezin, I.V., Martinek, K., & Yatsimirskii, A.K. (1973). Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 42(10), 787–802. <https://doi.org/10.1070/rc1973v042n10abeh002744>.

References:

1. Samiey, B., Cheng, C.-H., & Wu, J. (2014). Review Article Effects of Surfactants on the Rate of Chemical reactions. *J. Chem.*, 2014, Art ID 908476, 14 p. <https://doi.org/10.1155/2014/908476>.
2. Diez-Castellnou, M., Martinez, A., & Mancin, F. (2017). Phosphate Ester Hydrolysis: The Path From Mechanistic Investigation to the Realization of Artificial Enzymes. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 51, 129–186. <https://doi.org/10.1016/BS.APOC.2017.09.003>.
3. Mondal, M.H., Roy, A., Malik, S., Ghosh, A., & Saha, B. (2015). Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfactants. *Res. Chem. Intermed.*, 42(3), 1913–1928. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2125-z>.

4. Deraedt, C., & Didier, A. (2016). Supramolecular nanoreactors for catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 324, 106–122. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.07.007>.
5. Bhadani, T., Misono, S., Singh, K., Sakai, H., Sakai, M., & Abe, M. (2016). Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 231(12), 36–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.005>.
6. Kumar, B., Tikariha, D., Sathami, M.L., Barbero, N., Quagliotto, P., & Ghosh, K.K. (2014). Catalytic hydrolysis of phosphodiester by nucleophilic ions in gemini micellar media. *J. Phys. Org. Chem.*, 27, 613–621. <https://doi.org/10.1002/poc.3308>.
7. Pavez, P., Oliva, G., & Millán, D. (2016). Green Solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphate Pesticides *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, 4(12), 7023–7031. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01923>.
8. Wanderlind, E.H., Orth, E.S., Medeiros, M. Santos, D.M.P.O., Westphal, E., Gallardo, H., Fiedler, H.D., & Nome, F. (2014) Aqueous Micelles as Catalytic Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25(12), 2385–2391. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140258>.
9. Zabolotniy, A.A., Trush, E.N., Zarechnaya, O.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Dicationic bisimidazoliums as a platform for ionic liquids: long tails and short spacers. *J. Ionic Liquids*. Art. 100045. <https://doi.org/10.1016/j.jil.2022.100045>.
10. 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. (2018). Dicationic hydroxylic surfactants: Aggregation behavior, guest-host interaction and catalytic effect. *J. Mol. Liq.*, 250, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.175>
11. Prokop'eva, T.M., Mirgorodskaya A.B., Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Turovskaya, M.K., Panchenko, B.V., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., & Mikhailov, V.A. (2021) Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 5(2), 8–48. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20001>.
12. Prokop'eva, T.M., Belousova, I.A., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Kotenko A. A. & Mikhailov, V.A. (2024) Micellar effects of dicationic surfactants in base catalyzed hydrolysis of acyl substrates. Surfactant and substrate structure role. Review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(1), 26–51. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26003>.
13. Zubareva, T.M., Belousova, I.A., Prokop'eva, T.M., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Panchenko, B.V., & Mikhailov, V.A. (2020). Reactivity of Inorganic α -Nucleophiles in Acyl Group Transfer Processes in Water and Surfactant Micelles: II. Alkaline Hydrolysis of Ethyl 4-Nitrophenyl Ethylphosphonate in Systems Based on Dimeric Cationic Surfactants. *Russian J. Org. Chem.*, 56(1), 53–58. (in Russ) <https://doi.org/10.1134/S1070428020010091>
14. Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2021) Hydroxyl-functionalized dicationic surfactant in base catalyzed hydrolysis of 4-nitrophenyldiethylphosphonate. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 4, 44–53 (in Russ).
15. Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Turovskaya, M.K., Panchenko, B.V., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2021) Reactivity of inorganic α nucleophiles in acyl transfer processes in water and surfactant micelles: III. Systems based on dimeric cationic imidazolium surfactants in alkaline hydrolysis of ethyl 4-nitrophenyl ethylphosphonate. *Russ. J. Org. Chem.*, 57(3), 338–346 (in Russ). <https://doi.org/10.1134/S1070428021030039>.
16. Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Turovskaya, M.K., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Organized microheterogeneous systems based on dicationic surfactants in base catalysed hydrolysis of acyl containing substrates. Spacer functionalization. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 3, 33–40 (in Russ).

17. Simanenko, Yu.S., Popov, A.F., Prokop'eva, T.M., Karpichev, E.A., Savelova, V.A., Suprun, I.P., & Bunton, C.A. (2002). Inorganic Anionic Oxygen-Containing α -Nucleophiles – Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the α -Nucleophile Series. *Russ. J. Org. Chem.*, 38(9), 1286–1298. (in Russ) <https://doi.org/10.1023/A:1021699628721>
18. Berezin, I.V., Martinek, K., & Yatsimirskii, A.K. (1973). Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 42(10), 787–802. <https://doi.org/10.1070/rc1973v042n10abeh002744>.