

УДК 541.127: 541.128:541.183

И.В.Капитанов, Т.М.Прокопьева, Ю.С.Садовский, Т.Н.Соломойченко,  
М.К.Туровская, Ж.П.Пискунова, Н.Г.Разумова, А.Ф.Попов**МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИМЕРНЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА АЦИЛЬНЫХ ГРУПП НА ГИДРОКСИД- И ГИДРОПЕРОКСИД-ИОНЫ**

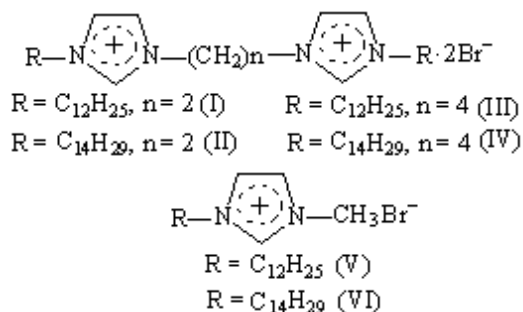
Изучено влияние структурных факторов имидазолсодержащих димерных ПАВ, а также природы субстрата и реагента на скорости реакций и мицеллярные эффекты в процессах щелочного гидролиза и пероксигидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот. Во всех случаях в водных растворах мицелляризованных ПАВ наблюдаемые скорости реакций увеличиваются по сравнению с реакциями в воде. Основным фактором, ответственным за мицеллярные эффекты ПАВ, — концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе. Рост гидрофобности ПАВ и субстрата способствует более эффективному связыванию субстрата мицеллами ПАВ и приводит к росту наблюдаемых констант скорости, а увеличение длины спейсера — к их уменьшению. В мицеллярной псевдофазе  $\alpha$ -эффект иона  $\text{HOO}^-$  сохраняется и его значение в зависимости от природы субстрата и ПАВ составляет 60—300 раз.

**ВВЕДЕНИЕ.** Водные растворы мицелляризованных димерных ПАВ являются привлекательной средой для проведения химических реакций [13]. Использование детергентов этой группы позволяет не только обеспечить реализацию мицеллярных эффектов при более низких концентрациях (по сравнению с их мономерными аналогами), но и более эффективно сольubilизировать участников реакции, что существенно увеличивает наблюдаемую скорость процессов нуклеофильного замещения [4].

Уникальность поведения димерных ПАВ в растворе во многом обусловлена их структурой: за счет фрагмента (спейсера), связывающего заряженные гидрофильные центры молекулы между собой, значительно ограничивается их подвижность, что обеспечивает изменение агрегационных свойств этих молекул [2, 5–8]. При этом длина спейсера играет принципиально важную роль — чем короче спейсер, тем меньше подвижность гидрофильных фрагментов и выше тенденция молекул ПАВ к агрегации [8], то есть варьирование длины спейсера является одним из инструментов управления свойствами этих детергентов, что может быть использовано как для оптимизации структуры супрамолекулярных ансамблей на их основе, так и для изменения ха-

рактера влияния мицеллярных агрегатов на скорости реакций. Не менее важное значение в регулировании скорости реакций имеют гидрофобные свойства субстрата и алкильных заместителей в молекулах ПАВ. Именно они, наряду с кулоновскими взаимодействиями, в первую очередь ответственны за концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе, а следовательно, и за мицеллярные эффекты ПАВ в реакциях нуклеофильного замещения [9, 10].

Изучение мицеллярных эффектов моно- и дикаатионных имидазолсодержащих детергентов в реакциях расщепления 4-нитрофенилдиэтилфосфата гидроксид- и гидропероксид-ионами показало, что димерные ПАВ со спейсером  $-(\text{CH}_2)_n-$  (I, II) более эффективны в указанных процессах, чем их мономерные аналоги V, VI [4].



© И.В.Капитанов, Т.М.Прокопьева, Ю.С.Садовский, Т.Н.Соломойченко, М.К.Туровская, Ж.П.Пискунова, Н.Г.Разумова, А.Ф.Попов, 2014

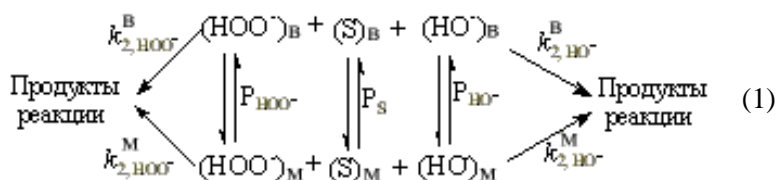
Цель настоящего исследования — установление характера влияния структурных факторов молекул димерных ПАВ I–IV (длина спейсера, длина алкильных заместителей R), а также природы реагента и субстрата на скорости реакций и мицеллярные эффекты в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (НФДЭФС), диэтилфосфорной (НФДЭФ) и толуолсульфоновой (НФТС) кислот “нормальным” нуклеофилом — гидроксид-ионом и  $\alpha$ -нуклеофилом — гидропероксид-анионом.

Необходимо отметить, что изученные субстраты можно рассматривать как структурные аналоги ряда экотоксикантов, в том числе некоторых боевых отравляющих веществ [1, 10, 11]. Это обстоятельство может иметь практическое значение при разработке рецептур для их химического разложения.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** ПАВ I–IV получали, используя методики, аналогичные приведенным в работах [6, 7]. Структура и чистота (не менее 98 %) детергентов подтверждены данными  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

4-Нитрофениловые эфиры диэтилфосфоновой и 4-толуолсульфоновой кислот получали и очищали, как описано ранее [11]. НФДЭФ — товарный препарат (Aldrich) с содержанием основного вещества  $\geq 95\%$ . Пероксид водорода (ч.д.а.), трилон Б и гидроксид калия (ч.д.а.) применяли без дополнительной очистки. Содержание основного вещества в растворе пероксида водорода определяли методом перманганатометрического титрования. Все растворы для кинетических измерений готовили на бидистиллированной воде. Растворы ПАВ и пероксида водорода (с добавкой трилона Б) смешивали непосредственно перед началом кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали путем добавления малых количеств концентрированного раствора гидроксида калия. Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744 (Швейцария). Контроль за ходом реакции осуществляли спектрофотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25 °C, 410 нм; спектрофотометр Genesys 10S UV-VIS, Thermo Electron Corp). Методика определения констант скорости псевдопервого порядка рассмотрена в работе [11].

В организованных микрогетерогенных системах на основе ПАВ в присутствии пероксида водорода субстрат (S) взаимодействует с двумя нуклеофилами:  $\text{HO}^-$  и  $\text{HOO}^-$ . Обе реакции протекают одновременно в водной (индекс “в”) и мицеллярной (индекс “м”) псевдофазах:



Здесь  $k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{B}}$ ,  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$  и  $k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{M}}$ ,  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}$  — константы скорости второго порядка, л/(моль·с), характеризующие нуклеофильность гидропероксид- и гидроксид-анионов в воде и мицеллах ПАВ соответственно. Распределение субстрата и нуклеофилов между водой и мицеллярной псевдофазой описывается коэффициентами:  $P_{\text{S}} = [\text{S}]_{\text{M}}/[\text{S}]_{\text{B}}$ ,  $P_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-]_{\text{M}}/[\text{HO}^-]_{\text{B}}$  и  $P_{\text{HOO}^-} = [\text{HOO}^-]_{\text{M}}/[\text{HOO}^-]_{\text{B}}$ .

Количественную обработку экспериментальных данных проводили в рамках псевдофазной распределительной модели [12]. В случае щелочного гидролиза выражение для наблюдаемой константы скорости ( $k_{\text{H}}$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) имеет вид:

$$k_{\text{H}} = \frac{(k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}/V_{\text{M}})K_{\text{S}}K_{\text{HO}^-}C + k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}[\text{HO}^-]}{(1 + K_{\text{S}}C)(1 + K_{\text{HO}^-}C)} \quad (2)$$

где  $C = C_0 - \text{ККМ}$ , моль/л (ККМ — критическая концентрация мицеллообразования,  $C_0$  — аналитическая концентрация ПАВ);  $V_{\text{M}}$  — парциальный мольный объем ПАВ, л/моль;  $K_{\text{S}} \approx P_{\text{S}} \cdot V_{\text{M}}$  и  $K_{\text{HO}^-} \approx P_{\text{HO}^-} \cdot V_{\text{M}}$  — константы связывания субстрата и нуклеофила, л/моль.

Во всем изученном интервале концентраций полученные кинетические данные для НФДЭФ хорошо описываются уравнением (2) (рис. 1). Физико-химические характеристики щелочного гидролиза НФДЭФ в мицеллах I–IV представлены в таблице.

Рассмотрим некоторые закономерности изменения физико-химических свойств ПАВ и мицеллярных эффектов в реакции щелочного расщепления НФДЭФ. Для димерных ПАВ III–IV величины ККМ близки к ранее найденным ККМ для детергентов I–II (таблица) и на 1–2

**Щелочной гидролиз и пероксигидролиз НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС в мицеллах имидазольных димерных ПАВ (рН 11.0; вода, 25 °С)**

Параметры	НФДЭФ				НФДЭФС		НФТС	
	I [4]	II [4]	III	IV	I	II	I	II
ККМ, моль/л	$(3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ 5.5·10 <sup>-4</sup> [6]	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(4.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ <sup>а</sup> 7.2·10 <sup>-4</sup> [6] 11.7·10 <sup>-4</sup> [6]	1.0·10 <sup>-4</sup> [7]				
K <sub>S</sub> , л/моль	295 ± 40	500 ± 60	240 ± 20	290 ± 30	350 ± 40 <sup>б</sup> 280 ± 30 <sup>в</sup>	550 ± 60	3200 ± 600 <sup>б</sup> 2500 ± 350 <sup>в</sup>	3500 ± 600
K <sub>НОО</sub> , л/моль	50 ± 5	80 ± 7	45 ± 5	60 ± 5	50 ± 5	80 ± 7	50 ± 5	80 ± 7
K <sub>НО</sub> , л/моль	30 ± 4	40 ± 5	20 ± 3	30 ± 4	30 ± 4	40 ± 5	30 ± 4	40 ± 5
$(k_2^M/V_M)_{\text{НОО}^-}$ , с <sup>-1</sup>	0.53 ± 0.06	0.31 ± 0.04	0.39 ± 0.04	0.47 ± 0.06	7.6 ± 0.2	4.7 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1.7 ± 0.1
$(k_2^M/V_M)_{\text{НО}^-}$ , с <sup>-1</sup>	$(5.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$(4.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$(7.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$(7.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	0.125(конц) <sup>г</sup> 0.123 (рН) <sup>г</sup>	—	0.0049(конц) <sup>г</sup> 0.0039 (рН) <sup>г</sup>	—
$k_{2\text{НОО}^-}^M$ , л/(моль·с)	0.27	0.16	0.20	0.24	3.8	2.4	0.65	0.85
$k_{2\text{НОО}^-}^M/k_{2\text{НОО}^-}^B$	0.49	0.29	0.36	0.44	0.52	0.33	0.66	0.86
$k_{2\text{НО}^-}^M$ , л/(моль·с)	0.0025	0.0023	0.0035	0.0036	0.062	—	0.0022	—
$k_{2\text{НО}^-}^M/k_{2\text{НО}^-}^B$	0.26	0.24	0.36	0.38	0.41	—	0.28	—
$k_{2\text{НОО}^-}^M/k_{2\text{НО}^-}^M$	108	70	57	67	61	—	295	—
$k_{2\text{НОО}^-}^B/k_{2\text{НО}^-}^B$	57	57	57	57	49	49	124	124

П р и м е ч а н и я. <sup>а</sup> Значение получено на основе анализа кинетических зависимостей для пероксигидролиза; <sup>б,в</sup> величины получены путем статистической обработки концентрационных зависимостей  $k_n$ — $C_0$  реакций пероксигидролиза (<sup>б</sup>) и гидролиза (<sup>в</sup>) при рН 11.0; <sup>г</sup> величины  $V_M$  для ПАВ I–IV приняты равными ~0.5 [8]; <sup>д</sup> рассчитаны из концентрационных (конц) и рН-зависимостей (рН); <sup>е</sup> константы скорости второго порядка  $k_2^B$ , л/(моль·с), для щелочного гидролиза и пероксигидролиза НФДЭФ в воде соответственно равны 0.0096 и 0.55, для НФДЭФС — 0.15 и 7.3, для НФТС — 0.008 и 0.99 [11].

порядка ниже, чем в случае мономерных аналогов V и VI [4]. При этом значение ККМ зависит от длины как алкильного заместителя, так и мостикового звена. Величина ККМ уменьшается с удлинением радикала R при фиксированной длине спейсера (ср. ККМ детергентов I и II, III и IV) и увеличивается с ростом длины спейсера при фиксированном R (ср. ККМ детергентов I и III, II и IV (таблица)). В целом зависимость ККМ от длины спейсера имеет сложный характер [5]. Аномально низкие критические концентрации мицеллообразования для димерных детергентов обуславливают, наряду с другими факторами, возможность реализации одних и тех же ско-

ростей реакций при концентрациях на порядок (и более) меньших, чем у мономерных аналогов. Так, в реакции гидролиза  $k_n = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (V) при  $C_0 = 4.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л [4];  $k_n = 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (VI) и  $C_0 = 2.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л [4];  $k_n = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (I) и  $C_0 = 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $k_n = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (II) и  $C_0 = 6.7 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $k_n = 4.4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (III) и  $C_0 = 3.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $k_n = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (IV) и  $C_0 = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рис. 1).

Нуклеофильность гидроксид-иона при переносе реакции расщепления НФДЭФ из воды в мицеллы как димерных, так и мономерных [4] ПАВ падает в 3–5 раз (см.  $k_{2\text{НО}^-}^M/k_{2\text{НО}^-}^B$  в таблице)\*. Такой характер изменения реакционной способности гидроксид-иона в реакциях нукле-

\* Величины  $k_{2\text{НО}^-}^M$ , а также  $k_{2\text{НОО}^-}^M$  (см. далее), следует рассматривать как приближенные, поскольку определенную трудность вызывает точная оценка парциального мольного объема  $V_M$  [8, 14].

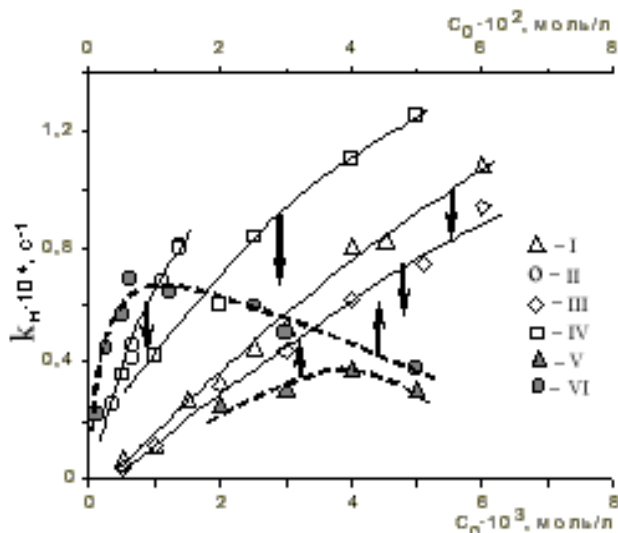


Рис. 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка  $k_n$  от аналитической концентрации ПАВ  $C_0$  для щелочного гидролиза НФДЭФ в присутствии детергентов I–VI при pH 11.0 и 25 °C (здесь и на рис. 2 данные для ПАВ I–II, V–VI взяты из работы [4]). Кривые построены по уравнению (2) с использованием рассчитанных значений параметров  $k_2^M/V_M$ ,  $K_S$ ,  $K_{HO^-}$  и экспериментального значения  $k_2^B$ .

офильного замещения скорее является правилом, чем исключением [1, 13]. Однако реакционная способность нуклеофила — не единственный фактор, определяющий направление (ингибирование или катализ) и величину мицеллярных эффектов ПАВ. Несмотря на то, что  $k_{2,HO^-}^M < k_{2,HO^-}^B$ , в присутствии катионных детергентов I–IV имеет место увеличение наблюдаемой скорости разложения НФДЭФ гидроксид-ионом (рис. 1). Поскольку в воде при pH 11.0 (условия эксперимента) величина  $k_n = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  [11], то для изученных детергентов отношения наблюдаемых констант скоростей в мицеллярных системах к величине  $k_n$  в воде равны 4–12 (если использовать максимальные экспериментально полученные значения  $k_n$  в системах (рис. 1)).

Мицеллярные эффекты ПАВ в реакциях щелочного гидролиза убывают в ряду II>IV>I>III>VI>V (рис. 1); в такой же последовательности константы связывания  $K_S$  и  $K_{HO^-}$  этих детергентов (таблица) обнаруживают явную тенденцию к уменьшению (для V и VI константы  $K_S$  и  $K_{HO^-}$  (л/моль) равны 95 и 190, 11 и 20 соответственно [4]). Таким образом, основным фактором,

ответственным за величину катализа, выступает здесь концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе: чем эффективнее связывание реагентов мицеллами ПАВ, тем значительнее увеличение скорости щелочного гидролиза.

Увеличение длины алкильного заместителя и длины спейсера оказывают разнонаправленное действие на мицеллярные эффекты димерных детергентов. НФДЭФ — электронейтральный субстрат и основной фактор, благоприятствующий концентрированию субстрата в мицеллах ПАВ — гидрофобные взаимодействия, которые становятся все более значимыми по мере увеличения длины алкильного заместителя. Такой характер влияния гидрофобности — закономерность для реакций щелочного гидролиза в присутствии катионных ПАВ [13]. Что же касается влияния длины спейсера на мицеллярные эффекты димерных ПАВ, то для изученных нами ПАВ I–IV скорость щелочного гидролиза уменьшается с ростом  $n$  при фиксированном алкильном заместителе (рис. 1).

В присутствии пероксида водорода расщепление субстрата включает четыре параллельных маршрута (схема (1)). Однако различия в наблюдаемых скоростях реакций пероксигидролиза и щелочного гидролиза достигают  $\sim 10^2$ – $10^3$  раз, и эти значения сохраняются во всей исследованной области концентраций  $C_0$ . Например, при  $C_0 = \text{const} = 0.001$  моль/л,  $[H_2O_2]_0 = 0.005$  моль/л и pH 11.0 отношение  $k_n(HO_2^-)/k_n(HO^-)$  в присутствии димерных ПАВ I–IV составляет  $\sim 430$  (I),  $\sim 130$  (II),  $\sim 250$  (III) и  $\sim 180$  (IV) раз. Поэтому вкладом щелочного гидролиза можно пренебречь и проводить обработку кинетических данных по уравнению, учитывающему только взаимодействие субстрата с  $HO_2^-$ -анионом в мицеллярной и водной фазах:

$$k_n = \frac{(k_{2,HO_2^-}^M/V_M)K_S K_{HO_2^-} C + k_{2,HO_2^-}^B}{1 + K_S C (1 + K_{HO_2^-} C)} \cdot [HO_2^-], \quad (3)$$

где

$$[HO_2^-] = \frac{K_{a,каж} [H_2O_2]_0}{K_{a,каж} + a_H}. \quad (4)$$

Здесь  $K_{a,каж}$  — кажущаяся константа кислотной ионизации пероксида водорода; в данной рабо-

те, как и ранее [4], величина  $K_{a,каж}$  принималась равной константе  $K_a$  ионизации пероксида водорода в воде,  $K_a = 3.16 \cdot 10^{-12}$  [11].

Сравнительный анализ закономерностей кинетического поведения “нормального” ( $HO^-$ -ион) и  $\alpha$ -нуклеофила ( $HOO^-$ -ион) в реакциях щелочного гидролиза и пероксигидролиза свидетельствует о том, что они являются общими для этих реакций нуклеофильного замещения. Прежде всего, следует отметить, что, как и в случае гидролиза, димерные ПАВ заметно ускоряют пероксигидролиз НФДЭФ. Разделив максимальные значения величин  $k_H/[H_2O_2]_0$  (рис. 2) на величину  $k_H^B/[H_2O_2]_0$ , для реакции пероксигидролиза в воде

$$\frac{k_H^B}{[H_2O_2]_0} = \frac{k_2^B K_a}{K_a + a_{H^+}} = 0.132 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}, \quad (5)$$

найдем, что скорость реакций в присутствии ПАВ I–IV увеличивается в 8–20 раз. Заметим, что в случае пероксигидролиза эффективность катализа мицеллами димерных ПАВ возрастает в том же порядке, как и в реакции гидролиза: III <

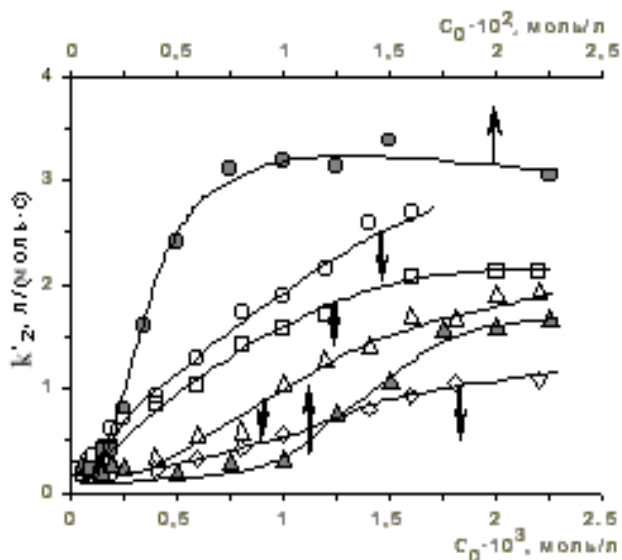


Рис. 2. Зависимость констант скорости второго порядка  $k_2' = k_H/[H_2O]_0$  от аналитической концентрации ПАВ  $C_0$  для пероксигидролиза НФДЭФ в присутствии детергентов I–VI при pH 11.0 и 25 °С. Кривые рассчитаны по уравнению (3); обозначения кривых те же, что и на рис. 1.

I < IV < II, хотя мономерные детергенты ведут себя несколько иначе.

Максимальные значения наблюдаемых констант скорости в мицеллярных системах димерных ПАВ\* близки к максимальным значениям величин  $k_H$  в присутствии мономерных аналогов V–VI, однако достигаются при значительно меньших концентрациях  $C_0$ . Так, в случае V  $k_{H,макс} = 0.96 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  при  $C_0 = 2.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, для ПАВ I и III константы  $k_{H,макс} = 1.0 \cdot 10^{-2}$  и  $0.56 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  при  $C_0 = 2.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; для тетрадецильных производных VI, II и IV  $k_{H,макс}$  ( $\text{с}^{-1}$ ) и  $C_0$  (моль/л) равны:  $1.6 \cdot 10^{-2}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-2}$  (VI);  $1.4 \cdot 10^{-2}$ ,  $1.6 \cdot 10^{-3}$  (II);  $1.1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1.6 \cdot 10^{-3}$  (IV). Именно это обстоятельство может играть существенную роль при выборе ПАВ для организованных микрогетерогенных систем, разрушающих ФОС.

В реакциях пероксигидролиза и гидролиза НФДЭФ нуклеофильность  $HOO^-$ -иона, как и  $HO^-$ -иона, в присутствии ПАВ I–IV, а также V–VI [4], уменьшается по сравнению с их нуклеофильностью в воде в 2–3 раза (см.  $k_{2,HOO^-}^M/k_{2,HOO^-}^B$  в таблице). При этом и для щелочного гидролиза и для пероксигидролиза эти изменения малочувствительны к варьированию структуры ПАВ. Следовательно, увеличение скорости реакций пероксигидролиза в присутствии ПАВ обусловлено концентрированием реагентов мицеллами.

Для процесса пероксигидролиза, как и щелочного гидролиза, мицеллярные эффекты напрямую зависят от гидрофобности алкильного заместителя: чем он длиннее в детергенте с данным  $n$ , тем больше наблюдаемое увеличение скорости при переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу (рис. 2) и тем эффективнее сольubilизация субстрата (ср. величины  $K_S$ , таблица). Связывание нуклеофильных реагентов, особенно гидрофильного  $HO^-$ -аниона, в большей мере определяется кулоновскими взаимодействиями. Тем не менее, и для анионов  $HO^-$  и  $HOO^-$  четко прослеживается увеличение констант связывания  $K_{HO^-}$  и  $K_{HOO^-}$  с увеличением длины алкильного радикала в молекуле детергента (таблица).

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на мицеллярные эффекты ПАВ, являются структура и физико-химические свойства

\* Растворимость димерных ПАВ (I–IV) не позволяет приготовить растворы с  $C_0 > (3–6) \cdot 10^{-3}$  моль/л.

субстрата. С целью установления характера влияния этих факторов изучена кинетика щелочного гидролиза и пероксигидролиза НФДЭФС и НФТС в присутствии ПАВ I и II (таблица). Как показано выше, в ряду детергентов с неизменной алкильной группой ( $R=C_{12}H_{25}$  или  $C_{14}H_{29}$ ) именно мицеллы этих ПАВ оказывают максимальное влияние на скорость расщепления НФДЭФ.

Выбор субстратов обусловлен следующими обстоятельствами. С одной стороны, в воде нуклеофильности как ионов  $HO^-$ , так и ионов  $HO_2^-$  в реакциях с НФДЭФ и НФТС близки и в  $\sim 10$  раз уступают таковым в процессах расщепления НФДЭФС [11]. С другой — исследование ряда реакций нуклеофильного замещения в микрогетерогенных организованных системах на основе функциональных и катионных ПАВ с участием НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС однозначно показывает, что НФТС сольбилизируется мицеллами детергентов примерно на порядок более эффективно, чем эфиры фосфорных кислот — НФДЭФ и НФДЭФС [1, 10, 15].

Аналогичная тенденция имеет место и в изученных системах. Для НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС константы  $K_S$  связывания субстрата де-

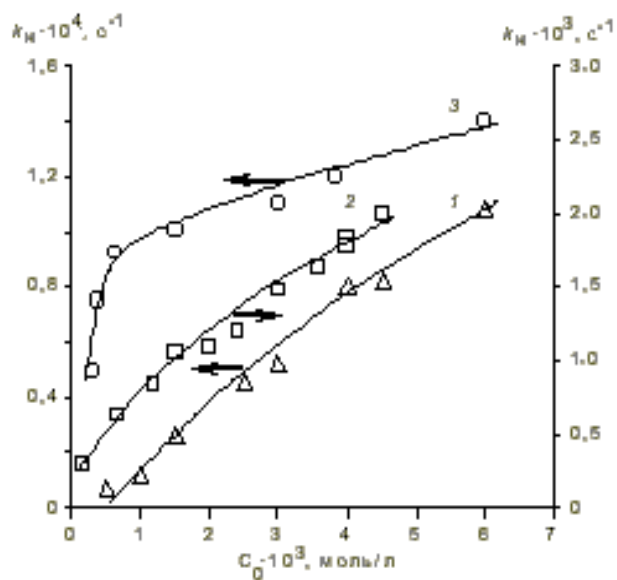


Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка  $k_n$  от аналитической концентрации ПАВ  $C_0$  для щелочного гидролиза НФДЭФ (1), НФДЭФС (2) и НФТС (3) в присутствии детергента I при pH 11.0 и 25 °C (здесь и на рис. 4 данные для НФДЭФ взяты из работы [4]). Кривые рассчитаны по уравнению (2).

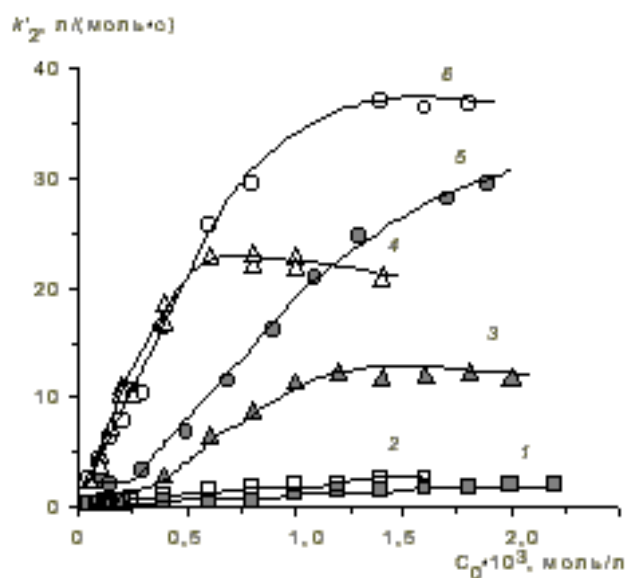


Рис. 4. Зависимость констант скорости второго порядка  $k_2' = k_n/[H_2O_2]$  от аналитической концентрации ПАВ  $C_0$  для пероксигидролиза НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС в присутствии детергентов I–II при pH 11.0 и 25 °C (НФДЭФ: I – 1, II – 2; НФТС: I – 3, II – 4; НФДЭФС: I – 5, II – 6). Кривые рассчитаны по уравнению (3).

тергентом I равны 295, 350 и 3200 л/моль соответственно, в случае детергента II — 500, 550 и 3500 л/моль (таблица). В соответствии с этими значениями  $K_S$  перенос реакций гидролиза и пероксигидролиза из воды в мицеллы I, II приводит к более существенному увеличению наблюдаемых скоростей пероксигидролиза НФТС, чем НФДЭФ и НФДЭФС (рис. 3, 4). В частности, можно рассчитать, используя формулу (5) и значения констант скорости  $k_2^B$  (см. примечание к таблице), что скорость гидролиза НФТС в присутствии мицелл I увеличивается в  $\sim 50$  раз и в присутствии II — в  $\sim 100$  раз, в то время как для двух других субстратов это увеличение не превышает 30 раз (рис. 4). Более того, в случае пероксигидролиза гидрофобного НФТС происходит практически полное связывание субстрата, о чем свидетельствует существование плато на кривых  $k_2'—C_0$  (рис. 4). Эти результаты подтверждают определяющую роль гидрофобных взаимодействий в концентрировании субстрата и мицеллярных эффектах ПАВ.

Характер влияния структуры ПАВ на скорость взаимодействия гидроксид- и гидропероксид-ионов с изученными субстратами остается

одним и тем же: во всех случаях  $k_2^M < k_2^B$ , для всех субстратов константы связывания реагентов увеличиваются при проведении перокси-гидролиза в мицеллах II по сравнению с реакцией в мицеллах I (таблица).

Для всех изученных субстратов гидроксипероксид-ион в процессах переноса ацильных групп в организованных микрогетерогенных системах на основе димерных и мономерных ПАВ I–VI ведут себя как типичные  $\alpha$ -нуклеофилы. Величина  $\alpha$ -эффекта, характеризуемая отношением  $k_{2,HO_2^-}^M/k_{2,HO^-}^M$ , достигает для НФДЭФ и НФДЭФС 60–100 раз, для НФТС ~300 раз (таблица).

И, наконец, особо следует отметить необычный характер влияния длины спейсера на мицеллярные эффекты ПАВ I–IV в реакциях щелочного гидролиза и пероксигидролиза. В указанных димерных детергентах две катионные имидазолсодержащие головные группы связаны ковалентной связью со спейсером  $-(CH_2)_n-$ . При длине спейсера  $n < 4$  линейная структура мостикового звена обеспечивает минимальное электростатическое отталкивание головных групп, а контакт спейсера с водой является неблагоприятным. В тех случаях, когда длина спейсера  $n \geq 4$ , мостиковое звено уже не будет иметь линейной структуры, и спейсер включается в ядро мицеллы [2, 5, 6]. Это позволяет минимизировать контакт с водой, хотя насыщенность поверхностного слоя мицеллы молекулами воды должна быть выше. Именно эти обстоятельства, по-видимому, и приводят к уменьшению эффективности реакций щелочного гидролиза и пероксигидролиза в присутствии детергентов III, IV ( $n=4$ ) по сравнению с I, II ( $n=2$ ) (рис. 1, 2). Таким образом, увеличение длины спейсера вряд ли целесообразно для получения новых супернуклеофильных систем на основе димерных имидазолсодержащих ПАВ для разложения экотоксикантов.

**ВЫВОДЫ.** Димерные детергенты I–IV характеризуются аномально низкими критическими концентрациями мицеллообразования по сравнению с мономерными аналогами V–VI. Это позволяет достигать одних и тех же наблюдаемых скоростей реакций щелочного гидролиза и пероксигидролиза при концентрациях димерных ПАВ примерно на порядок меньших, чем в случае мономерных аналогов.

Нуклеофильность гидроксид- и гидропероксид-анионов в мицеллярной псевдофазе падает приблизительно в 2–3 раза. При этом  $\alpha$ -эффект сохраняется, а его величина в зависимости от природы ПАВ и субстрата достигает 60–300 раз. Основным фактором, ответственным за величину мицеллярных эффектов, выступает концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе.

Масштаб мицеллярных эффектов напрямую зависит от гидрофобных свойств алкильного заместителя в детергенте, гидрофобности субстрата и длины спейсера. Рост гидрофобности алкила и субстрата способствует увеличению наблюдаемых констант скорости, что отражает прежде всего более эффективное связывание участников реакции мицеллами ПАВ. Напротив, изменение длины спейсера от 2 до 4 приводит к уменьшению наблюдаемых констант скорости. Этот факт отражает прежде всего изменение структуры мицеллярной псевдофазы.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено вплив структурних факторів імідазолвісних димерних ПАВ, а також природи субстрату і реагенту на швидкості реакцій і мицелярні ефекти у процесах лужного гідролізу і пероксигідролізу 4-нітрофенілових ефірів діетилфосфонової, діетилфосфорної та толуолсульфонової кислот. У всіх випадках у водних розчинах мицеляризованих ПАВ спостережані швидкості реакцій збільшуються у порівнянні з реакціями у воді. Основним фактором, відповідальним за мицелярні ефекти ПАВ, є концентрування реагентів у мицелярній псевдофазі. Зростання гідрофобності ПАВ і субстрату сприяє більш ефективному зв'язуванню субстрату мицелами ПАВ і приводить до збільшення спостережуваних констант швидкості, а зростання довжини спейсера — до їх зменшення. В мицелярній псевдофазі  $\alpha$ -ефект іона  $HO_2^-$  зберігається і його значення в залежності від природи субстрату і ПАВ становить 60–300 разів.

**SUMMARY.** Structure effects in Gemini imidazolium surfactants and the nature of substrate and reagent on the reaction rates of and micellar effects in alkaline hydrolysis and peroxyhydrolysis of 4-nitrophenyl esters of diethyl phosphonic, diethyl phosphoric and toluenesulfonic acids were studied. In all cases an increase in the observed reaction rates in aqueous solutions of the micellized surfactants as compared with those in water was detected. Reagent concentrating in the micellar pseudophase is the main factor responsible for the micellar effects in the surfactants. Increased hydrophobicity of the surfactant and substrate favors more efficient substra-

te binding by the micelles of the surfactant thus increasing the observed rate constants, whereas an increase in the spacer length results in their decrease.  $\alpha$ -Effect of  $\text{HOO}^-$  ion in the micellar pseudophase is retained and ranges from 60 to 300 depending upon the nature of the substrate and surfactant.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарева Т.М., Аникеев А.В., Карпичев Е.А. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2011. -**47**, № 2. -С. 105—110.
2. Bhattacharya S., Kumar V.P. // J. Org. Chem. -2004. -**69**, № 2. -P. 559—562.
3. Mirgorodskaya A.B., Kudryavtseva L.A., Pankratov V.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. -2006. -**76**, № 10. -P. 1625—1631.
4. Садовский Ю.С., Соломойченко Т.Н., Туровская М.К. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2012. -**48**, № 2. -С. 112—118.
5. Pal A., Datta S., Aswal V.K., Bhattacharya S. // J. Phys. Chem. B. -2012. -**116**, № 44. -P. 13239—13247.
6. Ao M., Huang P., Xu G. et al. // Coll. Polym. Sci. -2009. -**287**, № 4. -P. 395—402.
7. Ao M., Xu G., Zhu Y., Bai Y. // J. Coll. Int. Sci. -2008. -**326**, № 2. -P. 490—495.
8. Wettig S.D., Nowak P., Verrall R.E. // Langmuir. -2002. -**18**, № 14. -P. 5354—5359.
9. Kivala M., Cibulka R., Hampl F. // Collect. Czech. Chem. Commun. -2006. -**71**, № 12. -P. 1642—1658.
10. Белоусова И.А., Капитанов И.В., Шумейко А.Е. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2010. -**46**, № 4. -С. 218—224.
11. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М. и др. // Журн. орган. химии. -2002. -**38**, № 9. -С. 1341—1353.
12. Martinek K., Yatsimirski A.K., Osipov A.P., Berezin I.V. // Tetrahedron Lett. -1973. -**29**, № 7. -P. 963—969.
13. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2002. -**38**, № 4. -С. 238—244.
14. Wettig S.D., Verrall R.E. // J. Coll. Int. Sci. -2001. -**235**, № 2. -P. 310—316.
15. Капитанов И.В., Белоусова И.А., Туровская М.К. и др. // Журн. орган. химии. -2012. -**48**, № 5. -С. 655—666.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 08.07.2013