



УДК 541.124:541.183:547.288.4

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26003

## Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов. Роль структуры ПАВ и субстрата. Обзор

*Т. М. Прокопьева<sup>1</sup>, И. А. Белоусова<sup>1</sup>, Т. С. Гайдаш<sup>1</sup>, Н. Г. Разумова<sup>1</sup>,  
А. А. Котенко<sup>1</sup>, В. А. Михайлов<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» Донецк, Россия,  
e-mail: [v\\_mikhailov@yahoo.com](mailto:v_mikhailov@yahoo.com)

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.; после доработки 27.03.2024 г., принята в печать 29.03.2024 г.

**Аннотация** – Установление природы влияния организованных микрогетерогенных систем (ОМС) на реакционную способность гидроксид-иона в процессах щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов в рамках подхода «структура ПАВ / субстрата – свойство – мицеллярные эффекты» – основа создания высокоэффективных нуклеофильных систем для разложения экотоксикантов, в том числе, фосфорорганических соединений. Кинетические закономерности щелочного гидролиза в микрогетерогенных системах на базе димерных катионных, функционализированных ПАВ и их мономерных аналогов проанализированы с использованием псевдофазной распределительной модели. Максимальный каталитический эффект при переносе процесса из воды в мицеллы детергентов достигает от 10 до 10<sup>2</sup> раз. Увеличение скорости реакции связано не только с концентрированием реагентов в мицеллярной псевдофазе, но и с изменением нуклеофильности гидроксид-иона, обусловленного характером микроокружения. Мицеллярные эффекты ПАВ зависят от гидрофобности субстрата и детергента (длины алкильного «хвоста», природы полярной группы и мостикового звена). Введение гидроксильной группы в мостиковое звено создает дополнительные возможности для межмолекулярных взаимодействий и обеспечивает рост наблюдаемых скоростей реакции по сравнению с мономерными детергентами и димерными ПАВ с метиленовыми мостиковыми фрагментами.

**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.2024.1.26003

## Micellar effects of dicationic surfactants in base catalyzed hydrolysis of acyl substrates. Surfactant and substrate structure role. Review

*Tatiana M. Prokopieva<sup>1</sup>, Irina A. Belousova<sup>1</sup>, Tatiana S. Gaidash<sup>1</sup>,  
Nina G. Razumova<sup>1</sup>, Alla A. Kotenko<sup>1</sup>, and Vasilii A. Mikhailov<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>“L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, Russia,  
e-mail: [v\\_mikhailov@yahoo.com](mailto:v_mikhailov@yahoo.com)

Received: December 12, 2023; Revised: March 27, 2024; Accepted: March 29, 2024

**Abstract** – The basis for creation of effective nucleophilic systems for ecotoxics destruction including phosphororganic compounds lies in the revelation of principles of microheterogeneous systems organization and their influence on hydroxide ion reactivity in the hydrolysis of acyl-containing substrates, in a frame of “surfactant/substrate structures – properties – micellar effects”. Kinetics of base catalyzed hydrolysis in organized microheterogeneous systems based on functionalized dicationic surfactants and their monocationic analogs were analyzed with pseudophase distribution model. Transfer from water into surfactant micelles leads to reaction rate enhancement up to 100-fold. This rate enhancement coupled with not only reagents concentration in micelle pseudophase but with changes in nucleophilicity of hydroxide-ion caused by environment. Surfactant micellar effects depend on hydrophobicity of substrate and surfactant (alkyl tail length, polar group and spacer nature). Hydroxyl group introduction into intercationic linkage creates additional opportunities for intermolecular interactions and provides micellar effects growths compared with monocationic surfactants, and dicationic surfactants with aliphatic spacers.

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

## ВВЕДЕНИЕ

Димерные поверхностно-активные вещества, состоящие из двух мономерных молекул ПАВ с двумя головными группами, ковалентно связанными через гибкий или жесткий мостиковый фрагмент (спейсер; Gemini surfactant – GS), обладают уникальными физико-химическими свойствами. Низкие критические концентрации мицеллообразования (ККМ), высокая поверхностная активность и положительный потенциал мицеллярной поверхности агрегатов делают эти системы особенно привлекательными для практического использования [1–10]. В настоящее время основными направлениями модификации GS являются изменение архитектуры полярной головной группы и алкильного «хвоста» [11–15], а также варьирование структуры спейсера [16–17]. Следует иметь в виду, что использование таких организованных микрогетерогенных систем (ОМС) ограничивается в связи с их токсичностью и возможными неблагоприятными последствиями для окружающей среды. Учитывая последнее обстоятельство, особое внимание уделяется синтезу нового класса – биорасщепляемых GS [18, 19].

Среди димерных ПАВ широкое применение получили катионные GS как основа ОМС для разложения экотоксикантов, в том числе фосфорорганических соединений (ФОС) [20–23]. Наиболее простой подход к конструированию таких ОМС – гидролитические реакции с участием как «нормальных» (например, гидроксид-ион), так и  $\alpha$ -нуклеофилов в водных растворах GS. В воде по реакционной способности гидроксид-ион сопоставим с таковой для типичных  $\alpha$ -нуклеофилов – гипогалогенит-ионов [24]. Однако, основность воды на 7–8 порядков выше, чем  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ -анионов ( $\text{p}K_{\text{a,H}_2\text{O}}=15,74$  [24]). Поэтому достижение близких наблюдаемых скоростей реакции с участием «нормального» нуклеофила и гипогалогенит-ионов возможно только в

сильнощелочных средах. В ОМС щелочной гидролиз можно проводить в более «мягких» условиях (кислотность среды, температура, концентрации реагентов) и успешно реализовать быстрое и необратимое разложение ФОС. Более того использование ОМС позволяет решить еще одну важную задачу – солюбилизацию малорастворимых в воде субстратов.

В настоящем обзоре рассмотрена взаимосвязь структуры GS I–XII (рис. 1) и мицеллярных эффектов в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (НФДЭФС), диэтилфосфорной (НФДЭФ) и толуолсульфоновой (НФТС) кислот (рис. 2) [25–45].

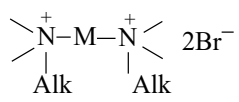
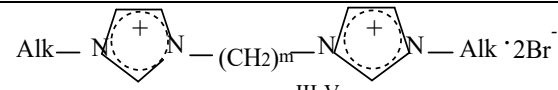
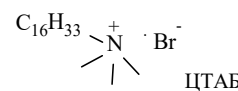
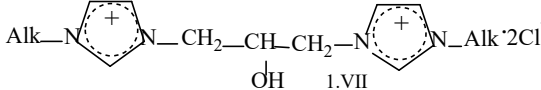
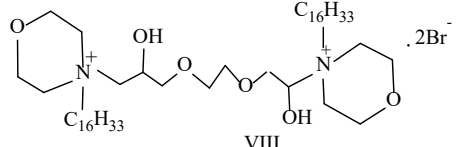
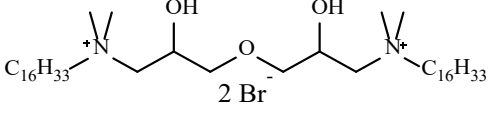
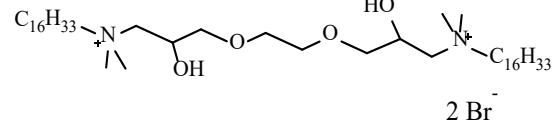
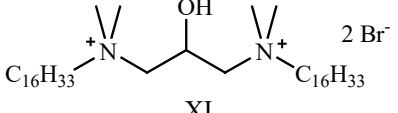
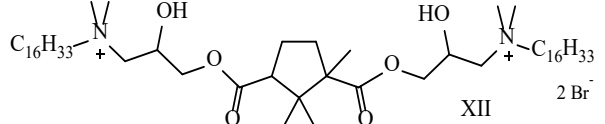
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>I, II</p> <p>M = <math>-(CH_2)_{2-}</math>; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (Ia), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (Ib), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (Ic), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (Id)</p> <p>M = <math>-(CH_2)_{3-}</math>; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (II)</p> |  <p>III-V</p> <p>M = <math>-(CH_2)_{2-}</math>; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (IIIa), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (IIIb), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (IIIc), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (IIId)</p> <p>M = <math>-(CH_2)_{3-}</math>; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (IVa), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (IVb), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (IVc), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (IVd)</p> <p>M = <math>-(CH_2)_{4-}</math>; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (Va), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (Vb), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (Vc), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (Vd)</p> |
|  <p>VI</p> <p>Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (VIa), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (VIb), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (VIc)</p>                                                                                                                                                 |  <p>ЦТАБ</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|  <p>1.VII</p> <p>Alk = C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (VIIa), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (VIIb)</p>                                                                                                                                                                              |  <p>VIII</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|  <p>IX</p>                                                                                                                                                                                                                                                                       |  <p>X</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|  <p>XI</p>                                                                                                                                                                                                                                                                       |  <p>XII</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

**Рис. 1.** Структурные формулы димерных катионных детергентов (I–V), мономерного детергента (VI), ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромид) и тетраалкиламмониевых ПАВ (VII–XII).

**Fig. 1.** Structure of dimeric cationic (I–V), monomeric (VI), tetraalkylammonium (VII–XII) surfactants, and CTAB.

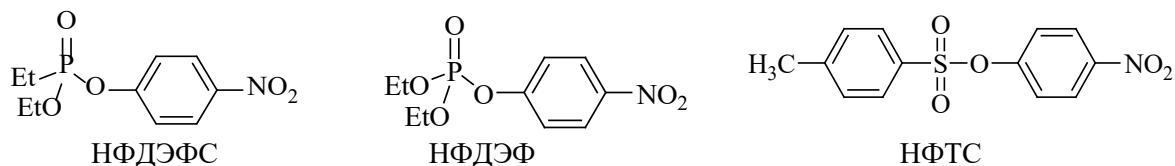


**Рис. 2.** Структурные формулы субстратов – НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС.

**Fig. 2.** Structure substrates: NPDEPN, NPDEP and NPOTos.

При широком варьировании строения головной группы, длины алкильного «хвоста» и природы спейсера проведен детальный анализ факторов,

ответственных за мицеллярный катализ, оценен вклад каждого из них в наблюдаемое ускорение. Такой подход при установлении взаимосвязи «структура ПАВ / субстрата – свойство» дает возможность прогнозировать величину мицеллярных эффектов и осуществлять направленную модификацию GS с целью получения супернуклеофильных ОМС. Мицеллярные эффекты оценивались по отношению максимально достижимых наблюдаемых констант скорости в ОМС и воде в однотипных условиях ( $pH = \text{const}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ). Удачным представляется выбор ацилсодержащих соединений. С одной стороны, по реакционной способности НФДЭФС в 10 раз превосходит НФДЭФ и НФТС [24]. С другой стороны, по эффективности солубилизации НФДЭФС и НФДЭФ в 10 раз уступают НФТС [46]. Подобное сочетание физико-химических свойств позволяет оценить роль структурных особенностей субстрата в реализации мицеллярного катализа при переносе процесса щелочного гидролиза в мицеллярную псевдофазу.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и очистку дибромбромидов этандиил-1,2-бис-(диметилалкиламмония) I(a–d) и пропандиил-1,2-бис(диметилгексадециламмония) II осуществляли по стандартным методикам [6]. Димерные имидазолиевые GS с варьируемой мостиковой группировкой (III–V) синтезировали и очищали согласно [4, 10, 47–49]. Мономерные имидазолиевые детергенты (VI) получены, как указано в [46]. Дихлориды димерных имидазолиевых ПАВ с мостиковыми фрагментами, содержащими гидроксильную группу (VII), синтезированы и очищены согласно методикам, приведенным в [44]. Синтез 4,4'-{этан-1,2-диилбис[окси(2-гидроксипропан-3,1-диил)]}бис(4-гексадецил-морфолиний)дибромид (VIII) рассмотрен в статье [39]. Методики получения функционализированных GS (IX–XII) описаны в работах [29, 31, 39]. Структура синтезированных соединений подтверждена данными  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Полученные характеристики соответствовали литературным данным.

Все растворы реагентов готовились на бидистиллированной воде перед каждой серией кинетических измерений. Необходимые значения  $pH$  устанавливали при  $25^\circ\text{C}$  путем добавления малых количеств концентрированного КОН. Для измерения  $pH$  использовали  $pH$ -метр Metrohm 744.

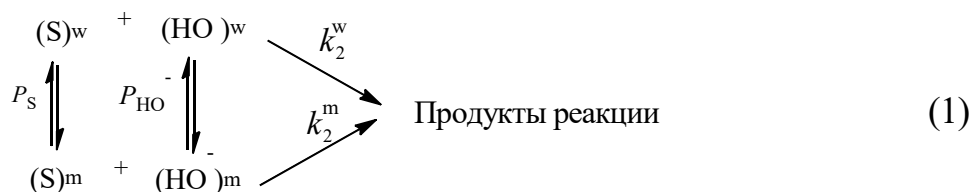
Контроль за ходом реакции осуществляли с использованием спектрофотометра «Genesys 10SUV-VIS» (Thermo Electron Corp.) по накоплению 4-нитрофенолят-иона ( $\lambda = 400\text{--}420\text{ нм}$ ) при  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Методика определения констант скорости реакции псевдопервого порядка рассмотрена в работе [36].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Кинетические закономерности щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов в ОМС*

В условиях эксперимента щелочной гидролиз протекает по двум параллельным маршрутам – в мицеллярной (m) и водной (w) фазах – с константами скорости реакции второго порядка  $k_2^w$  и  $k_2^m$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,

характеризующими нуклеофильную реакционную способность гидроксид-иона в воде и мицеллах ПАВ, соответственно по схеме:



При этом распределение субстрата и реагента между водной и мицеллярной псевдофазами описывается соответствующими коэффициентами распределения (уравнение 2):

$$\begin{aligned}
 P_S &= [S]_m / [S]_w \\
 P_{HO^-} &= [HO^-]_m / [HO^-]_w
 \end{aligned}
 \quad (2)$$

Для обработки результатов кинетических измерений была использована псевдофазная распределительная модель (ПРМ) [50–52]. С учетом схемы (1) и уравнения (2) наблюдаемая скорость реакции ( $k_{obs.}, c^{-1}$ ) в рамках ПРМ подчиняется следующему выражению:

$$k_{obs.} = \frac{(k_2^m/V_m)K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^w}{(1 + K_S c)(1 + K_{HO^-} c)} \cdot [HO^-]_0 = \frac{k_m \cdot K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^w}{(1 + K_S c)(1 + K_{HO^-} c)} \cdot [HO^-]_0, \quad (3)$$

где  $c = c_0 - KKM$ , М (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования);  $c_0$  – аналитическая концентрация ПАВ;  $V_m, M^{-1}$  – парциальный мольный объем ПАВ [53–57];  $K_S \approx P_S \cdot V_m$  и  $K_{HO^-} \approx P_{HO^-} \cdot V_m, M^{-1}$  – константы связывания субстрата и нуклеофила;  $k_2^w$  и  $k_2^m, M^{-1} \cdot c^{-1}$  – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность  $HO^-$  иона в воде и мицеллярной псевдофазе;  $k_m = (k_2^m/V_m), c^{-1}$  – приведенная константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе.

Во всем изученном интервале концентраций полученные кинетические данные хорошо описываются уравнением (3).

Кинетическое поведение детергентов III–VI анализировалось с использованием ПРМ с учетом только распределения субстрата (схема 1, уравнение 4) [52]:

$$k_{obs.} = \frac{k_m K_S c + k_2^w [OH^-]}{1 + K_S c} \quad (4)$$

### **Критические концентрации мицеллообразования (ККМ)**

Критические концентрации мицеллообразования – важнейшая характеристика любой амфифильной молекулы: ККМ – концентрация ПАВ, ниже которой присутствуют только мономерные молекулы, но выше которой – мицеллярные агрегаты. По существу ККМ – это показатель способности поверхностно-активного вещества образовывать мицеллы: чем ниже ККМ, тем выше способность ПАВ к мицеллообразованию [49, 53–58]. Обычно величины ККМ для димерных детергентов оцениваются теми же методами, что и для

мономерных: электропроводности, поверхностного натяжения, интенсивности рассеяния света и т.п. [6, 28, 29, 31, 53–58]. Значения ККМ для изученных систем определялись преимущественно из кинетических данных. Мы отдаем предпочтение этому подходу, поскольку условия измерения ККМ и кинетических данных однотипны. Излом зависимостей наблюдаемых констант скорости щелочного гидролиза от концентрации GS соответствует ККМ (рис. 3), величины критических концентраций мицеллообразования приведены в табл. 1.

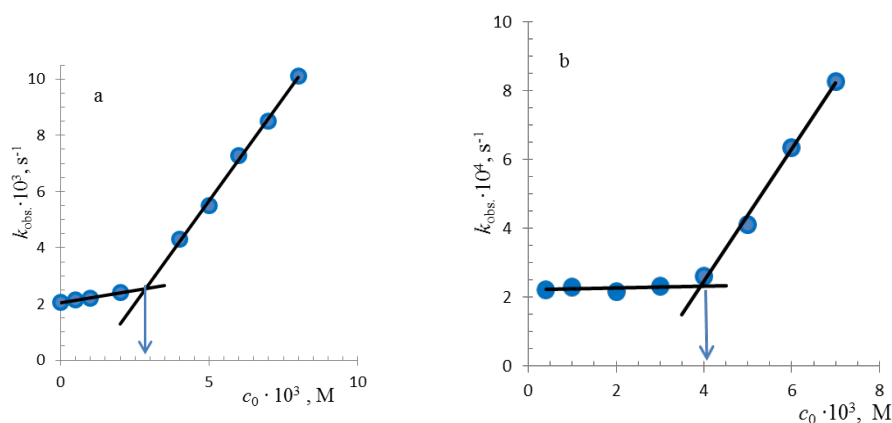


**Рис. 3.** Определение кинетическим методом критической концентрации мицеллообразования: а) GS Vc; б) GS Vd; вода; pH 11,0; 25°C.

**Fig. 3.** Determination of critical micelle concentration by kinetic method: a) GS Vc; б) GS Vd; water; pH 11,0; 25°C.

**Таблица 1.** Величины ККМ для GS I–XII

**Table 1.** Cmc values for GS I–XII

| GS   | ККМ, М              | GS  | ККМ, М              | GS   | ККМ, М              |
|------|---------------------|-----|---------------------|------|---------------------|
| Ia   | $2,9 \cdot 10^{-5}$ | IVa | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | VIb  | $1,2 \cdot 10^{-3}$ |
| Ib   | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | IVb | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | Vlc  | $8,5 \cdot 10^{-3}$ |
| Ic   | $6,0 \cdot 10^{-4}$ | IVc | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | CTAB | $2,5 \cdot 10^{-4}$ |
| Id   | $6,0 \cdot 10^{-3}$ | IVd | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | VIIa | $3,0 \cdot 10^{-5}$ |
| II   | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | Va  | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | VIIb | $8,0 \cdot 10^{-5}$ |
| IIIa | $7,0 \cdot 10^{-6}$ | Vb  | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | VIII | $3,2 \cdot 10^{-5}$ |
| IIIb | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | Vc  | $2,8 \cdot 10^{-4}$ | IX   | $2,9 \cdot 10^{-5}$ |
| IIIc | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | Vd  | $3,9 \cdot 10^{-3}$ | X    | $4,8 \cdot 10^{-5}$ |
| IIId | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | VIa | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | XI   | $2,0 \cdot 10^{-5}$ |
|      |                     |     |                     | XII  | $2,7 \cdot 10^{-5}$ |

Значения ККМ зависят от баланса между гидрофильными и гидрофобными фрагментами молекулы. Для гомологического ряда GS рост длины углеводородной цепи (гидрофобной) увеличивает поверхностную активность, уменьшает поверхностное натяжение и ККМ (рис. 4).

В случае мономерных детергентов величины  $\ln$  ККМ линейно изменяются с варьированием числа атомов углерода в алкильной цепи ( $n$ ) ПАВ, и эта тенденция сохраняется по меньшей мере до  $n = 16$ . Такая зависимость не всегда соблюдается в случае GS, поскольку имеет место образование предмицеллярных агрегатов при  $c_0 < \text{ККМ}$ . Для изученных в настоящей работе

детергентов линейное изменение  $\ln$  ККМ сохраняется вплоть до  $n = 16$  и длины полиметиленового спейсера  $m = 2, 3, 4$  (рис. 4), что согласуется с имеющимися данными для многих рядов димерных ПАВ [49, 53–58]. Спейсер (например, сложноэфирный или функционализированный гидроксильной группой), обладающий способностью образовывать внутри- или межмолекулярные водородные связи, может быть ответственным за ослабление кулоновских взаимодействий между полярными головными фрагментами. Тем не менее, реализация таких взаимодействий не сопровождается кардинальными изменениями ККМ (см. табл. 1, GS II и GS IX, GS Ia и GS XII).

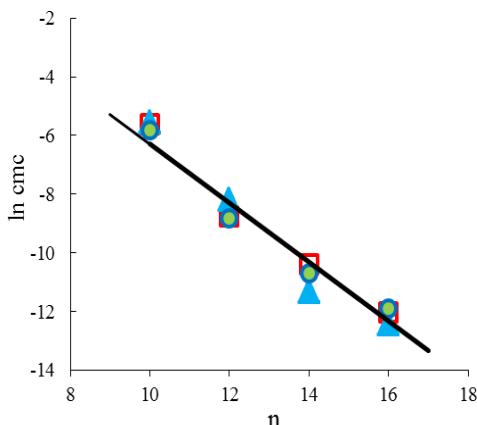


**Рис. 4.** Зависимость величин  $\ln$  ККМ, определенных кинетическим методом, от числа атомов углерода в алкильной цепи ( $n$ ) GS III–V ( $m = 2$  – ▲,  $m = 3$  – ●,  $m = 4$  – ■;  $\text{Alk} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ).

**Fig. 4.** Kinetically determined  $\ln$  cmc vs number of carbons ( $n$ ) in aliphatic chain GS III–V ( $m = 2$  – ▲,  $m = 3$  – ●,  $m = 4$  – ■;  $\text{Alk} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ).

### **Мицеллярные эффекты в реакциях щелочного гидролиза.**

#### **Влияние структуры ПАВ**

Варьирование структуры ПАВ осуществлялось изменением природы полярной группы, длины алкильного «хвоста» и мостиковой группировки. Обычно величина мицеллярного эффекта GS оценивается исходя из изменения наблюдаемых констант скорости щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов в ОМС по сравнению с таковыми в воде при однотипных условиях (рН, температура и т.д.).

Рост длины алкильного фрагмента GS обычно приводит к увеличению  $k_{\text{obs.}}^m$  (рис. 5). Эта закономерность прослеживается на примере различных серий GS в реакциях нуклеофильного замещения.

Независимо от числа метиленовых звеньев в спейсере уменьшение значений  $k_{\text{obs.}}^m$  происходит в ряду:  $k_{\text{obs.}}^m(\text{C}_{16}\text{H}_{33}) > k_{\text{obs.}}^m(\text{C}_{14}\text{H}_{29}) > k_{\text{obs.}}^m(\text{C}_{12}\text{H}_{25}) > k_{\text{obs.}}^m(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$  (табл. 2, 3). Например, максимальные значения  $k_{\text{obs.}}^m$  отмечены для IVa, минимальные – для IVd (рис. 6b). Следовательно, чем длиннее алкильный «хвост», тем более значительными становятся гидрофобные взаимодействия, способствующие агрегации молекул GS, мицеллообразованию и солюбилизации субстрата [3, 13, 15, 33, 38, 44].

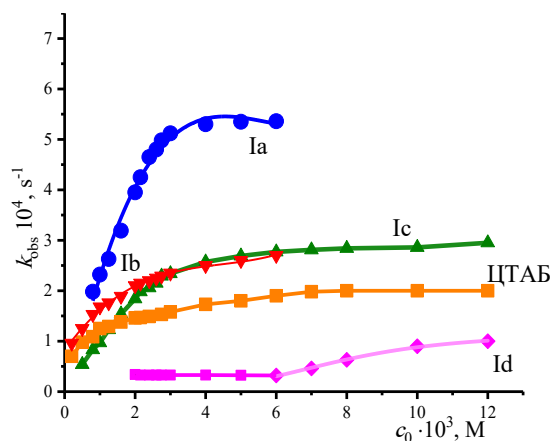


**Рис. 5.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{obs.}}, \text{с}^{-1}$ ) от концентрации GS ( $c_0, \text{M}$ ) для реакции НФДЭФС с гидроксид-ионом в мицеллах: GS Id, ЦТАБ, Ic, Ib, Ia; pH 10,0; вода; 25°C.

**Fig. 5.** Observed rate constants  $k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$  of NPDEPN base catalyzed hydrolysis vs GS concentration ( $c_0, \text{M}$ ): GS Id, CTAB, Ic, Ib, Ia; at pH 10,0; water, 25°C.

Хотя качественная картина изменения  $k_{\text{obs.}}^{\text{m}}$  остается неизменной для всех  $m$ , количественные закономерности несколько отличаются, если сравнить рис. ба, бб и бс, а величина мицеллярных эффектов не превышает в большинстве случаев 30 раз (табл. 2 и 3,  $k_{\text{obs.}}^{\text{m}}/k_{\text{obs.}}^{\text{w}}$ ).

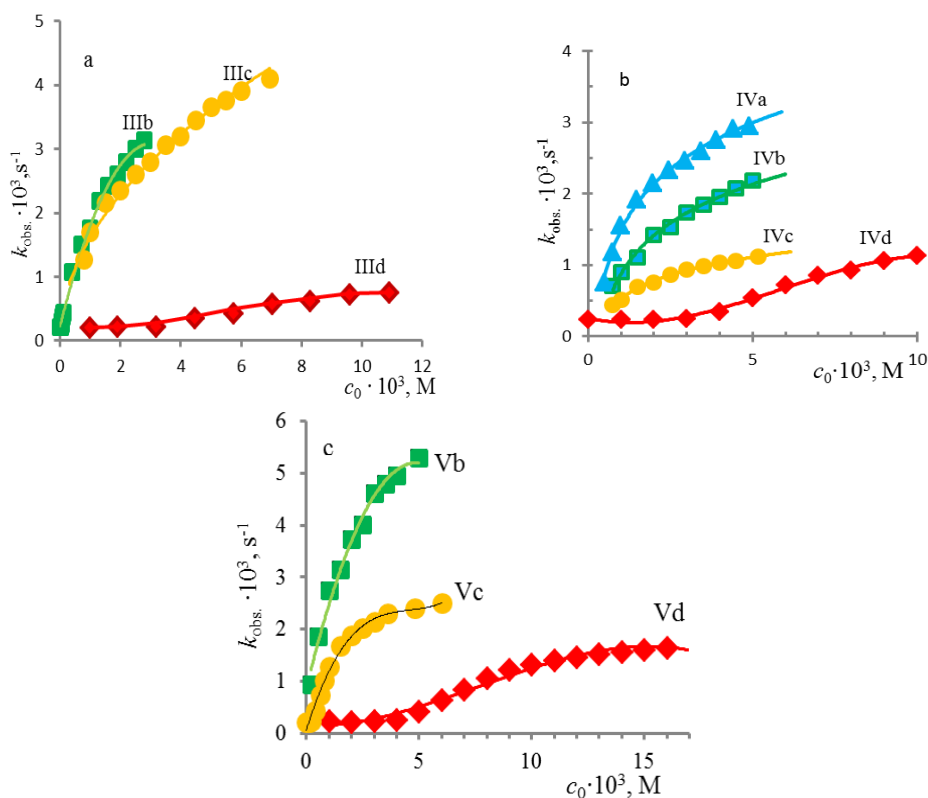


**Рис. 6.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{obs.}}, \text{с}^{-1}$ ) от концентрации GS ( $c_0, \text{M}$ ) для щелочного гидролиза НФДЭФС: а) GS III (б–д); б) GS IV (а–д); в) GS V (б–д); pH 11,0; вода; 25°C.

**Fig. 6.** Observed rate constants ( $k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$ ) of NPDEPN base catalyzed hydrolysis vs GS concentration: а) GS III (б–д); б) GS IV (а–д); в) GS V (б–д); at pH 11,0; water, 25°C.

**Таблица 2.** Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС в присутствии GS I и II; pH 10,0; вода, 25°C

**Table 2.** Physico-chemical parameters of NPDEPN base catalyzed hydrolysis in the presence of GS I, II; pH 10,0; water, 25°C

| GS | Alk                                 | m | $k_m \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ | $k_2^m \cdot 10^4, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ | $K_S, \text{M}^{-1}$ | $k_{\text{obs.}}^m / k_{\text{obs.}}^w *$ |
|----|-------------------------------------|---|---------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| II | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>     | 3 | 26,00                           | 15,5                                                  | 171 ± 39             | 173                                       |
| I  | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a) | 2 | 26,00                           | 15,5                                                  | 107 ± 21             | 173                                       |
|    | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b) |   | 4,74                            | 2,83                                                  | 443 ± 36             | 32                                        |
|    | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (c) |   | 5,00                            | 2,98                                                  | 256 ± 25             | 33                                        |
|    | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (d) |   | 1,19                            | 0,71                                                  | 420 ± 44             | 8                                         |
|    | ЦТАБ                                |   | 3,42                            | 2,04                                                  | 584 ± 60             | 23                                        |

Рассчитано по уравнению (3).

\*Мицеллярные эффекты ПАВ.

**Таблица 3.** Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС в присутствии GS III–V (a-d) и VI (a,b); pH 11,0; вода; 25°C

**Table 3.** Physico-chemical parameters of NPDEPN base catalyzed hydrolysis in the presence of GS III–V (a-d) and VI (a,b); pH 11,0; water, 25°C

| GS  | Alk                                   | m | $K_S, \text{M}^{-1}$ | $k_m \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$ | $k_2^m \cdot 10^3, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ | $k_{\text{obs.}}^m / k_{\text{obs.}}^w *$ |
|-----|---------------------------------------|---|----------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| III | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a)** | 2 | —                    | —                               | —                                                     | —                                         |
|     | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b)   |   | 480 ± 40             | 5,30                            | 3,16                                                  | 18***                                     |
|     | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (c)   |   | 450 ± 30             | 5,02                            | 3,00                                                  | 20                                        |
|     | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (d)   |   | 70 ± 10              | 1,83                            | 1,09                                                  | 2                                         |
| IV  | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a)   | 3 | 490 ± 50             | 4,15                            | 2,48                                                  | 18                                        |
|     | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b)   |   | 370 ± 30             | 3,29                            | 1,96                                                  | 13                                        |
|     | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (c)   |   | 430 ± 20             | 1,57                            | 0,94                                                  | 6                                         |
|     | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (d)   |   | 150 ± 10             | 1,99                            | 1,19                                                  | 3                                         |
| V   | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a)   | 4 | 430 ± 80             | 6,29                            | 3,76                                                  | 11****                                    |
|     | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b)   |   | 650 ± 70             | 6,79                            | 4,05                                                  | 29                                        |
|     | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (c)   |   | 870 ± 60             | 2,95                            | 1,76                                                  | 13                                        |
|     | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (d)   |   | 210 ± 10             | 2,20                            | 1,32                                                  | 2                                         |
| VI  | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a)   | — | 220 ± 20             | 5,87                            | 3,51                                                  | 20                                        |
|     | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b)   | — | 90 ± 10              | 4,79                            | 2,86                                                  | 8                                         |

Рассчитано по уравнению (4).

\*Наблюдаемые константы скорости в воде и мицеллах ПАВ определены при  $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  М.

\*\*Оценить кинетические параметры щелочного гидролиза в присутствии IIIa не удастся ввиду ограниченной растворимости GS в воде.

\*\*\*Рассчитано при  $c_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  М.

\*\*\*\*Рассчитано при  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М.

Константа скорости второго порядка для щелочного гидролиза НФДЭФС в воде –  $0,18 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ .

### Влияние структуры мостикового звена на мицеллярные эффекты GS

Одним из факторов, влияющих на мицеллярный эффект GS, является природа мостикового звена [16, 18, 19, 38–40, 44, 48, 49, 53–59]. Строение спейсера зачастую определяет морфологию мицеллы, насыщенность слоя Штерна молекулами воды и, следовательно, полярность реакционной среды. Мостиковые группы представлены как метиленовыми звеньями, так и могут

иметь более сложную структуру (сложноэфирные, гидроксилсодержащие, аналоги биологически активных соединений, фрагменты биомиметиков и т.д.). Взаимосвязь структуры спейсера, морфологии мицелл и мицеллярных эффектов в реакциях нуклеофильного замещения наиболее детально изучена на примере метиленовых звеньев [60, 61].

В реакционных сериях GS I, II мицеллярные эффекты уменьшаются в ряду  $m = 4 \geq m = 3 > m = 2$ . В ОМС на основе мономерного ПАВ (ЦТАБ) имеет место образование мицелл, в которых неполярные цепи ( $C_{16}H_{33}-$ ) находятся близко друг к другу, минимизируя контакт с водой. Полярные группы  $-N^+Me_3$ , находясь на границе раздела двух фаз, с учетом кулоновских взаимодействий располагаются как можно дальше друг от друга. В GS типа  $C_{16}-m-C_{16}$  мицеллярные эффекты во многом зависят от природы спейсера: его длины и степени отталкивания полярных групп. Если длина меньше «равновесного» расстояния между двумя головными группами ( $m < 4$ ), то мостик остается линейным, приводя к значительному неблагоприятному контакту с водой. Что бы этого избежать, мицеллярные агрегаты принимают форму червеобразных нитей. Хотя эта форма мицеллы не является оптимальной, тем не менее такие типы мицелл ( $m \leq 3$ ) все же создают более благоприятную реакционную среду, чем ЦТАБ. По-видимому, форма мицеллы оптимальная при  $m = 4$ , мицеллы перестают быть нитевидными, тем самым обеспечивая максимальную реакционную способность [60]. Более низкая реакционная способность гидроксид-иона в мицеллах  $C_{12}-2-C_{12}$  и  $C_{16}-2-C_{16}$  трактуется авторами [61] с точки зрения образования сетевидных структур. Следует отметить, что мицеллярные эффекты имидазольных GS III–V с  $m = 2 - 4$  (см. рис. 7), в основном, согласуются с закономерностями, установленными для тетраалкиламмониевых GS. Таким образом, именно морфология мицелл определяет величину наблюдаемого увеличения скорости независимо от природы полярной группы.

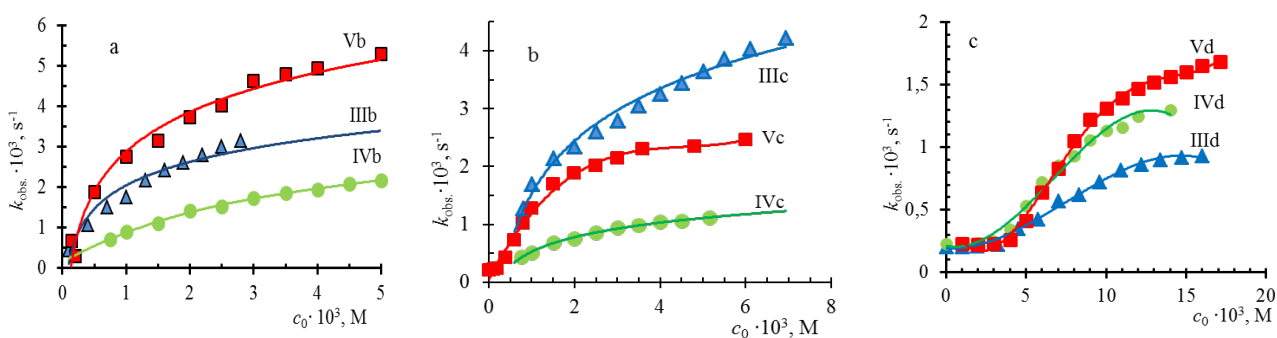


**Рис. 7.** Зависимость наблюдаемых констант скорости  $k_{obs}$ ,  $s^{-1}$  от концентрации GS ( $c_0$ , M) для щелочного гидролиза НФДЭФС: а) GS IIIb, IVb, Vb; б) GS IIIc, IVc, Vc; в) GS IIIId, IVd, Vd; pH 11,0; вода; 25°C.

**Fig. 7.** Observed rate constants  $k_{obs}$ ,  $s^{-1}$  of NPDEPN base catalyzed hydrolysis vs GS concentration ( $c_0$ , M): а) GS IIIb, IVb, Vb; б) GS IIIc, IVc, Vc; в) GS IIIId, IVd, Vd; at pH 11,0; water, 25°C.

Структура мостикового звена в GS VII, функционализированного гидроксильной группой, обуславливает более высокую скорость разложения субстратов на основе этого ПАВ (рис.8) [40, 44, 46].

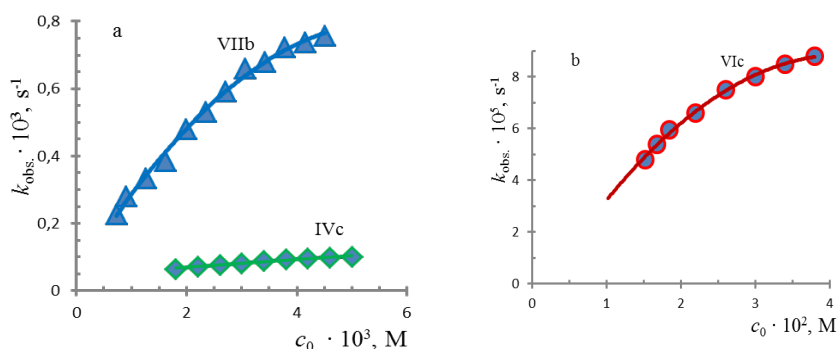
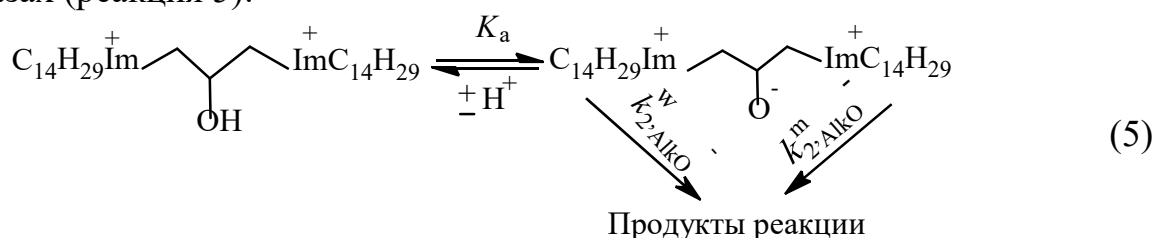


**Рис. 8.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{obs.}}, \text{с}^{-1}$ ) от концентрации ПАВ ( $c_0, \text{М}$ ): а) GS VIIb, GS IVc, б) VIc для щелочного гидролиза НФДЭФ; pH 11,0; вода; 25°C.

**Fig.8.** Observed rate constants  $k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$  of NPDEP base catalyzed hydrolysis vs GS concentration ( $c_0, \text{M}$ ): а) GS VIIb, GS IVc, б) VIc; pH 11,0; water, 25°C.

Реализация дополнительных межмолекулярных взаимодействий (водородная связь) между молекулами воды и гидроксильной группой способствует насыщению мицеллярной псевдофазы молекулами воды и более эффективному концентрированию  $\text{OH}^-$ -иона. Не исключено, что величина константы связывания для  $\text{OH}^-$ -аниона превосходит значение  $K_{\text{OH}}$ , использованное нами. Кроме того, нельзя не принимать во внимание возможность ионизации гидроксильной группы GS VII, а схема реакции будет иметь более сложный вид и включает не только щелочной гидролиз, но и алкоголиз субстрата в водной и мицеллярной псевдофазах (реакция 5):



Однако, при  $\text{pH} \leq 11,0$  вклад этих потоков в наблюдаемую скорость реакции крайне мал. Во-первых, константа кислотной ионизации гидроксильной группы GS VII вряд ли меньше 11,0, для холиноподобных мономерных ПАВ XIII–XV (рис. 9) значения  $\text{p}K_a$  были оценены величинами 12,9 (XIII), 12,4 (XIV) и 12,7 (XV) [62, 63].

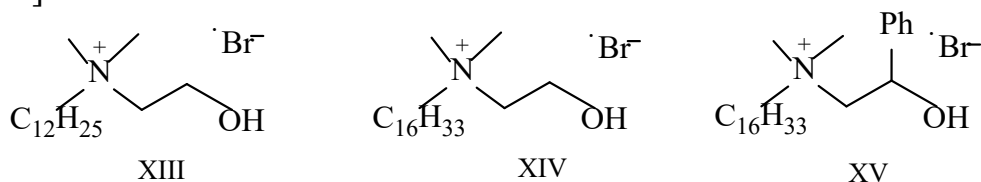


**Рис. 9.** Структурные формулы холиноподобных мономерных ПАВ.

**Fig.9.** Choline-like monocationic surfactants.

Во-вторых, реакционная способность алколят-ионов сопоставима или значительно меньше таковой для гидроксид-иона [64]. Если предположить, что  $\text{p}K_a$  гидроксильной группы GS VII  $\approx 11,0$ , то для алколят-иона сопоставимой основности  $k_{2, \text{AlkO}^-}^w \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а наблюдаемая скорость реакции при

$c_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$  М и степени ионизации  $\alpha = 0,5$  составляет  $\sim 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . В то же время  $k_{\text{obs., OH}^-}^w = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , т.е. вклад алкоголиза несущественен. При протекании алкоголиза в мицеллярной псевдофазе вряд ли следует ожидать увеличения  $k_{\text{obs.}}^m$  более чем в  $10^2$  раз, т.е.  $k_{\text{obs.}}^m \approx 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . В то же время экспериментально найденная величина составляет  $1,22 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Следовательно, ионизация гидроксильной группы не может обеспечить такой рост  $k_{\text{obs.}}^m$ . Дополнительным фактором, оказывающим влияние на эффективность мицеллярного «катализа», могут выступать межмолекулярные взаимодействия между молекулами воды и гидроксильной группой GS VII, способствующие гидрофилзации мицеллярной псевдофазы. Аналогичный характер влияния ОН<sup>-</sup>-группы мостикового звена обнаружен и для димерных тетраалкиламмониевых детергентов 16–6–16 и 16–10(ОН)–16 [27]. Увеличение скорости щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров карбоновых кислот существенно выше в случае функционализированного ПАВ. Авторы относят наблюдаемые различия в мицеллярных эффектах к реализации межмолекулярных взаимодействий и стабилизации переходного состояния реакции [27].

Мицеллярные эффекты в реакциях щелочного гидролиза в ОМС на основе ПАВ VIII–XII зависят не только от природы мостикового звена. В этих GS постоянным остается только длина алкильного «хвоста», а мостиковое звено функционализировано как гидроксильными, так и сложноэфирными группами. Кроме того, в GS VIII полярный фрагмент отличается от такового в IX–XII. Поэтому анализ роли мостикового звена в GS VIII–XII представляет определенную трудность. Максимальное увеличение скорости имеет место для ОМС на базе GS VIII (рис. 10, табл. 4). Не исключено, что положительно заряженные морфолиниевые группировки существенно влияют на ионизацию (или образование водородных связей) гидроксильных групп по сравнению с тетраалкиламмониевыми. С практической точки зрения особый интерес представляет GS XII, подвергающийся биodeградации [28].

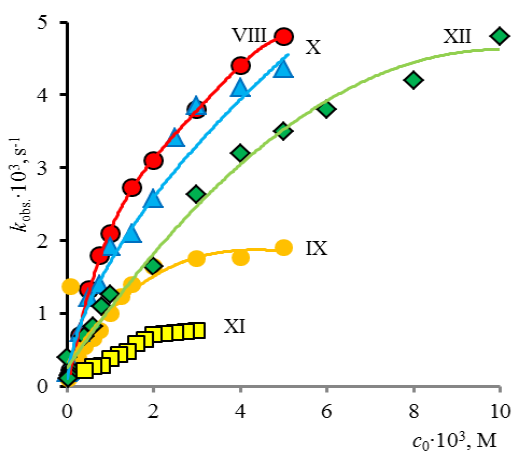


**Рис. 10.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{obs.}}, \text{с}^{-1}$ ) от концентрации GS VIII–XII ( $c_0, \text{М}$ ) для щелочного гидролиза НФДЭФС; pH 10,7; вода; 25°C.

**Fig. 10.** Observed rate constants  $k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$  of NPDEPN base catalyzed hydrolysis vs GS VIII–XII ( $c_0, \text{M}$ ) concentration at pH 10.7; water; 25°C.

**Таблица 4.** Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС в мицеллах димерных катионных ПАВ VIII–XII, вода, 25°C

**Table 4.** Physico-chemical parameters of NPDEPN base catalyzed hydrolysis in micelles of dicationic surfactants VIII–XII, water, 25°C

| ПАВ  | pH   | $K_s, M^{-1}$ | $k_m, c^{-1}$ | $k_2^m, M^{-1} c^{-1}$ | $k_{obs.}^m, c^{-1*}$ | $c_0, M$ | $k_{obs.}^m / k_{obs.}^w$ |
|------|------|---------------|---------------|------------------------|-----------------------|----------|---------------------------|
| VIII | 10,0 | $581 \pm 41$  | 0,76          | 0,38                   | $1,45 \cdot 10^{-3}$  | 0,004    | 97                        |
|      | 10,7 | $471 \pm 25$  | 0,46          | 0,13                   | $4,00 \cdot 10^{-3}$  | 0,004    | 53                        |
| IX   | 10,0 | $300 \pm 80$  | 0,30          | 0,15                   | $5,34 \cdot 10^{-4}$  | 0,002    | 35                        |
|      | 10,7 | $200 \pm 40$  | 0,25          | 0,13                   | $1,65 \cdot 10^{-3}$  | 0,002    | 22                        |
| X    | 10,0 | $300 \pm 80$  | 0,65          | 0,33                   | $1,15 \cdot 10^{-3}$  | 0,002    | 77                        |
|      | 10,7 | $200 \pm 55$  | 0,36          | 0,18                   | $2,57 \cdot 10^{-3}$  | 0,002    | 34                        |
| XI   | 10,0 | $316 \pm 34$  | 0,54          | 0,27                   | $7,00 \cdot 10^{-4}$  | 0,0025   | 47                        |
| XII  | 10,0 | $150 \pm 20$  | 0,90          | 0,45                   | $1,48 \cdot 10^{-3}$  | 0,01     | 98                        |
|      | 10,7 | $100 \pm 10$  | 0,80          | 0,40                   | $4,80 \cdot 10^{-3}$  | 0,01     | 64                        |

\*Наблюдаемые константы скорости в воде оценены, исходя из значений pH и  $k_2^w = 0,15 M^{-1} c^{-1}$ .

### Структура субстрата – свойство – мицеллярные эффекты GS

Мицеллярные эффекты ПАВ напрямую связаны со структурными особенностями ацилсодержащего субстрата. Действительно, величина наблюдаемого ускорения зависит от эффективности сольubilизации эфира, электрофильности реакционного центра и нуклеофильности гидроксид-иона в ОМС (более детально смотри ниже). В большинстве случаев максимальный каталитический эффект отмечается в случае НФДЭФС, для НФДЭФ и НФТС значения  $k_{obs.}^m / k_{obs.}^w$  зачастую сопоставимы (табл. 5). Роль различных факторов катализе детально рассмотрена ниже.

**Таблица 5.** Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС в мицеллах димерных катионных ПАВ VIIb, IVc и мономерного VIc; pH 11,0; вода, 25°C

**Table 5.** Physico-chemical parameters of NPDEPN, NPDEP and NPOTos base catalyzed hydrolysis in micelles of dicationic surfactants VIIb, IVc and monomeric VIc, pH 11,0, water, 25°C

| ПАВ  | Субстрат | $K_s, M^{-1}$  | $k_m, c^{-1}$ | $k_2^m, M^{-1} \cdot c^{-1}$ | $k_{obs.}^m / k_{obs.}^w$             |
|------|----------|----------------|---------------|------------------------------|---------------------------------------|
| VIIb | НФДЭФС   | $170 \pm 20$   | 1,28          | 0,76                         | 91 ( $c_0 = 4 \cdot 10^{-3}, M$ )     |
|      | НФДЭФ    | $190 \pm 20$   | 0,064         | 0,033                        | 81 ( $c_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}, M$ )   |
|      | НФТС     | $1530 \pm 10$  | 1,23          | 0,73                         | 3300 ( $c_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}, M$ ) |
| IVc  | НФДЭФС   | $310 \pm 20$   | 0,065         | 0,037                        | 7,5 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}, M$ )    |
|      | НФДЭФ    | $230 \pm 20$   | 0,0073        | 0,0044                       | 10 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}, M$ )     |
|      | НФТС     | $5140 \pm 250$ | 0,011         | 0,0065                       | 28 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}, M$ )     |
| VIc  | НФДЭФС   | $43 \pm 5$     | 0,29          | 0,096                        | 12 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-2}, M$ )     |
|      | НФДЭФ    | $32 \pm 2$     | 0,0166        | 0,0055                       | 7 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-2}, M$ )      |
|      | НФТС     | $390 \pm 85$   | 0,018         | 0,006                        | 20 ( $c_0 = 1,3 \cdot 10^{-2}, M$ )   |

Рассчитано по уравнению (3).

### ***Мицеллярный «катализ». Факторы, контролирующие мицеллярные эффекты***

Увеличение скорости реакции нуклеофильного замещения с участием организованных микрогетерогенных систем на основе GS преимущественно является следствием реализации эффектов концентрирования реагентов и/или изменения реакционной способности нуклеофила (или структуры переходного состояния) [13, 20–22, 61–65].

Исследуемые субстраты – электронейтральные соединения, и движущей силой эффекта концентрирования выступают гидрофобные взаимодействия, которые, в свою очередь, становятся все более значимыми по мере роста как гидрофобности субстрата, так и GS (см. рис. 6 (а-с)). В рамках превдофазной распределительной модели эффективность солубилизации субстрата охарактеризована соответствующими константами связывания ( $K_S$  в табл. 2, 3, 5). Эффект концентрирования субстрата максимален для гексадецильных и минимален для децильных производных GS (табл. 2 и 3); различия в величинах  $K_S$  достигают 7 раз. Не только для димерных катионных, но и функционализированных имидазолиевых детергентов с ростом числа метиленовых звеньев в алкильном «хвосте» увеличиваются как значения  $K_S$ , так и мицеллярные эффекты [26]. При этом определяющую роль в мицеллярном катализе играют эффекты концентрирования реагентов. Нетривиальный характер изменения эффективности солубилизации субстрата отмечен в мицеллах димерных катионных и функционализированных тетраалкиламмониевых GS [26]. Выше уже отмечалось, что для GS полярной группой которых выступает фрагмент  $-N^+Alk_3$  характерна легкость структурной модификации строения мицелл: условно сферические, стержнеобразные, нитевидные и т.п. [60]. По-видимому, именно морфология мицелл с  $Alk = C_{12}H_{25}$  обеспечивает более благоприятную среду по сравнению с  $Alk = C_{16}H_{33}$ .

Второй фактор, оказывающий влияние на скорость реакции нуклеофильного замещения – изменение нуклеофильности гидроксид-иона при переносе процесса из воды в мицеллярную псевдофазу. Несмотря на то, что реакции нуклеофильного замещения ускоряются в ОМС на основе катионных ПАВ в большинстве случаев константа скорости второго порядка в мицеллярной псевдофазе существенно ниже относительно значения  $k_2^w$  в воде ( $k_2^w = 0,15 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) [24]. Такая закономерность имеет место для большинства реакций щелочного гидролиза [25–28, 32–35, 38–42, 44–46]. Следовательно, влияние микроокружения не является определяющим, а именно эффекты концентрирования обеспечивают мицеллярный катализ от 10 до 100 раз.

Нуклеофильность гидроксид-иона в реакциях с изученными субстратами в воде, как указано выше, изменяется в ряду  $k_2^w, \text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ : НФДЭФС > НФДЭФ  $\approx$  НФТС, а скорость реакции линейно возрастает с увеличением рН среды (рис. 11). При этом величины  $k_2^w$  определяются не только электрофильностью и нуклеофильностью реагентов, но и рядом других факторов, влияющих на скорость реакции нуклеофильного замещения.

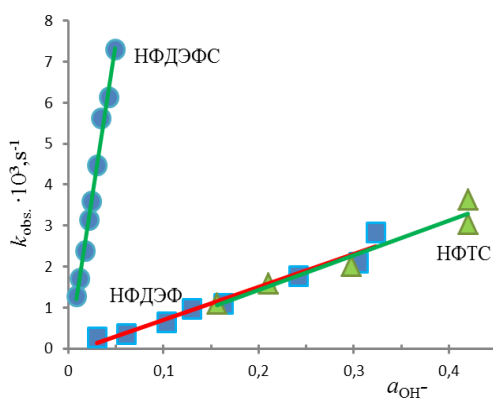


**Рис. 11.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{obs.}}, \text{с}^{-1}$ ) от  $a_{\text{OH}^-}$  для щелочного гидролиза в присутствии GS (IVc): НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС; вода, 25°C [24].

**Fig.11** Observed rate constants ( $k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$ ) vs  $a_{\text{OH}^-}$  for base catalyzed hydrolysis in a presence of GS IVc: NPDEPN, NPDEP and NPOTos; water, 25°C [24].

В присутствии ПАВ при  $\text{pH} = \text{const}$  зависимость  $k_{\text{obs}}$  для всех субстратов имеет вид типичный для реакций нуклеофильного замещения (рис. 12).

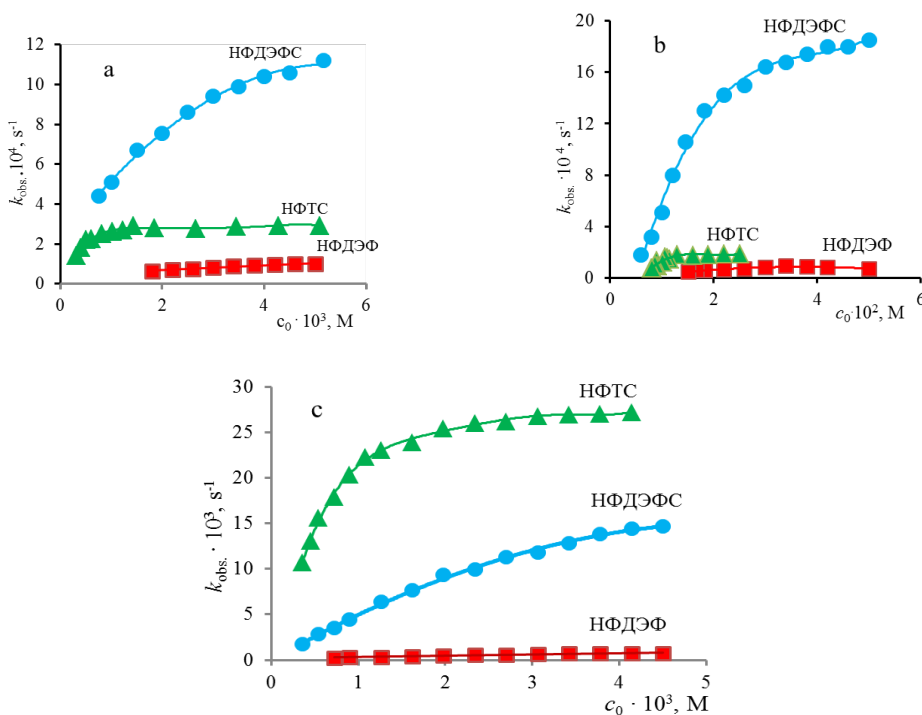


**Рис. 12.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{obs.}}, \text{с}^{-1}$ ) от концентрации GS ( $c_0, \text{M}$ ) IVc (a), мономерного VIc (b) и VIIb (c) для щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС;  $\text{pH} 11,0$ ; вода, 25°C.

**Fig.12.** Observed rate constants  $k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$  of base catalyzed hydrolysis vs concentration GS ( $c_0, \text{M}$ ) IVc (a), monomeric VIc (b) and VIIb (c) for NPDEPN, NPDEP and NPOTos;  $\text{pH} 11,0$ , water, 25°C.

По мере все более полного связывания эфиров скорость реакции возрастает и стремится к предельной величине (см., например, зависимость « $k_{\text{obs.}} - c_0$ » для гидролиза НФТС на рис. 12 с). Варьирование природы субстрата существенно влияет на мицеллярные эффекты димерных и мономерных детергентов. В случае ОМС на основе функционализированного GS VIIb максимальные мицеллярные

эффекты отмечаются для НФТС, а таковые для НФДЭФС и НФДЭФ близки (см. табл. 5). Сопоставление физико-химических параметров щелочного гидролиза однозначно указывает на определяющую роль гидрофобного взаимодействия и, как следствие, существование различий в концентрировании субстратов в мицеллярной псевдофазе. Так, величина  $K_S$  для НФТС в ОМС на базе GS VIIb приблизительно в 10 раз выше, чем для НФДЭФС и НФДЭФ. Следствие – максимальный мицеллярный эффект для тозилата. При этом следует иметь в виду, что увеличение наблюдаемых констант скорости зависит и от изменения нуклеофильной реакционной способности гидроксид-иона (срав.  $k_2^m$ , в табл. 5). Аномально высокие мицеллярные эффекты в реакции щелочного гидролиза НФТС в присутствии VIIb как раз и обеспечиваются увеличением  $K_S$  и  $k_2^m$  (см. табл. 5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение комплексного исследования, включающего анализ реакционной способности ОМС, установление факторов, контролирующих скорости реакции разложения ацилсодержащих субстратов, и создание теоретического базиса, позволяющего провести количественную оценку взаимосвязи «структура – свойство – реакционная способность» в таких системах является целью настоящей работы.

Объектами исследования выступали ОМС на основе димерных катионных и функционализированных ПАВ, а также их мономерные аналоги в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой, фосфорной и толуолсульфоновой кислот.

Кинетические закономерности щелочного гидролиза в изученных ОМС типичны для процессов нуклеофильного замещения с участием гидроксид-иона (влияние pH, гидрофобности субстрата / ПАВ, эффектов концентрирования и др.). Мицеллярные эффекты исследованных димерных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов составляют  $\sim 10\text{--}10^2$  раз. Основными факторами, ответственными за мицеллярный катализ, выступают эффекты концентрирования реагентов и изменение полярности микроокружения.

Проведенный анализ реакционной способности ОМС на основе димерных катионных ПАВ показал, что варьирование длины алкильного «хвоста», числа метиленовых звеньев мостиковой группы и т.п. позволяет увеличить эффективность мицеллярного катализа. Однако, такой подход едва ли приводит к кардинальным изменениям скорости нуклеофильных реакций. По-видимому, одно из перспективных направлений дизайна супернуклеофильных ОМС – функционализация мостиковой группировки. Как показано в настоящей работе, даже простая функционализация введением гидроксильной группы дает возможность повысить наблюдаемые скорости щелочного гидролиза [40, 44, 46].

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**CONFLICT OF INTERESTS:**

The authors declare no conflict of interests.

**Список литературы:**

1. Sharma, R., Kamal, A., Abdinejad, M., Mahajan, R., & Kraatz H. (2017). Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of Gemini surfactants. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 248, 35–68. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.032>.
2. 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>.
3. 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>.
4. Kamboj, R., Singh, S., Bhadani, A., Kataria, H., & Kaur, G. (2012). Gemini Imidazolium Surfactants: Synthesis and Their Biophysicochemical Study. *Langmuir*, 28, 11969–11978. <https://doi.org/10.1021/la300920p>.
5. 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>.
6. Kushan, P., Mistry, B. Jana, S., Gupta, S., Devkar, R.V., & Kumar, S. (2015). Physico-biochemical studies on cationic gemini surfactants: Role of spacer. *J. Mol. Liq.*, 206, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.055>.
7. 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>.
8. 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>.
9. Zana, R. (2002). Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 97(1-3), 205–253. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(01\)00069-0](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(01)00069-0).
10. Zhuang, L.-H., Yu, K.-H., Wang, G.-W., & Yao, C. (2013). Synthesis and properties of novel ester-containing gemini imidazolium surfactants. *J. Coll. Interface Sci.*, 408, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.029>.
11. Mirgorodskaya, A.V., Yackevich, E.I., Gabdrakhmanov, D.R., Lukashenko, S.S., Zuev, Yu.F., & Zakharova, L.Ya. (2016). Self-organization and lipoplex formation of cationic surfactants with morpolinium head group. *J. Mol. Liq.* 220, 992–998. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.010>.
12. Ding, Y.-Sh., Zha, M., Zhang, J., & Wang, S.-S. (2007). Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 298(3), 201–205. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.063>.
13. Ren, C., Wang, F., Zhang, Z., Nie, H., Li, N., & Cui, M. (2015) Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis(3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 467, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.031>.
14. Bhadani, A., Kataria, H., & Sukhpriti, S. (2011). Synthesis, characterization and comparative evaluation of phenoxy ring containing long chain Gemini imidazolium and pyridinium amphiphiles. *J. Coll. Interface Sci.*, 361(1), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.023>.
15. Al-Ayed, A.S., Ali, M.S., Al-Lohedan, H.A., Al-Sulaim, A.M., & Issa, Z.A. (2011). Effect of alkyl chain length, head group and nature of the surfactant on the hydrolysis of

- 1,3-benzoxazine-2,4-dione and its derivatives. *J. Coll. Interface Sci.*, 361(1), 205–211.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.005>.
16. Pisárčik, M., Polakovičová, M., Markuliak, M., Lukáč, M., & Devínsky, F. (2019). Self-Assembly Properties of Cationic Gemini Surfactants with Biodegradable Groups in the Spacer. *Molecules*, 24, 1–13. <https://doi.org/10.3390/molecules24081481>.
17. Pisarcik, M., Polakovicova, M., Pupak, M., Deninsky, F., & Lacko, I. (2009). Biodegradable Gemini surfactants. Correlation of area per surfactant molecule with surfactant structure. *J. Colloid Interface Sci.*, 329(1), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.016>.
18. Tehrani-Bagha, A.R., Oskarsson, H., Ginkel, C.G., & Holmberg, K. (2007). Cationic ester-containing gemini surfactants: chemical hydrolysis and biodegradation. *J. Colloid Interface Sci.*, 312(2), 444–452. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.044>.
19. Tehrani-Bagha, A.R., Holmberg, K., Ginkel, C.G., & Kean, M. (2015). Cationic gemini surfactants with cleavable spacer: chemical hydrolysis, biodegradation, and toxicity. *J. Colloid Interface Sci.*, 449(2), 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.072>.
20. Ghosh, K.K., Kolay, S., Bal, S., Satnam, M.L., Quagliotto, P., & Dafonte, P.R. (2008). Effect of cationic gemini surfactants on the hydrolysis of carboxylate and phosphate esters using hydroxamate ions. *Colloid Polym. Sci.*, 286(3), 293–303. <https://doi.org/10.1007/s00396-007-1769-7>.
21. 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>.
22. 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>.
23. 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>.
24. 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  $\alpha$ -нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксилламин – «лидер» в ряду  $\alpha$ -нуклеофилов. *Журн. орган. хим.*, 39(9), 1341–1353.
25. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М., Карпичев Е.А., Белоусова И.А., Савелова В.А. (2002). Мицеллярные эффекты катионных детергентов в реакциях расщепления субстратов-экотоксикантов гидроксид-ионом. *Журн. теорет. и эксперим. химии*. 38 (4), 238–244.
26. 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  $\alpha$ -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>.
27. 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>.
28. Zubareva, T.M., Anikeev, A.V., Karpichev, E.A., Red'ko, A.N., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2012). Cleavable dicationic surfactant micellar system for the decomposition of organophosphorus compounds. *Theor. Exp. Chem.*, 47(6), 377–383. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9230-5>.

29. Аникеев А.В., Прокопьева Т.М., Зубарева Т.М., Попов А.Ф. (2010). Некоторые физико-химические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов. *Укр. хим. журн.*, 76(5-6), 51–55.
30. Зубарева Т.М., Аникеев А.В., Карпичев Е.А., Капитанов И.В., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. (2011). Катализ щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната мицеллами катионных димерных ПАВ. *Теорет. и эксперим. хим.*, 47(5), 105–110.
31. Аникеев А.В., Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. (2010). Агрегационные свойства и электрохимические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе диэпоксидов. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 1(4), 403–409.
32. Капитанов И.В., Прокопьева Т.М., Садовский Ю.С., Соломойченко Т.Н., Туровская М.К., Пискунова Ж.П., Разумова Н.Г., Попов А.Ф. (2014). Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид- ионы. *Укр. хим. журн.*, 80(1), 30–37.
33. Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2018). Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот. *Вестник ДонНУ. Серия А. Естественные науки*, 2, 72–79.
34. Зубарева, Т.М., Белоусова, И.А., Гайдаш, Т.С., Разумова, Н.Г., & Михайлов, В.А. (2019) Кислотно-основные свойства фенолов в мицеллах ПАВ. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*, 3-4, 107–113
35. Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2020). Влияние природы уходящей группы и строения поверхностно-активных веществ на щелочной гидролиз арилтолуолсульфонатов. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 1, 63–71.
36. Хилько С.Л., Котенко А.А., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2020). Влияние длины углеводородного радикала на тензиометрические характеристики дикатионных имидазолиевых оксимов на границе раздела жидкость-газ. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 1, 78–83.
37. Voloshina, A.D., Gumerova, S.K., Sapunova, A.S., Kulik, N.V., Mirgorodskaya, A.B., Kotenko, A.A., Prokop'eva, T.M., Mikhailolov, V.A., Zakharova, L.Ya., & Sinyashin, O.G. (2020) The structure – Activity correlation in the family of dicationic imidazolium surfactants: Antimicrobial properties and cytotoxic effect. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1864(12), 129728. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2020.129728>.
38. 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  $\alpha$ -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: III. Системы на основе катионных димерных имидазолиевых ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната. *Журн. орган. хим.*, 57(3), 352–362. <https://doi.org/10.31857/S0514749221030034>.
39. Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2021). Влияние природы полярной головной группы и мостикового звена димерных катионных ПАВ на мицеллярные эффекты в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 1, 52–61.
40. 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.

41. Amerhanova, S., Voloshina, A., Sapunova, A., Lyubina, F., Mikhailov, V., Mirgorodskaya, A., & Zakharova, L. (2021). Mitochondria-targeted Dicationic Imidazolium Surfactants. 5<sup>TH</sup> ANNUAL SCIENTIFIC MEETING – Online Event June 9<sup>th</sup>–11<sup>th</sup>, *Europ. J. Chem. Invest.*, 51, Supplement 1, June 2021. P. 35.
42. 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>.
43. Amerkhanova, S.K., Voloshina, A.D., Mirgorodskaya, A.B., Lyubina, A.P., Kuxnetsova, D.A., Kushnazarova, R., Mikhailov, V.A., & Zaharova, L.Ya. (2021) Antimicrobial Properties and Cytotoxic Effect of Imidazolium Geminis with Tunable Hydrophobicity. *Molec. Sci.*, 22, art. 13148. <https://doi.org/10.3390/ijms222313148>.
44. Кушназарова, Р.А., Миргородская, А.Б., Михайлов, В.А., Белоусова, И.А., Зубарева, Т.М., Прокопьева, Т.М., Волошина, А.Д., Амерханова, С.К., Захарова Л.Я. (2022) Дикатионные имидазолиевые ПАВ с гидроксильным заместителем в спейсерном фрагменте. *Журн. общ. химии*. 92(4), 630–639.  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22040072>.
45. Zabolotniy, A.A., Trush, E.N., Zarechnaya, O.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Dicationic bis-imidazoliums 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>.
46. 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.
47. Bhati, K., Tripathy, D.B., & Gupta, A. (2020). Gemini Imidazolinium Surfactants: A Versatile Class of Molecules. *Colloids – Types, Preparation and Applications*. 1-18.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.94209>.
48. Ao, M., Huang, P., Xu, G., Yang, X., & Wang, Y. (2009). Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length. *J. Colloid and Polymer Sci.*, 287, 395–402. <https://doi.org/10.1007/S00396-008-1976-X>.
49. Zhao, X., An, D., & Ye, Z. (2016). Adsorption and thermodynamic properties of dissymmetric Gemini imidazolium surfactants with different spacer length. *J Dispers. Sci. Techn.*, 38(2), 296–302. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1163721>.
50. 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>.
51. Handbook of applied surface and colloid chemistry (2001) / ed. by K.Holmberg. – Weinheim, England: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., – P. 1100
52. Bunton, C.A. The dependence of micellar rate effect upon reaction mechanism. (2006). *Adv. Coll. Interface Sci.*, 123–126, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.008>.
53. Wetting, S.D., & Verrall, R.E. (2001). Thermodynamic Studies of Aqueous m-s-m Gemini Surfactants Systems. *J. Coll. Interface Sci.*, 235, 310–316.  
<https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7348>.
54. Wetting, S.D., Novak, P., & Verrall, R.E. (2002). Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution. *Langmuir*, 18, 5354–5359. <https://doi.org/10.1021/la011782s>.
55. Sood A.K., Rupinderjit K., Banipal T.S. (2016). Influence of organic solvents, head-groups and temperature on the micellization behavior of some cationic surfactants. *Indian J. Chem. Section a*, 55(1), 34–42. <https://doi.org/10.1080/00319104.2016.1139711>.

56. Li, Q., Wang, X., Zhuang, W., Yao, M., Pan, Y., & Chen, X. (2021). Spacer length effect on the aggregation behaviours of Gemini surfactants in EAN. *Colloid and Polymer Sci.*, 299, 685–692. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04795-1>.
57. Guerrero-Hernández, L., Meléndez-Ortiz, H.I., Cortez-Mazatan, G.Y., Vaillant-Sánchez, S., & Peralta-Rodríguez, R.D. (2022) Gemini and Bicephalous Surfactants: A Review on Their Synthesis, Micelle Formation, and Uses. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, 1798, 1–25. <https://doi.org/10.3390/ijms23031798>.
58. Pal, J., Datta, S., Aswal, V.K., & Bhattacharya, S. (2012). Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups. *J. Phys. Chem. B*, 116, 13239–13247. <https://doi.org/10.1021/jp304700t>.
59. Javadian, S., & Kakemam, J. (2017) Intermicellar interaction in surfactant solutions; a review study. *J. Mol. Liq.*, 242, 115–128. . <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.06.117>.
60. Bhattacharya, S., & Kumar, P.V. (2004) Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media. *J. Org. Chem.*, 69(2), 559–562. <https://doi.org/10.1021/jo034745>.
61. Pang Qin-Hui, Zang Rong-Rong, Kang Ge-Li, Li Jian-Mei, Hu Wei, Meng Xiang-Guang, & Zeng Xian-Cheng. (2007) Hydrolysis of p-Nitrophenyl Picolinate Catalyzed by Gemini Surfactants with Different Hydrophobic Tail Groups. *J. Disper. Sci. Technol.*, 27, 671–675. <https://doi.org/10.1080/01932690600660541>.
62. Yunes, S. F., Foroudian, H. J., Gillitt, N. D., & Bunton, C. A. (2005) Effect of micellization on acid dissociation and headgroup conformation of hexadecyl(2-hydroxy-ethyl)dimethylammoniumbromide. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 262(1–3), 260–268. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2005.05.011>.
63. Rosen, M.J., & Kunjappu, J.T. (2012) *Surfactants and Interfacial Phenomena* (4th Ed ) New Jersey: John Wiley & Sons, P. 600 . <https://doi.org/10.1002/9781118228920>.
64. Aguado, J., Escola, J.M., & Castro, M.C. (2010) Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol–gel mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized with cationic surfactants. *Microporous Mesoporous Mater.*, 128, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.08.002>.
65. Jiang Bing-ying, Zang Rong-rong, Xie Jia-qing, D. Juan, Meng Xiang-guang, & Zeng Xian-cheng (2007) Catalytic Hydrolyses of Carboxylic Acid Esters in the Presence of Gemini Surfactant. *J. Disper. Sci. Technol.*, 26 (1), 105–110. <http://dx.doi.org/10.1081/DIS-200042717>.

#### References:

1. Sharma, R., Kamal, A., Abdinejad, M., Mahajan, R., & Kraatz, H. (2017). Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of Gemini surfactants. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 248, 35–68. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.032>.
2. 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>.
3. 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>.
4. Kamboj, R., Singh, S., Bhadani, A., Kataria, H., & Kaur, G. (2012). Gemini Imidazolium Surfactants: Synthesis and Their Biophysiochemical Study. *Langmuir*, 28, 11969–11978. <https://doi.org/10.1021/la300920p>.
5. 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>.

6. Kushan, P., Mistry, B. Jana, S., Gupta, S., Devkar, R.V., & Kumar, S. (2015). Physico-biochemical studies on cationic gemini surfactants: Role of spacer. *J. Mol. Liq.*, 206, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.055>.
7. 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>.
8. 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>.
9. Zana, R. (2002). Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 97(1-3), 205–253. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(01\)00069-0](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(01)00069-0).
10. Zhuang, L.-H., Yu, K.-H., Wang, G.-W., & Yao, C. (2013). Synthesis and properties of novel ester-containing gemini imidazolium surfactants. *J. Coll. Interface Sci.*, 408, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.029>.
11. Mirgorodskaya, A.V., Yackevich, E.I., Gabdrakhmanov, D.R., Lukashenko, S.S., Zuev, Yu.F., & Zakharova, L.Ya. (2016). Self-organization and lipoplex formation of cationic surfactants with morpolinium head group. *J. Mol. Liq.* 220, 992–998. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.010>.
12. Ding, Y.-Sh., Zha, M., Zhang, J., & Wang, S.-S. (2007). Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 298(3), 201–205. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.063>.
13. Ren, C., Wang, F., Zhang, Z., Nie, H., Li, N., & Cui, M. (2015) Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis(3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 467, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.031>.
14. Bhadani, A., Kataria, H., & Sukhpriti, S. (2011). Synthesis, characterization and comparative evaluation of phenoxy ring containing long chain Gemini imidazolium and pyridinium amphiphiles. *J. Coll. Interface Sci.*, 361(1), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.023>.
15. Al-Ayed, A.S., Ali, M.S., Al-Lohedan, H.A., Al-Sulaim, A.M., & Issa, Z.A. (2011). Effect of alkyl chain length, head group and nature of the surfactant on the hydrolysis of 1,3-benzoxazine-2,4-dione and its derivatives. *J. Coll. Interface Sci.*, 361(1), 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.005>.
16. Pisárčik, M., Polakovičová, M., Markuliak, M., Lukáč, M., & Devínsky, F. (2019). Self-Assembly Properties of Cationic Gemini Surfactants with Biodegradable Groups in the Spacer. *Molecules*, 24, 1–13. <https://doi.org/10.3390/molecules24081481>.
17. Pisarcik, M., Polakovicova, M., Pupak, M., Deninsky, F., & Lacko, I. (2009). Biodegradable Gemini surfactants. Correlation of area per surfactant molecule with surfactant structure. *J. Colloid Interface Sci.*, 329(1), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.016>.
18. Tehrani-Bagha, A.R., Oskarsson, H., Ginkel, C.G., & Holmberg, K. (2007). Cationic ester-containing gemini surfactants: chemical hydrolysis and biodegradation. *J. Colloid Interface Sci.*, 312(2), 444–452. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.044>.
19. Tehrani-Bagha, A.R., Holmberg, K., Ginkel, C.G., & Kean, M. (2015). Cationic gemini surfactants with cleavable spacer: chemical hydrolysis, biodegradation, and toxicity. *J. Colloid Interface Sci.*, 449(2), 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.072>.
20. Ghosh, K.K., Kolay, S., Bal, S., Satnam, M.L., Quagliotto, P., & Dafonte, P.R. (2008). Effect of cationic gemini surfactants on the hydrolysis of carboxylate and phosphate esters using hydroxamate ions. *Colloid Polym. Sci.*, 286(3), 293–303. <https://doi.org/10.1007/s00396-007-1769-7>.
21. 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>.

22. 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>.
23. 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>.
24. 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  $\alpha$ -Nucleophiles - Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the  $\alpha$ -Nucleophile Series. *Russ. J. Org. Chem.*, 38(9), 1286–1298. (in Russ) <https://doi.org/10.1023/A:1021699628721>.
25. Simanenko, Yu.S., Popov, A.F., Prokop'eva, T.M., Karpichev, E.A., Belousova, I.A., & Savelova, V.A. (2002) Micellar Effects of Cationic Detergents in the Decomposition of Ecotoxic Substrates by Hydroxide Ion. *Theor. Exper. Chem.*, 38, 242–249. (in Russ) <https://doi.org/10.1023/A:1020515831658>.
26. 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  $\alpha$ -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/1134/S1070428020010091>.
27. 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>.
28. Zubareva, T.M., Anikeev, A.V., Karpichev, E.A., Red'ko, A.N., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2012). Cleavable dicationic surfactant micellar system for the decomposition of organophosphorus compounds. *Theor. Exp. Chem.*, 47(6), 377–383. (in Russ) <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9230-5>.
29. Аникеев А.В., Прокопьева Т.М., Зубарева Т.М., Попов А.Ф. (2010). Некоторые физико-химические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов. *Укр. хим. журн.*, 76(5-6), 51–55.
30. Zubareva, T.M., Anikeev, A.V., Karpichev, E.A., Kapitanov, I.V., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2011) Catalysis of the alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethyl phosphonate by cationic dimeric surfactant micelles. *Theor. Experim. Chem.*, 47(2), 108–114. (in Russ) <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9190-1>.
31. Anikeev, A.V., Zubareva, T.M., Belousova, I.A., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2010). Aggregative Properties and Electrochemical Characteristics of the Dimeric Detergents Synthesized from Diepoxides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 1(4), 450–456 (in Russ).
32. Капитанов И.В., Прокопьева Т.М., Садовский Ю.С., Соломойченко Т.Н., Туровская М.К., Пискунова Ж.П., Разумова Н.Г., Попов А.Ф. (2014). Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид- ионы. *Укр. хим. журн.*, 80(1), 30–37.
33. Zubareva, T.M., Gaidash, T.C., Razumova, N.G., Panchenko, B.V. Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2018) Micellar effects of dimeric cationic surface active compounds in alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl esters of diethyl phosphonic, diethyl phosphoric and toluenesulfonic acids. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 2, 72–79 (in Russ).
34. Zubareva, T.M., Belousova, I. A., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov V.A. (2019) Acid-base properties of phenols in micelles of surface active compounds. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 3-4, 107–113 (in Russ).

35. Zubareva, T.M., Belousova, I. A., Gaidash, T.C., Razumova, N.G., Panchenko, B.V. Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2020) Effects of the nature of leaving group and the structure of surface active compounds on alkaline hydrolysis of aryltoluene sulphonates. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 1, 63–71 (in Russ).
36. Khilko, S.L., Kotenko, A.A., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2020) The effect of hydrocarbon radical length on the tensiometric characteristics of dicationic imidazolium oxym at liquid-gas interface. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 1, 78–83 (in Russ).
37. Voloshina, A.D., Gumerova, S.K., Sapunova, A.S., Kulik, N.V., Mirgorodskaya, A.B., Kotenko, A.A., Prokop'eva, T.M., Mikhailov, V.A., Zakharova, L.Ya., & Sinyashin, O.G. (2020). The structure – Activity correlation in the family of dicationic imidazolium surfactants: Antimicrobial properties and cytotoxic effect. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1864(12), 129728. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2020.129728>.
38. 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  $\alpha$ -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>.
39. Zubareva T.M., Belousova I.A., Razumova N.G., Panchenko B.V., Prokop'eva T.M., & Mikhailov V.A. (2021) Influence of the nature of polar head group and spacer unit of dimeric cationic surfactants on micellar effects in alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphonate. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 1, 52–61 (in Russ).
40. 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).
41. Amerhanova, S., Voloshina, A., Sapunova, A., Lyubina, F., Mikhailov, V., Mirgorodskaya, A., & Zakharova, L. (2021). Mitochondria-targeted Dicationic Imidazolium Surfactants. 55<sup>TH</sup> ANNUAL SCIENTIFIC MEETING – Online Event June 9<sup>th</sup>–11<sup>th</sup>, *Europ. J. Chem. Invest.*, 51, Supplement 1, June 2021. P. 35.
42. 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. *Chem. safety sci.*, 5(2), 8–48. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20001>.
43. Amerkhanova, S.K., Voloshina, A.D., Mirgorodskaya, A.B., Lyubina A.P., Kuxnetsova D.A., Kushnazarova, R., Mikhailov, V.A., & Zaharova, L.Ya. (2021) Antimicrobial Properties and Cytotoxic Effect of Imidazolium Geminis with Tunable Hydrophobicity. *Molec. Sci.*, 22, art. 13148. <https://doi.org/10.3390/i.jms222313148>.
44. Kushnazarova, R.A., Mirgorodskaya, A.B., Voloshina, A.D., Amerhanova, S.K., Zakharova, L.Y., Mikhailov, V.A., Belousova, I.A., Zubareva, T.M., & Prokop'eva, T.M. (2022) Dicationic imidazolium surfactants with a hydroxyl substituent in the spacer fragment. *Russ. J Gen. Chem.* 92 (4). 659–667 (in Russ). <https://doi.org/10.1134/S1070363222040077>.
45. Zabolotniy, A.A., Trush, E.N., Zarechnaya, O.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Dicationic bis-imidazoliums 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>.
46. 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).
47. Bhati, K., Tripathy, D.B., & Gupta, A. (2020). Gemini Imidazolinium Surfactants: A Versatile Class of Molecules. *Colloids – Types, Preparation and Applications*. 1-18. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94209>.
  48. Ao, M., Huang, P., Xu, G., Yang, X., & Wang, Y. (2009). Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length. *J. Colloid and Polymer Sci.*, 287, 395–402. <https://doi.org/10.1007/S00396-008-1976-X>.
  49. Zhao, X., An, D., & Ye, Z. (2016). Adsorption and thermodynamic properties of dissymmetric Gemini imidazolium surfactants with different spacer length. *J Dispers. Sci. Techn.*, 38(2), 296–302. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1163721>.
  50. Berezin, I.V., Martinek, K., & Yatsimirskii, A.K. (1973). Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 42(10), 787–802. (in Russ) <https://doi.org/10.1070/rc1973v042n10abeh002744>.
  51. Handbook of applied surface and colloid chemistry (2001) / ed. by K.Holmberg. – Weinheim, England: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, P. 1100
  52. Bunton, C.A. The dependence of micellar rate effect upon reaction mechanism. (2006). *Adv. Coll. Interface Sci.*, 123–126, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.008>.
  53. Sood A.K., Rupinderjit K., Banipal T.S. (2016). Influence of organic solvents, head-groups and temperature on the micellization behavior of some cationic surfactants. *Indian J. Chem. Section a*, 55(1), 34–42. <https://doi.org/10.1080/00319104.2016.1139711>.
  54. Wetting, S.D., Novak, P., & Verrall, R.E. (2002). Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution. *Langmuir*, 18, 5354–5359. <https://doi.org/10.1021/la011782s>.
  55. Sood A.K., Rupinderjit K., Banipal T.S. (2016). Influence of organic solvents, head-groups and temperature on the micellization behavior of some cationic surfactants. *Indian J. Chem. Section a*, 55(1), 34–42. <https://doi.org/10.1080/00319104.2016.1139711>.
  56. Li, Q., Wang, X., Zhuang, W., Yao, M., Pan, Y., & Chen, X. (2021). Spacer length effect on the aggregation behaviours of Gemini surfactants in EAN. *Colloid and Polymer Sci.*, 299, 685–692. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04795-1>.
  57. Guerrero-Hernández, L., Meléndez-Ortiz, H.I., Cortez-Mazatan, G.Y., Vaillant-Sánchez, S., & Peralta-Rodríguez, R.D. (2022) Gemini and Bicephalous Surfactants: A Review on Their Synthesis, Micelle Formation, and Uses. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, 1798, 1–25. <https://doi.org/10.3390/ijms23031798>.
  58. Pal, J., Datta, S., Aswal, V.K., & Bhattacharya, S. (2012). Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups. *J. Phys. Chem. B*, 116, 13239–13247. <https://doi.org/10.1021/jp304700t>.
  59. Javadian, S., & Kakemam, J. (2017) Intermicellar interaction in surfactant solutions; a review study. *J. Mol. Liq.*, 242, 115–128. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.06.117>.
  60. Bhattacharya, S., & Kumar, P.V. (2004) Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media. *J. Org. Chem.*, 69(2), 559–562. <https://doi.org/10.1021/jo034745>.
  61. Pang Qin-Hui, Zang Rong-Rong, Kang Ge-Li, Li Jian-Mei, Hu Wei, Meng Xiang-Guang, & Zeng Xian-Cheng. (2007) Hydrolysis of p-Nitrophenyl Picolinate Catalyzed by Gemini Surfactants with Different Hydrophobic Tail Groups. *J. Disper. Sci. Technol.*, 27, 671–675. <https://doi.org/10.1080/01932690600660541>.
  62. Yunes, S. F., Foroudian, H. J., Gillitt, N. D., & Bunton, C. A. (2005) Effect of micellization on acid dissociation and headgroup conformation of hexadecyl(2-hydroxy-ethyl)dimethylammoniumbromide. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 262(1–3), 260–268. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2005.05.011>.

63. Rosen, M.J., & Kunjappu, J.T. (2012) *Surfactants and Interfacial Phenomena* (4th Ed ) New Jersey: John Wiley & Sons, P. 600 . <https://doi.org/10.1002/9781118228920>.
64. Aguado, J., Escola, J.M., & Castro, M.C. (2010) Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol–gel mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized with cationic surfactants. *Microporous Mesoporous Mater.*, 128, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.08.002>.
65. Jiang Bing-ying, Zang Rong-rong, Xie Jia-qing, D. Juan, Meng Xiang-guang, & Zeng Xian-cheng (2007) Catalytic Hydrolyses of Carboxylic Acid Esters in the Presence of Gemini Surfactant. *J. Disper. Sci. Technol.*, 26 (1), 105–110. <http://dx.doi.org/10.1081/DIS-200042717>.