

## **СОМЦЕЛЯРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЄВИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН В ПРОЦЕСАХ ПЕРЕНЕСЕННЯ ФОСФОРІЛЬНИХ І СУЛЬФОНІЛЬНИХ ГРУП**

**Шумейко О.Є.<sup>1,2</sup>, Капітанов І.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ дослідження нуклеофільних реакцій, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, лабораторія хімії стабільних карбенів, м. Київ, Україна, e-mail: ashumeiko@ukr.net

<sup>3</sup>Центр передового досвіду в області зеленої хімії Європейського дослідницького простору, Відділення хімії та біотехнології, факультет наук, Талліннський технічний університет, Таллінн, Естонія

---

**Реакційна здатність соміцелярних систем на основі димерних функціоналізованих тетраалкіламонієвих поверхнево-активних речовин (ПАР) в процесах перенесення фосфорільних і сульфонільних груп нижче, ніж реакційна здатність систем на основі аналогічного імідазолієвого ПАР. Спостережувана відмінність в кінетиці перенесення ацильної групи, викликане димерними поверхнево-активними речовинами, які відрізняються за своєю природою катіонного центру, ймовірно, носить загальний характер і є результатом, як різної нуклеофільності їх оксиматних фрагментів, так і різними способами сольобілізації гідрофобних субстратів. Найбільш ймовірні причини останнього - відмінності у внутрішньо молекулярних кулонівських взаємодіях і упаковці молекул ПАР в соміцелах. Отримані кінетичні профілі виявилися типовими для розкладання ацилвмісних субстратів в присутності функціоналізованих міцел ПАР, а спостережувані константи швидкості псевдопершого порядку добре описуються у рамках моделі псевдофазного розподілу.**

---

**Ключові слова:** соміцелярні системи, поверхнево-активні речовини, димерні функціоналізовані тетраалкіламонієві сполуки, сольобілізація, ацилвмісні субстрати.

# CO-MICELLAR SYSTEMS BASED ON FUNCTIONALIZED TETRAALKYLAMMONIUM SURFACTANT IN THE TRANSFER OF PHOSPHORYL AND SULFONYL GROUPS

Shumeiko A.E.<sup>1,2</sup>, Kapitanov I.B.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of Nucleophilic Reactions Research, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Organic Chemistry of the NAS of Ukraine, Laboratory of Chemistry of Stable Carbenes, Kyiv, Ukraine, e-mail: [ashumeiko@ukr.net](mailto:ashumeiko@ukr.net)

<sup>3</sup>Center for Excellence in Green Chemistry, European Research Area. Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Science, Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia

---

The reactivity of somicellar systems based on dimeric functionalized tetraalkylammonium surfactants in the transfer of phosphoryl and sulfonyl groups is lower than the reactivity of systems based on a similar imidazolium surfactant. The observed difference in the kinetics of the transfer of the acyl group caused by dimeric surfactants, which differ in their nature of the cationic center, are likely to be of a general nature and are the result of both the different nucleophilicity of their oximate fragments and different methods of solubilization of hydrophobic substrates. The most probable reasons for the latter are differences in intramolecular Coulomb interactions and the packing of surfactant molecules in somicelles. The obtained kinetic profiles turned out to be typical for the decomposition of acyl-containing substrates in the presence of functionalized surfactant micelles, and the observed pseudo-first-order rate constants are well described within the framework of the pseudophase distributio model.

---

**Keywords:** somicellar systems, surfactants, dimeric functionalized tetraalkylammonium compounds, solubilization, acyl-containing substrates.

Поверхнево-активні речовини, функціоналізовані фрагментами оксиму, є одними з найбільш ефективних реагентів, які використовуються для розкладання ацилвмісних екотоксикантів [1-4]. Ці поверхнево-активні речовини поєднують в собі переваги високореакційних  $\alpha$ -нуклеофілів (оксимів) і міцелярних систем, що забезпечує успішне нуклеофільне

розщеплення і солюбілізацію важко розчинних у воді субстратів, а також додаткове прискорення процесу за рахунок міцелярного каталізу [4-8].

**Мета дослідження:** визначити особливості реакційної здатності димеризованих функціоналізованих поверхнево-активних речовин на основі тетралкіламонію і імідазолію, які виявляють істотні відмінності при розкладанні етил-4-нітрофенілетилфосфонату.

#### **Матеріали і методи дослідження.**

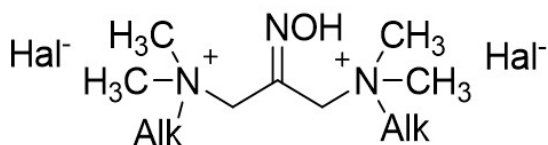
Матеріали - диети́л-4-нітрофені́лфосфат; бромід цетил (триметил) амоній; функціоналізовані димерні ПАР.

Методи дослідження – УФ-спектроскопія; ЯМР-спектроскопія  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; потенціометрія; елементний аналіз; загальні прийоми синтетичної та препаративної хімії.

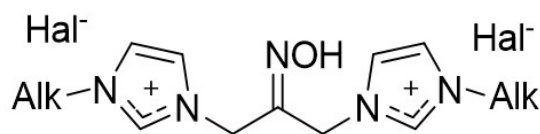
Методика кінетичних експериментів і методи синтезу сполук I-III і V описані в [4-7]. Диетил-4-нітрофені́лфосфат (IV,  $\geq 90\%$ , Aldrich), бромід цетил (триметил) амонію (VI,  $\geq 99,5\%$ , Aldrich) та неорганічні реагенти аналітичної або надчистої ступеня чистоти використовували без додаткового очищення. Розчини для кінетичних вимірювань готували на бідистильованій воді. Структуру і чистоту сполук підтверджували даними ЯМР і елементного аналізу. Спектри ЯМР записані на приладі Bruker Avance II 400 (400 МГц для  $^1\text{H}$ ). Спектрофотометричні дослідження і кінетичні вимірювання проводили на спектрофотометрі Thermo Electron Genesys 10 S UV-VIS. Кислотність контролювали за допомогою рН-метра Metrohm 744. Всі кінетичні експерименти проводилися при 25 °С.

#### **Результати дослідження.**

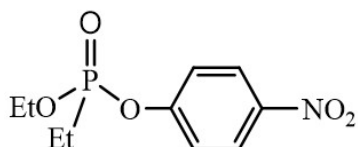
Структури синтезованих димерних ПАР і складних етерів фосфору та сірки (I-VI) ( $\text{Alk} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $\text{Hal}^- = \text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ):



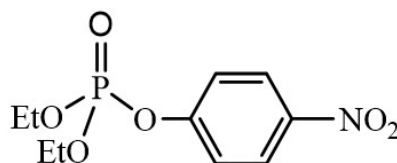
I



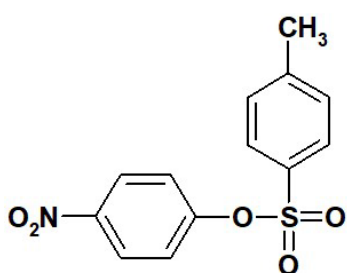
II



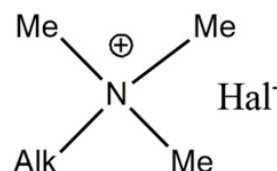
III



IV



V



VI

Вивчення реакційної здатності димеризованих функціоналізованих поверхнево-активних речовин I і II при розкладанні етил-4-нітрофенілетилфосфонату III показало більш низьку нуклеофільність I, незважаючи на його більш високу основність [5-7]. Точка для сполуки I на графіку Бренстеда (рис. 1) для функціоналізованих поверхнево-активних речовин в реакції перенесення фосфорильної групи, помітно зміщена в бік негативних значень, тоді як точка для поверхнево-активної речовини II знаходиться на відповідній кривій [7].

Завданням цієї роботи було з'ясувати, чи є спостережуване явище загальним або специфічним для етил 4-нітрофенілетилфосфонату. Для цього досліджували реакційну здатність тетраалкіламонієвого ПАР I в процесах перенесення фосфорильної і сульфонільної груп (субстрати IV і V відповідно) (рис.1). Складні етери IV і V характеризуються досить близькою реакційною здатністю, тоді як їх гідрофобність різниться приблизно на

порядок [4, 8]. Ця різниця має дозволити оцінити роль локалізації субстрату в міцелах. З огляду на важку розчинність ПАР I в воді, реакції зі складними естерами IV і V проводили в соміцелярній системі, утвореною I і цетил (триметил) амонійбромідом VI. Отримані кінетичні профілі були типовими для розкладання ацилвмісних субстратів у присутності функціоналізованих міцел ПАР (соміцел), а спостережувані константи швидкості псевдопершого порядку добре описуються в рамках моделі псевдофазного розподілу [4, 7-10]:

$$k_n = \frac{\varphi k^m K_S + k_{OH^-}^w - \alpha_{OH^-} K_{a\ app}}{1 + K_{S\ c} K_{a\ app} + \alpha_{H^+}} = \frac{\varphi \left(\frac{k_2^m}{V_m}\right) K_{S\ c} + k_{OH^-}^w - \alpha_{OH^-} K_{a\ app}}{K_{a\ app} + \alpha_{H^+}},$$

де  $\chi$  - молярна частка функціоналізованих поверхнево-активних речовин в соміцелі;  $k^m$  ( $s^{-1}$ ) - знижена нуклеофільна реактивність функціонального фрагменту в міцелярній псевдофазі;  $k_2^m$  и  $k_{OH^-}^w$  ( $л\ моль^{-1}\ с^{-1}$ ) - константи швидкості другого порядку, що характеризують нуклеофільність оксиматної групи в міцелах ПАР і гідроксид-іона в воді;  $K_S = (P_S - 1) \times V_m \approx P_S V_m$  ( $л / моль$ ) - константа зв'язування рівноважного субстрату;  $P_S = [S]_m / [S]_w$  - коефіцієнт поділу субстрату S між міцелярною псевдофазою (m) і водою (w);  $V_m$  ( $л / моль$ ) - парціальний молярний об'єм поверхнево-активної речовини; (M) - концентрація міцелізованої поверхнево-активної речовини;  $K_{a\ app}$  - уявна константа кислотної іонізації оксимної групи.

Параметри рівняння, отримано математичною обробкою кінетичних профілів, наведені в таблиці. Як і при розкладанні складного етеру III [7], поверхнево-активні речовини I і II показали істотно різну поведінку. По-перше, нуклеофільність I нижче, ніж у II в реакціях як з IV [ $k_2^m$  (II) /  $k_2^m$  (I)  $\approx 5$ ], так і з V [ $k_2^m$  (II) /  $k_2^m$  (I)  $\approx 2,5$ ]; аналогічне співвідношення знайдено для реакції зі складним естером III [ $k_2^m$  (II) /  $k_2^m$  (I)  $\approx 2$ ]. Точки для ПАР I на графіках Бренстеда для розкладання складних етерів IV і V (а також на відповідному графіку для складного етеру III) відхиляються в бік більш низьких значень  $\log k_2^m$  (рис. 1 і 2).

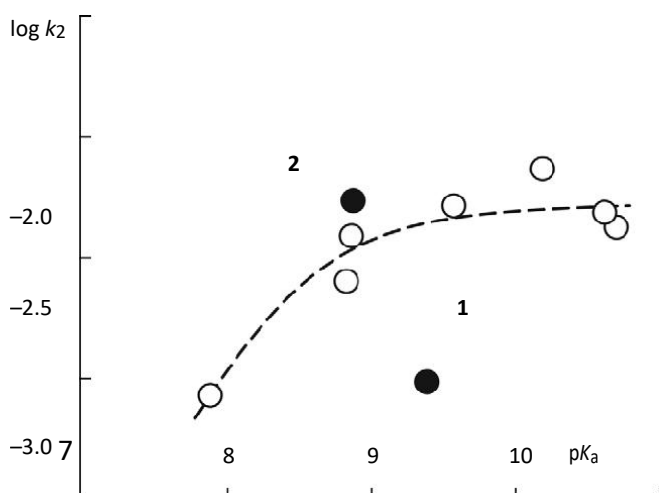


Рисунок 1. Графік Бренстеда для розкладання складного етеру IV функціоналізованими поверхнево-активними речовинами.

По-друге, константи зв'язування субстрату ( $K_S$ ) для соміцел, утворених ПАР I, нижче, ніж у систем на основі ПАР II, і різниця, яка спостерігається, практично не залежить від природи субстрату (табл. 1).

Таблиця 1. "Фізико-хімічні властивості і нуклеофільна реакційна здатність ПАР I і II при розкладанні складних етерів III-V; 0,01 М, боратний буфер, 25° С.

ПАР	$pK_a^b$	$\chi^c$	pH	$\alpha^d$	$k_2^m/V_m \text{ c}^{-1}$	$k_2^{m_e} \text{ л м}^{-1} \text{ c}^{-1}$	$K_s \text{ л/м}$	ККМ <sup>f</sup> М
Етил-4-нітрофеніл-етилфосфонат (III)								
I	9.44 ( $\chi = 1.0$ )	0.5	10.45	0.9	0.19	0.076	72	0.0004
I	9.49 ( $\chi = 0.125$ )	0.25	10.46	0.9	0.20	0.080	74	0.0003
I		0.125	10.46	0.9	0.19	0.076	93	0.0003
II	8.9 ( $\chi = 1.0$ )	1.0	10.00	0.9	0.40	0.20	155	0.00005
II	8.9 ( $\chi = 0.125$ )	0.125	10.51	0.9	0.43	0.17	160	0.0001

### Диетил-4-нітрофеніл-фосфат (IV)

I	9.4 ( $\chi = 1.0$ )	0.5	10.46	0.9	0.0073	0.0029	90	0.0004
I	9.5 ( $\chi=0.125$ )	0.25	10.40	0.9	0.0075	0.0030	90	0.0003
II	8.9 ( $\chi = 1.0$ )							
II	8.9 ( $\chi=0.125$ )	1.0	10.94	0.9	0.034	0.017	175	0.00007

### 4-Нітрофеніл-толуол-сульфонат (V)

I	9.4 ( $\chi = 1.0$ )	0.5	10.65	0.9	0.018	0.0072	820	0.0003
I	9.5 ( $\chi=0.125$ )	0.25	10.46	0.9	0.017	0.0068	520	0.0003
I		0/125	10.40		0.017	0.0068	570	0.0003
II	8.9 ( $\chi = 1.0$ )							
II	8.9 ( $\chi=0.125$ )	1.0	10.99	0.9	0.031	0.16	1700	0.00002

Примітка: *a* - похибка визначення  $k_2^m/Vm$  по кінетичним даними не перевищувала  $\pm 10\%$ ;  $K_S$  і  $K_{KM}$  визначалися з точністю  $\pm 15\%$ . Дані для ПАР II взяті з [5-7], а для етеру III - з [7].

*b* - визначено спектрофотометрично.

*c* - мольна частка функціоналізованих ПАР в со-міцелах зі сполукою VI.

*d* - фракція аніонної форми оксиматного фрагменту поверхнево-активної речовини.

*e* - при розрахунку  $k_2^m$  для  $\chi = 1,0$  парціальний молярний об'єм приймався рівним  $0,5 \text{ M}$  [4-7], а парціальний молярний об'єм соміцел ( $\chi = 0,125-0,5$ ) - ПАР VI,  $\sim 0,4 \text{ M}$  [10]. *f* - визначено на основі кінетичних даних.

Константа зв'язування для субстрата III не змінюється при переході від міцел II до соміцелярної системи II/VI, що пов'язано з аналогічними по ефективності сольобілізації чистих поверхнево-активних речовин II і VI ( $K_S$  для систем на основі II при  $\chi = 1.0$ , в таблиці і  $K_S$  для VI [11]).

У разі ПАР I значення  $K_S$  змінюються досить незвичайним чином: константи зв'язування субстрату при  $\chi = 0,5$  вдвічі нижче, ніж у ПАР II (табл.) і катіонного ПАР VI [11]. Падіння мольної частки функціоналізованих поверхнево-активних речовин I в соміцелах з VI повинно зменшувати ефект I, так що ефективність сольобілізації субстрату за допомогою соміцел I/VI повинна наближатися до ефективності сольобілізації міцелами VI [12]. Однак, цього не спостерігається, навіть, коли молярна частка I становить  $\chi = 0,125$ , константи зв'язування субстрату аномально низькі. Хоча значення

$K_S$  для субстратів III і IV змінюються незначно зі зменшенням  $\chi$ , константа зв'язування  $K_S$  для субстрату V зменшується паралельно з  $\chi$ .

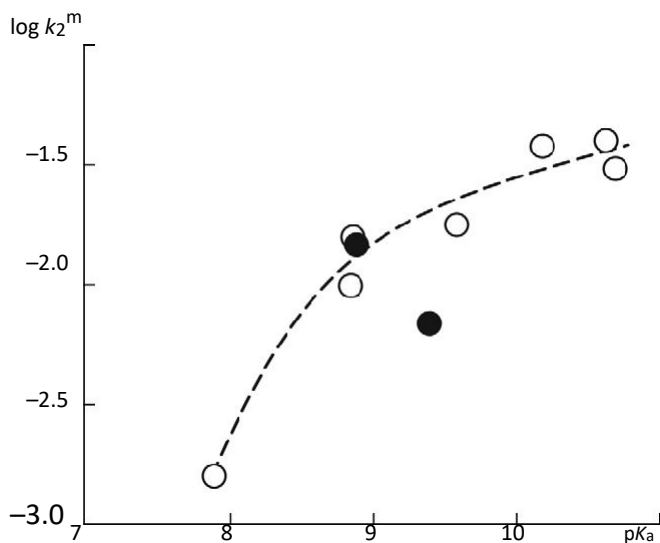


Рисунок 2. Графік Бренстеда для розкладання складного етеру V функціоналізованими ПАР, що містять оксимну групу; точки для ПАР I і II показані темними кружками; інші дані взяті з [4, 6, 8].

Відхилення нуклеофільності оксиматного фрагменту I в реакціях зі складними етерами IV і V (а також з III), може бути пов'язано зі зменшенням електронної щільності на нуклеофільному центрі через ефективні кулонівські взаємодії з одним катіонним центром молекули [7], що утруднено в ПАР II із -за плоского розташування імідазольних кілець і специфічної упаковки молекул ПАР в міцелах [13, 14].

Однак, різну поведінку констант зв'язування досить складно пояснити. Зниження  $K_S$  для соміцел I/VI в 2-5 разів, у порівнянні з аналогічними системами на основі ПАР II (табл.), незалежно від їх гідрофобних властивостей, передбачає зміну області локалізації обох менш гідрофобних етерів III і IV (ближче до поверхні міцели) і значно більш гідрофобний складний етер V (який локалізований ближче до ядра міцели).



Цей факт незвичайний, оскільки формування соміцел зазвичай включає зміну поверхневого шару, а не ядра міцели [10, 14, 15]. Тому соміцели I/VI можуть бути рекомендовані як цікавий об'єкт для структурних досліджень. Таким чином, виявлено, що відхилення в кінетичній поведінці соміцелярної системи I/VI в реакціях переносу ацильної групи носять загальний характер і пов'язані не тільки зі зміною нуклеофільності оксиматного фрагменту поверхнево-активної речовини I, але також з солюбілізацією гідрофобних субстратів.

### **Висновки.**

1. Виявлено, що відхилення в кінетичній поведінці соміцелярної системи I/VI в реакціях переносу ацильної групи, носять загальний характер і пов'язані не тільки зі зміною нуклеофільності оксиматного фрагменту поверхнево-активної речовини I, але також з солюбілізацією гідрофобних субстратів.

2. Показано, що реакційна здатність соміцелярних систем на основі димерного функціоналізованого тетраалкіламонієвого ПАР в процесах перенесення фосфорильної і сульфонильної груп нижче, ніж реакційна здатність систем на основі аналогічного імідазолієвого ПАР. Спостережувана відмінність в кінетиці перенесення ацильної групи, викликане димерними поверхнево активними речовинами.

### **Список літератури.**

1. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates / Singh N., Karpichev Ye., Tiwari A., Kuca K., Ghosh K. // *J. Mol. Liq.* -2015. -Vol. 208. -P. 237 - 252.
2. Physicochemical Properties and Supernucleophilicity of Oxime-Functionalized Surfactants: Hydrolytic Catalysts toward Dephosphorylation of Di- and Triphosphate Esters / Singh N., Karpichev

- Y., Gupta B., Satnami M., Marek J., Kuca K., Ghosh, K. // J. Phys. Chem. B. -2013. -Vol. 117, N 14. -P. 3806-3812.
3. Popov A. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants // Pure Appl. Chem. -2008. –Vol. 80, № 7. - P. 1381–1397.
  4. Реакционная способность мицеллярных систем на основе супернуклеофильных функциональных ПАВ в процессах переноса ацильной группы / Капитанов И., Белоусова И., Туровская М., Карпичев Е., Прокопьева Т., Попов А. // Журн. орг. хим. -2012, -Том. 48, № 4. -С. 651-666.
  5. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. Влияние длины гидрофобных алкильных заместителей на мицеллярные эффекты функционализированных мономерных и димерных имидазолиевых ПАВ / Капитанов И., Белоусова И., Шумейко А.Е., Кострикин М., Прокопьева Т., Роров А. // Журн. орг. хим. -2013. -Том 49, № 7. -С. 1308 - 1316.
  6. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы ii. влияние длины гидрофобных алкильных заместителей на мицеллярные эффекты функционализированных мономерных и димерных имидазолиевых ПАВ / Капитанов И., Белоусова И., Шумейко А., Кострикин М., Прокопьева Т., Попов А. // Журн. орг. хим. -2014 -Том 50, № 5. -С.706 - 715.
  7. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы, реакционная способность сомицеллярных систем на основе функционализированных тетраалкиламмониевых и имидазолиевых ПАВ / Прокопьева Т., Капитанов И., Белоусова И., Шумейко А., Кострикин М., Туровская М., Разумова Н., Попов А. // Журн. орг. хим. -2015. -Том 51, № 8. -С. 1105-1112.

8. Functional detergents containing an imidazole ring and typical fragments of alpha-nucleophiles underlying micellar systems for cleavage of esters of phosphorus acids / Simanenko Y., Karpichev E., Prokop'eva T., Latt A., Popov A., Savelova V., Belousova I. // Russ. J. Org. Chem. -2004. -Vol. 40, N 2. -P. 206-218.
9. Micellar effects on kinetics and equilibrium of synthesis and hydrolysis of benzylideneaniline - general kinetic conception of micellar catalysis / Martinek K., Yatsimirski A., Osipov A., Berezin I. Tetrahedron. -1973. - Vol. 29, N 7. -P. 963-969.
10. Bunton C. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism // Adv. Colloid Interface Sci. -2006. -Vol. 123. -P. 333-343.
11. New sources of "active" halogen bis(dialkylamide)hydrogen dibromobromates, efficient reagents for destruction of ecotoxicants / Prokop'eva T., Mikhailov .V., Turovskaya M., Karpichev E., Burakov N., Savelova V., Kapitanov I., Popov A. // Russ. J. Org. Chem. -2008. -Vol. 44, N 5. -P. 637-646.
12. Kapitanov, I. Nucleophilicity of micellar systems based on amphiphilic derivatives of 2-(oximinomethyl)imidazole in the decomposition of 4-nitrophenyl diethyl phosphate // Theor. Exp. Chem. -2011. -Vol. 47, N 5. - P. 317-323.
13. Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups / Pal A., Datta S., Aswal V., Bhattacharya S. // J. Phys. Chem. B. -2012. -Vol. 116, N 44. -P. 13239 – 13247.
14. Zana R., Xia, J. Gemini Surfactant: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. - New York: Marcel Dekker, 2004. – 540 p.
15. Holmberg, K. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. - Chichester: Wiley, 2002. – 430 p.