

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 547.288.4:541.124:541.123

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).346-356

ГРНТИ 31.21.18+31.15.27+31.15.28

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

ПРОЦЕССЫ «TURNOVER» В РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ В ОРГАНИЗОВАННЫХ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Белоусова И. А., Прокопьева Т. М., Разумова Н. Г., Гайдаш Т. С., Михайлов В. А.

*Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(Донецк, Россия)*

Аннотация Создание организованных микрогетерогенных систем, позволяющих быстро расщеплять ацилсодержащие субстраты (в том числе и фосфорорганические соединения), базируется на применении соединений, отличающихся высокой реакционной способностью. При этом важнейшее значение имеет способность реагентов (катализаторов) реализовать процесс «turnover». Кинетические закономерности деацилирования 4-нитрофенилацетата (PNPA) 1-метил-3-(2-гидроксиминоэтил)-имидазолий хлоридом (оксим), хлоралем и их смесью изучены в воде и в присутствии цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) при $\text{pH} = \text{const}$ и $[\text{СТАВ}] = 10^{-2}$, М. Зависимости наблюдаемых констант скорости от концентрации нуклеофила (катализатора) и детергента типичны для реакций, протекающих в водной среде или мицеллярной псевдофазе. При переносе деацилирования PNPA в мицеллы ПАВ увеличение скорости реакции достигает $\geq 10^3$ раз. Кинетические эксперименты при варьировании концентрации субстрата свидетельствуют о том, что: а) в системе хлораль–СТАВ вплоть до 10-кратного избытка PNPA величина $k_{\text{набл.}}$, с^{-1} остается постоянной, б) в системе оксим–СТАВ $k_{\text{набл.}}$ уменьшается при 10-кратном избытке эфира $\sim$ на 40% и в) в системе хлораль–оксим–СТАВ реализуются все преимущества «turnover», а хлораль обеспечивает быстрое разложение ацилированного оксима с появлением высокорекционноспособного оксимат-иона. Полученные результаты дают возможность наметить пути модификации таких организованных микрогетерогенных систем и, прежде всего, варьирование структуры ПАВ.

Ключевые слова: 4-нитрофенилацетат, хлораль, 1-метил-3-(2-гидроксиминоэтил)-имидазолий хлорид, бромид цетилтриметиламмония, «turnover»

Для цитирования: Белоусова И. А., Гайдаш Т. С., Михайлов В. А., Прокопьева Т. М., Разумова Н. Г. Процессы «turnover» в реакциях разложения ацилсодержащих субстратов в организованных микрогетерогенных системах // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 346-356. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).346-356

Research Article

TURNOVER IN ACYL SUBSTRATES DESTRUCTION IN ORGANIZED MICROHETEROGENEOUS SYSTEMS

Belousova I. A., Prokopyeva T. M., Razumova N. G., Gaidash T. S., Mikhailov V. A.

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russia)

Abstract Design of organized microheterogeneous systems for fast disrupting (disintegration) of acyl-containing substrates (including organophosphorus compounds) is based on the use of highly reactive compounds. Reagents (catalysts) ability to provide “turnover” is of great importance. Kinetic regularities for 4-nitrophenylacetate (PNPA) deacylation with 1-methyl-3-(2-hydroximinioethyl)-imidazolium chloride (oxime), chloral, and their mixtures were studied in water and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) solutions,

under pH = const and [CTAB] = 10^{-2} M. Rate constants dependences upon nucleophile (catalyst) and detergent concentration are typical for reactions in water and micellar pseudophase. Transferring of PNPA deacylation from water into surfactant micelles leads to three orders rate enhancement. Kinetic experiments at different substrate concentrations indicate that a) first order rate constant in the chloral-CTAB system does not change up to tenfold excess of PNPA; b) first order rate constant in the oxime-CTAB system decreases for approx. 40% at PNPA excess; c) all advantages of "turnover" are achievable in the system chloral-oxime-CTAB, where chloral provides first disintegration of acylated oxime with generation of highly reactive oximate-ion. Results obtained pave the way to modifying organized microheterogeneous systems, first of all, by surfactant structure changes.

Keywords: 4-nitrophenylacetate, chloral, 1-methyl-3-(2-hydroximinoethyl)imidazolium chloride, cetyltrimethylammonium bromide, turnover

For citation: Belousova I. A., Prokopyeva T. M., Razumova N. G., Gaidash T. S., Mikhailov V. A. Turnover in acyl substrates destruction in organized microheterogeneous systems // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 346-356. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).346-356

Введение

Производные гидроксилamina – оксимы, амидоксимы, гидроксамовые кислоты, – типичные анионные кислородсодержащие α -нуклеофилы, аномально быстро реагирующие с эфирами фосфорных, сульфоновых, карбоновых кислот [1-3]. Особое место в ряду этих соединений принадлежит производным оксимов. Легкость структурной модификации, возможность получения оксимов с константами кислотной ионизации $\sim 7,0$ – $9,0$, высокая реакционная способность позволяют осуществлять разложение модельных аналогов экотоксикантов в «мягких» условиях (температура, хорошая растворимость в воде, кислотность среды близкая к нейтральной и др.). Неслучайно именно на основе оксимов были предложены эффективные антидоты – реактиваторы холинэстеразы [4-7]. Поиск таких соединений интенсивно продолжается и в наше время [7-11]. Один из возможных путей конструирования систем для разложения экотоксикантов – создание поликомпонентных композиций, обеспечивающих высокие скорости нуклеофильных реакций, эффективную сольбилизацию реагентов и каталитическое «turnover» поведение (catalytic turnover behavior – каталитическое обновление) реагентов в присутствии избытка субстрата – нуклеофильный катализ [11, 12].

Экспериментальная часть

Субстрат (PNPA) синтезирован и очищен согласно [3]. Оксим I получен по методике, предложенной в [6]. Использовался товарный препарат хлораля II. Ионная сила растворов составляла $\mu = 0,044$ M (KCl). Неорганические реактивы квалификации «ч. д. а.» («чистый для анализа») и «ос. ч.» («особо чистый») использовали без дополнительной очистки. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

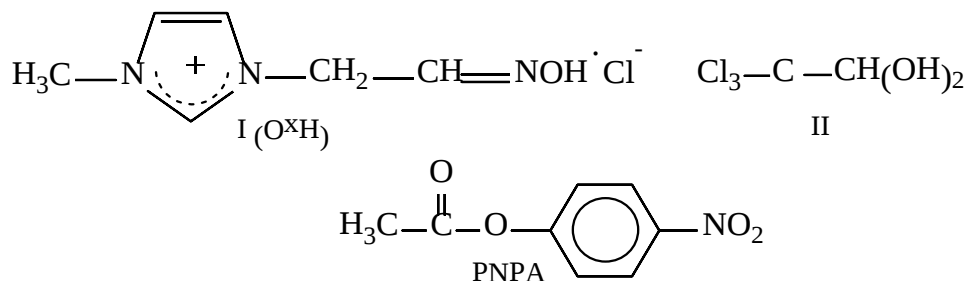
Все растворы готовили непосредственно перед проведением кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали при 25 °C путем добавления малых количеств концентрированного КОН. Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744. Контроль за проведением реакции осуществляли спектро-

фотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25 °С, $\lambda = 400\text{--}460$ нм), спектрофотометр Helios Gamma. Константы скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$) определялись из изменения поглощения во времени: $\ln(D_{\infty} - D_t) = \ln(D_{\infty} - D_0) - k_{\text{набл.}} \cdot t$, где D_0 , D_t и D_{∞} – оптические плотности в начальный, текущий момент времени и по завершению реакции, соответственно.

Экспериментальные данные в рамках соответствующих кинетических моделей обрабатывали по методу наименьших квадратов, их точность охарактеризована средним квадратичным отклонением.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе рассмотрено кинетическое поведение оксима (I), хлораля (II) и их смеси в реакции деацилирования 4-нитрофенилового эфира уксусной кислоты (PNPA) в воде и растворах СТАВ.



Гидролиз PNPA в организованных микрогетерогенных системах (ОМС) на основе СТАВ. Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка от концентрации СТАВ (рН = 9,0) является типичной для реакций нуклеофильного замещения: после критической концентрации мицеллообразования (ККМ, $9,3 \cdot 10^{-5}$ М) величина $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$ увеличивается, достигает максимума при $c_0 \sim 10^{-2}$ М, а затем уменьшается (рисунок 1) [10, 13-15].

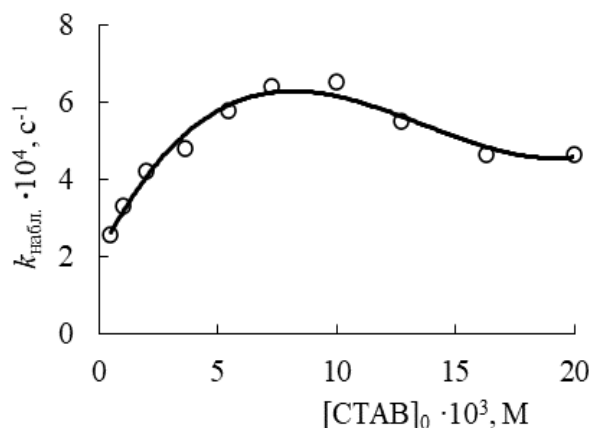
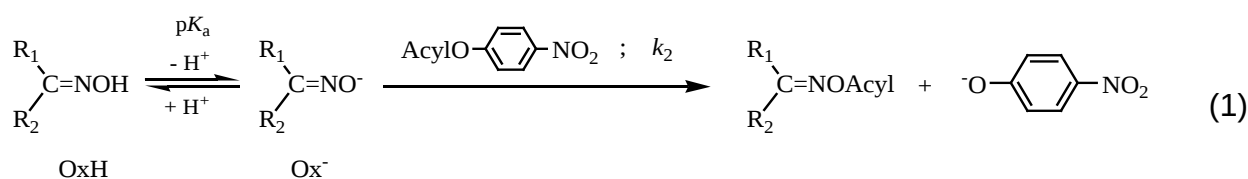


Рисунок 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$ от концентрации СТАВ; [трис] = 0,05 М; $\mu = 0,044$ М; рН = 9,0; вода; 25 °С

Такой колоколообразный профиль отвечает увеличению $k_{\text{набл.}}$ по мере роста связывания реагентов (HO^- -иона и субстрата), достижения $k_{\text{набл.}}$ (макс.) при оптимальном связывании участников процесса и, прежде всего, субстрата. И, наконец, уменьшение скорости является следствием дальнейшего мицеллообразования и разбавления по субстрату. Каталитический эффект СТАВ не превышает 2-х раз, если сопоставить $k_{\text{набл.}}$ (макс.) = $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k_{\text{набл.}}$ (буфер) = $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в отсутствии ПАВ.

Разложение PNPA оксимом, хлоралем в воде и ОМС на основе СТАВ. Взаимодействие оксимонов с эфирами включает нуклеофильную атаку электронодефицитного центра субстрата анионной формой реагента I (Ox^-) и приводит к образованию соответствующего О-ацильного производного, схема 1.



Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл.}}$, с^{-1}) от аналитической концентрации нуклеофила $[\text{OxH}]_0$, М типична для процессов, в которых в качестве реакционноспособной формы выступает основной компонент буфера (Ox^-). Скорость реакции увеличивается как с ростом pH, так и концентрации нуклеофила (рисунок 2 а, б) и описывается уравнением (2).

$$k_{\text{набл.}} = k_{2,\text{HO}^-} a_{\text{HO}^-} + k_{2,\text{Ox}^-}^{\text{B}} \cdot [\text{OxH}]_0 \cdot K_a / (K_a + a_{\text{H}^+}), \quad (2)$$

где $k_{\text{набл.}}$ – наблюдаемая константа скорости реакции, с^{-1} ;

$k_{2,\text{HO}^-} a_{\text{HO}^-}$ – вклад щелочного гидролиза, с^{-1} ;

$k_{2,\text{Ox}^-}^{\text{B}}$ – константа скорости второго порядка, характеризующая нуклеофильность соответствующего оксимат-иона, $\text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$;

$[\text{OxH}]_0$ – аналитическая концентрация оксима, М;

K_a – константа кислотной ионизации оксима;

a_{H^+} – активность ионов водорода.

Величина $\text{p}K_a$ оксима I определена кинетическим методом (рисунок 3) и составляет $10,04 \pm 0,02$. Значения $k_{2,\text{Ox}^-}^{\text{B}}$ для взаимодействия оксимат-иона I с PNPA в буферной смеси (рисунок 2а) и в присутствии СТАВ (рисунок 2б) оценены из линейных зависимостей и представлены в таблице 1. Следует подчеркнуть, что нуклеофильность оксимат-иона I согласуется с соответствующими данными зависимости Бренстеда для взаимодействия оксимат-ионов с PNPA.

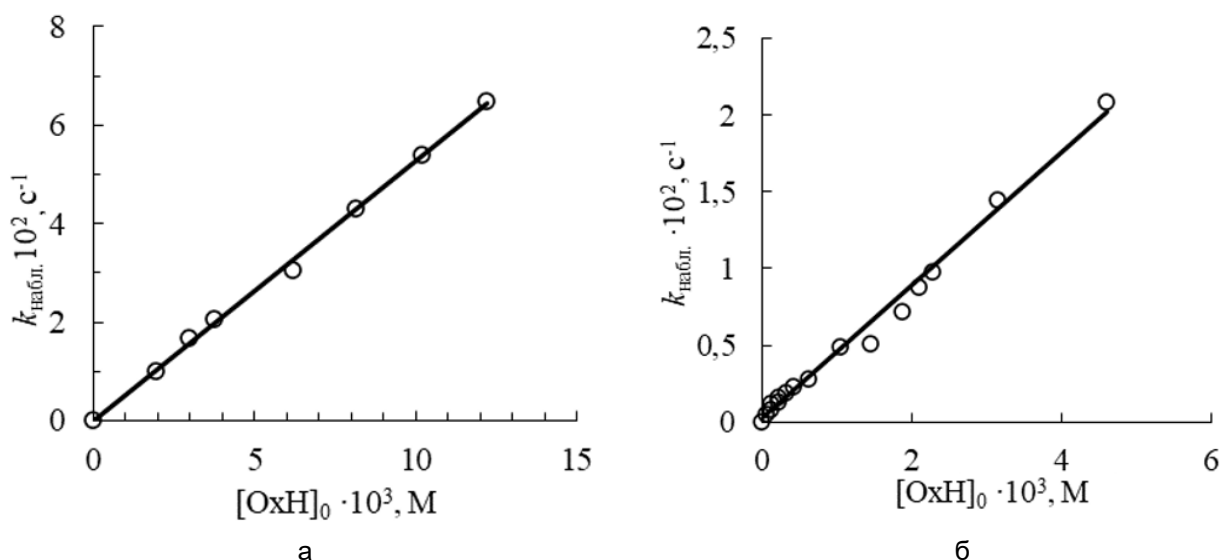


Рисунок 2. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$ от $[I]$ для реакции I с PNPA; $[\text{трис}] = 0,05 \text{ М}$; $\mu = 0,044 \text{ М}$; $\text{pH} = 9,0$; 25°C : а) вода, б) $[\text{СТАВ}]_0 = 10^{-2} \text{ М}$

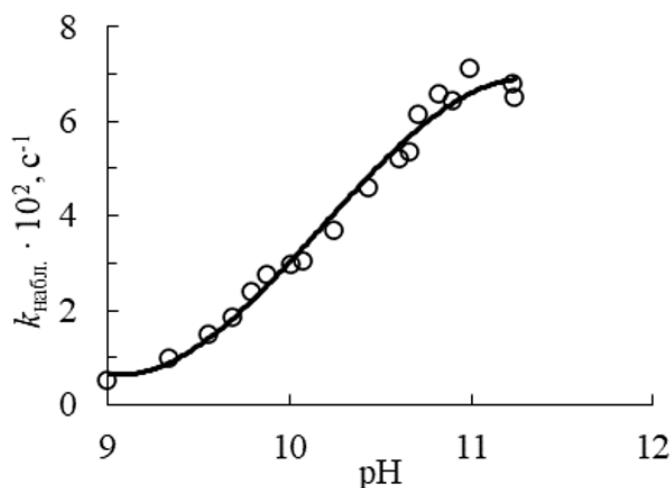


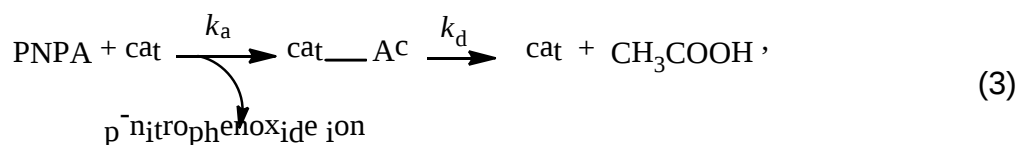
Рисунок 3. Определение pK_a кинетическим методом (pH-профиль расщепления PNPA оксимом I в присутствии СТАВ); $[\text{OxH}]_0 = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{СТАВ}]_0 = 10^{-2} \text{ М}$; $[\text{трис}] = 0,05 \text{ М}$; $\mu = 0,044 \text{ М}$; вода; 25°C

Таблица 1. Константы скорости второго порядка $k_2^{\text{н}}, \text{М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ и отношение $k_2^{\text{н}}/k_{\text{СТАВ}}$ для реакции гидролиза PNPA, катализируемого оксимом и хлоралем; $[\text{СТАВ}]_0 = 10^{-2} \text{ М}$; $[\text{трис}] = 0,05 \text{ М}$; $\mu = 0,044$; $\text{pH} = 9,0$; 25°C

$k_{\text{СТАВ}}, \text{М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_2^{\text{н}}, \text{М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_2^{\text{н}}/k_{\text{СТАВ}}$
ОxH (I)		
-	89	-
0,0385	51	1320
Хлораль (II)		
-	1,84	-
0,0385	39	1010

Ацилированный оксим может претерпевать ряд перегруппировок, превращаясь в продукты реакции. Однако, не исключен и другой путь – гидролиз АсуЮх с выделением свободного оксимат-аниона и его дальнейшего участия в разложении PNPA, т. е. оксим выступает как нуклеофильный катализатор.

Хлораль II в процессе расщепления PNPA ведет себя как типичный нуклеофильный катализатор. ЯМР исследованиями показано, что хлораль полностью гидратирован (отсутствие ^1H ЯМР (D_2O) сигнала альдегидного протона и ^{13}C ЯМР (D_2O) сигнала для карбонила) [12]. Значение pK_a для хлоралья составляет 10,0 [12]. В исследуемых слабощелочных условиях ($\text{pH} = 9,0$) образование нуклеофильного оксианиона может быть предпочтительнее в случае альдегидгидратов, что будет и увеличивать скорость О-ацилирования. Катализ гидролиза эфиров, в том числе, и PNPA описывается схемой 3.



где cat – катализатор, PNPA – субстрат;

cat – Ac – ацилированный интермедиат;

k_a и k_d – константы скорости ацилирования и деацилирования.

Гидролиз PNPA проведен при варьировании концентрации катализатора II и $[\text{CTAB}]_0 = \text{const}$, при этом $[\text{CTAB}] \geq [\text{cat}] > [\text{PNPA}]$. На рисунках 4а, б представлены зависимости $k_{\text{набл.}}$ от концентрации II в воде и мицеллах СТАВ, а в таблице 1 приведены соответствующие константы скорости.

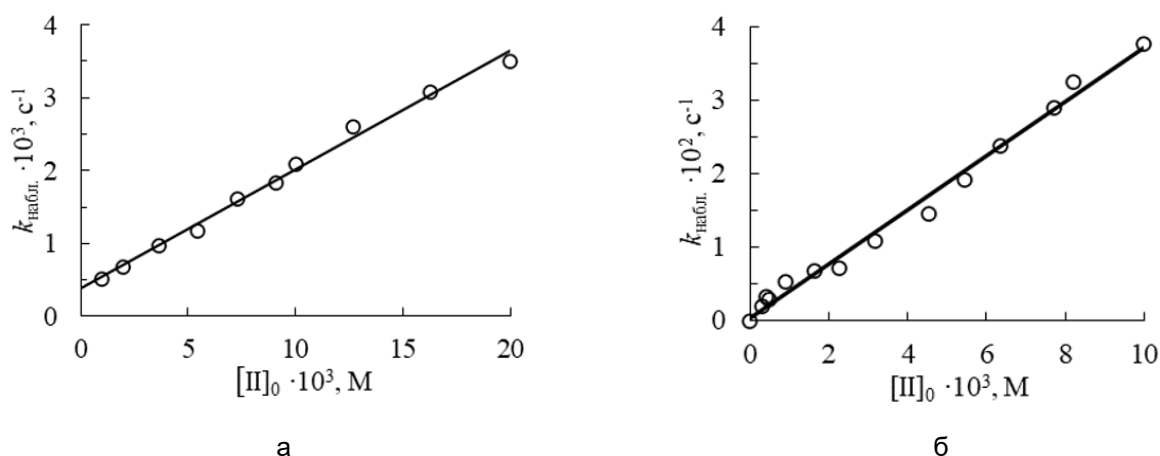


Рисунок 4. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл.}}$, s^{-1} от $[\text{II}]_0$, М для реакции II с PNPA; $[\text{трис}] = 0,05 \text{ M}$; $\mu = 0,044 \text{ M}$; $\text{pH} = 9,0$; 25°C : а) вода, б) $[\text{CTAB}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$

Оксим I и хлораль II характеризуются близкими значениями pK_a , однако, по реакционной способности оксимат-ион $\sim$ на два порядка превосходит II (таблица 1). Несмотря на то, что оба соединения – анионные кислородсодержащие реагенты, первый (I) – α -нуклеофил, второй – «нормальный» анионный нуклеофил (или нуклеофильный катализатор). При переносе процесса ацилирования (деацилирования) в мицеллы СТАВ скорости разложения PNPA близки, как и соответствующие мицеллярные эффекты (таблица 1). Скорее всего, однотипное влияние СТАВ обусловлено незначительными отличиями в концентрировании оксима (I) и хлорала (II) в мицеллярной псевдофазе.

Кинетические исследования с избытком субстрата (turnover эксперимент)

Кинетические закономерности поведения хлорала, оксима и смеси двух катализаторов изучены в присутствии избытка субстрата в воде и растворах СТАВ для установления возможности реализации «turnover» [$STAB > [PNPA] > [катализатор]$]. Эксперименты выполнялись при температуре 25 °С, $pH = 9,0$ и $[STAB] = 10^{-2}$ М, соотношения концентраций катализаторов и концентрации PNPA составляли 10 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5 и 1 : 10 (таблица 2). Для обоих катализаторов: 1) общее количество PNPA в каждом опыте гидролизировано; 2) исследования проводились в условиях псевдопервого порядка, таким образом, концентрация катализаторов оставалась постоянной в течение реакции. В таблице 2 представлены данные кинетики расщепления PNPA оксимом и хлоралем в присутствии СТАВ. Для хлорала, независимо от соотношения субстрат: катализатор, полученные величины $k_{набл.}$ практически одинаковы, следовательно, процесс деацилирования протекает быстро.

Таблица 2. Расщепление избытка PNPA оксимом и хлоралем; $[STAB] = 10^{-2}$ М; $[трис] = 0,05$ М, $\mu = 0,044$ М, $pH = 9$; 25 °С

$[Ox^-] = 7,25 \cdot 10^{-5}$ М			$[II] = 7,28 \cdot 10^{-5}$ М		
$[PNPA] / [Ox^-]$	$[PNPA] \cdot 10^4$, М	$k_{набл.} \cdot 10^3$, с ⁻¹	$[PNPA] / [II]$	$[PNPA] \cdot 10^4$, М	$k_{набл.} \cdot 10^4$, с ⁻¹
1 : 10	0,0721	6,20	1 : 10	0,0721	6,35
1 : 1	0,721	5,62	1 : 1	0,721	6,28
2 : 1	1,44	4,75	2 : 1	1,44	6,38
5 : 1	3,61	4,05	5 : 1	3,61	6,50
10 : 1	7,21	3,80	10 : 1	7,21	6,80

Для оксима значения $k_{набл.}$ при увеличении концентрации PNPA от 1 : 10 к 10 : 1 уменьшаются на 40 % (таблица 2). Общая активность восстанавливается при добавлении 1 эквивалента хлорала к 1 эквиваленту оксима. Например, отношение $k_{набл.}$ увеличилось от 60 % для соотношения $[PNPA] : [Ox^-] : [II]$ при 10 : 0 : 1 до 100 % при 10 : 1 : 1 (таблица 3).

Таблица 3. Расщепление избытка PNPA смесью оксима и хлораля;
[СТАВ]₀ = 10⁻² М; μ = 0,044 М; [трис] = 0,05 М; pH = 9,0; 25 °С

[PNPA] : [II] : [Ox ⁻]	[PNPA] · 10 ⁴ , М	k _{набл.} · 10 ³ , с ⁻¹
1:10:10	0,0721	6,25
1:10:1	0,721	6,20
1:100:10	0,0721	6,22
1:1:1	0,721	6,11
10:1:1	7,21	6,18

Следовательно, при избытке катализатора добавление хлораля к оксиму несущественно увеличивает каталитический эффект оксима самого по себе. Таким образом, можно предположить, что хлораль значительно увеличивает скорость деацилирования ацетилоксима, приводя к реакции «turnover».

Заключение

Следует отметить, что исследованные смеси катализаторов в растворах СТАВ позволяют превратить субстрат в продукты реакции при десятикратном избытке PNPA. Одним из возможных путей модификации таких ОМС – применение в качестве ПАВ детергентов, функционализированных оксильной группой, которые обеспечивают высокие скорости деацилирования субстратов, а также выступают эффективными мицеллообразователями.

Список литературы

1. Kandpal N., Dewangan H. K., Nagwanshi R., Ghosh K. K., Satnami V. Micellar-accelerated hydrolysis of organophosphate and thiophosphates by pyridine oximate // International Journal of Chemical Kinetical. 2018. 50(11). 827-835. DOI: 10.1002/kin.21217
2. Yang Y-S., Baker J. A., Ward J. R. Decontamination of Chemical Warfare Agents // Chemical Reviews. 1992. 92(8). 1729-1743. DOI: 10.1021/cr00016a003
3. Симаненко Ю. С., Попов А. Ф., Прокопьева Т. М., Карпичев Е. А., Савелова В. А., Супрун И. П., Бантон К. А. Неорганические анионные кислородсодержащие α-нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксиламин – «лидер» в ряду α-нуклеофилов // Журнал органической химии. 2002. 38(9). 1341-1353.
4. Kandpal N., Dewangan H. K., Nagwanshi R., Ghosh K. K., Satnami M. Influence of pyridine oximate and quaternized pyridinium oximate ions on the hydrolysis of phosphate esters in cationic microemulsion // Journal of Dispersion Science and Technology. 2018. 40(4). 1-8. DOI: 10.1080/01932691.2018.1476151
5. Прокопьева Т. М., Белоусова И. А., Туровская М. К., Разумова Н. Г., Панченко Б. В., Михайлов В. А. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. Ч. IV: Мицеллярные эффекты функционализированных ПАВ с варьируемой природой головной группы и гидрофобностью в реакциях переноса фосфонильной группы // Журнал органической химии. 2018. 54(11). 1621-1628.
6. Попов А. Ф., Симоненко Ю. С., Прокопьева Т. М. Мицеллярные эффекты функциональных детергентов – галогенидов 1-цетил-3-(2-гидроксиминопропил)ими-

дазолия в реакциях 4-нитрофенилтолуол-сульфоната и 4-нитрофенилдиэтилфосфоната // Теоретическая и экспериментальная химия. 2001. 37(6). 340-346.

7. Белоусова И. А., Капитанов И. В., Шумейко А. Е., Михайлов В. А., Разумова Н. Г., Прокопьева Т. М., Попов А. Ф. Реакционная способность функциональных детергентов, в головную группу которых входят пиридиниевое ядро и фрагмент α -нуклеофила // Теоретическая и экспериментальная химия. 2008. 44(5). 284-291.

8. Kapitanov I. V., Belousova I. A., Shumeiko A. E., Kostrikin M. L., Prokop'eva T. M., Popov A. F. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids. II: Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants // Russian Journal of Organic Chemistry. 2014. 50(5). 694-704. DOI: 10.1134/S1070428014050133

9. Belousova I. A., Kapitanov I. V., Shumeiko A. E., Anikeev A. V., Turovskaya M. K., Zubareva T. M., Panchenko B. V., Prokop'eva T. M., Popov A. F. Role of the hydrophobic properties of functional detergents on micellar effects in the dissociation of environmental toxicants // Theoretical and Experimental Chemistry. 2010. 46(4). 225-232. DOI: 10.1007/s11237-010-9144-z

10. Прокопьева Т., Миргородская А., Белоусова И., Зубарева Т., Туровская М., Панченко Б., Разумова Н., Гайдаш Т., Михайлов В. Современные подходы к разработке эффективных организованных микрогетерогенных систем на основе детергентов для разложения фосфорорганических соединений. Обзор // Химическая безопасность. 2021. 5(2). 8-48. DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20001

11. Bhattacharya S., Kumar R. V. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media // The Journal Organic Chemistry. 2004. 69(2). 559-562. DOI: 10.1021/jo034745+

12. Sirieix J., Viguerie N., Riviere M., Lattes A. Amphiphilic urocanic acid derivatives as catalysts of ester hydrolysis // New Journal of Chemistry. 1999. 23(1). 103-109.

13. Белоусова И. А., Зубарева Т. М., Гайдаш Т. С., Разумова Н. Г., Туровская М. К., Панченко Б. В., Прокопьева Т. М., Михайлов В. А. Реакционная способность неорганических α -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 // Журнал органической химии. 2021. 57(3). 352-362. DOI: 10.31857/S0514749221030034

14. Симаненко Ю. С., Попов А. Ф., Прокопьева Т. М., Карпичев Е. А., Белоусова И. А., Савелова В. А. Мицеллярные эффекты катионных детергентов в реакциях расщепления субстратов-экотоксикантов гидроксид-ионом // Теоретическая и экспериментальная химия. 2002. 38(4). 238-244.

15. Капитанов И. В., Прокопьева Т. М., Садовский Ю. С., Соломойченко Т. Н. Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид-ионы // Украинский химический журнал. 2014. 80(1-2). 30-37.

References

1. Kandpal N., Dewangan H. K., Nagwanshi R., Ghosh K. K., Satnami V. Micellar-accelerated hydrolysis of organophosphate and thiophosphates by pyridine oximate // International Journal of Chemical Kinetics. 2018. 50(11). 827-835. DOI: 10.1002/kin.21217

2. Yang Y-S., Baker J. A., Ward J. R. Decontamination of Chemical Warfare Agents // *Chemical Reviews*. 1992. 92(8). 1729-1743. DOI: 10.1021/cr00016a003
3. Simanenko Yu. S., Popov A. F., Prokopyeva T. M., Karpichev E. A., Savelova V. A., Suprun I. P., Banton K. A. Neorganicheskiye anionnyye kislorodsoderzhashchiye α -nukleofily – effektivnyye aktseptory atsil'noy gruppy. Gidroksilamin – «lider» v ryadu α -nukleofilov [Inorganic anionic oxygen-containing α -nucleophiles – effective acyl group acceptors. Hydroxylamine is the "leader" in the series of α -nucleophiles] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2002. 38(9). 1341-1353.
4. Kandpal N., Dewangan H. K., Nagwanshi R., Ghosh K. K., Satnami M. Influence of pyridine oximate and quaternized pyridinium oximate ions on the hydrolysis of phosphate esters in cationic microemulsion // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2018. 40(4). 1-8. DOI: 10.1080/01932691.2018.1476151
5. Prokopyeva T. M., Belousova I. A., Turovskaya M. K., Razumova N. G., Panchenko B. V., Mikhailov V. A. Supernukleofil'nyye sistemy na osnove funktsionalizirovannykh PAV v protsessakh rasshchepleniya 4-nitrofenilovykh efirov kislot fosfora i sery. Ch. IV: Mitsellyarnyye efekty funktsionalizirovannykh PAV s var'iruyemoy prirodoy golovnoy gruppy i gidrofobnost'yu v reaktsiyakh perenosa fosfonil'noy gruppy [Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the processes of cleavage of 4-nitrophenyl ethers phosphorus and sulfur acids. Part IV: Micellar effects of functionalized surfactants with variable head group nature and hydrophobicity in phosphonyl group transfer reactions] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2018. 54(11). 1621-1628.
6. Popov A. F., Simonenko Yu. S., Prokopyeva T. M. Mitsellyarnyye efekty funktsional'nykh detergentov – galogenidov 1-tsetil-3-(2-gidroksiminopropil)imidazoliya v reaktsiyakh 4-nitrofeniltoluol-sul'fonata i 4-nitrofenildietilfosfonata [Micellar effects of functional detergents – 1-cetyl-3-(2-hydroxyiminopropyl)imidazolium halides in the reactions of 4-nitrophenyltoluenesulfonate and 4-nitrophenyldiethylphosphonate] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2001. 37(6). 340-346.
7. Belousova I. A., Kapitanov I. V., Shumeiko A. E., Mikhailov V. A., Razumova N. G., Prokopyeva T. M., Popov A. F. Reaktsionnaya sposobnost' funktsional'nykh detergentov, v golovnuyu gruppu kotorykh vkhodyat piridiniyevoye yadro i fragment α -nukleofil [Reactivity of functional detergents, in the head a group of which includes a pyridinium nucleus and a fragment of α -nucleophile] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2008. 44(5). 284-291.
8. Kapitanov I. V., Belousova I. A., Shumeiko A. E., Kostrikin M. L., Prokop'eva T. M., Popov A. F. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids. II: Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2014. 50(5). 694-704. DOI: 10.1134/S1070428014050133
9. Belousova I. A., Kapitanov I. V., Shumeiko A. E., Anikeev A. V., Turovskaya M. K., Zubareva T. M., Panchenko B. V., Prokop'eva T. M., Popov A. F. Role of the hydrophobic properties of functional detergents on micellar effects in the dissociation of environmental toxicants // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2010. 46(4). 225-232. DOI: 10.1007/s11237-010-9144-z
10. Prokopyeva 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. Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review // *Chemical safety science: electronic journal*. 2021. 5(2). 8-48.

DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20001

Available

at:

<http://www.chemsafety.ru/index.php/chemsafety/issue/view/15/13> (Accessed: 23.04.2023).

11. Bhattacharya S., Kumar R. V. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media // *The Journal Organic Chemistry*. 2004. 69(2). 559–562. DOI: 10.1021/jo034745+

12. Sirieix J., Viguerie N., Riviere M., Lattes A. Amphiphilic urocanic acid derivatives as catalysts of ester hydrolysis // *New Journal of Chemistry*. 1999. 23(1). 103-109.

13. Belousova I. A., Zubareva T. M., Gaidash T. S., Razumova N. G., Turovskaya M. K., Panchenko B. V., Prokopyeva T. M., Mikhailov V. A. Reaktsionnaya sposobnost' neorganicheskikh α -nukleofilov v protsesakh perenosa atsil'noy gruppy v vode i mitsellakh. PAV: III. Sistemy na osnove kationnykh dimernykh imidazoliyevykh PAV v reaktsiyakh shchelochного gidroliza 4-nitrofenil-diethylfosfonata [Reaktsionnaya ability of inorganic α -nucleophiles in the processes of acyl group transfer in water and micelles. Surfactant: III. Systems based on cationic dimeric imidazolium surfactants in alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl-diethylphosphonate] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2021. 57(3). 352-362. DOI: 10.31857/S0514749221030034

14. Simanenko Yu. S., Popov A. F., Prokopyeva T. M., Karpichev E. A., Belousova I. A., Savelova V. A. Mitsellyarnyye efekty kationnykh detergentov v reaktsiyakh rasshchepleniya substratov-ekotoksikantov gidroksid-ionom [Micellar effects of cationic detergents in reactions of hydroxide ion cleavage of ecotoxic substrates] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2002. 38(4). 238-244.

15. Kapitanov I. V., Prokopyeva T. M., Sadovsky Yu. S., Solomoychenko T. N. Mitsellyarnyye efekty dimernykh imidazoliyevykh PAV v protsesakh perenosa atsil'nykh grupp na gidroksid- i gidroperoksid-ion [Micellar effects of dimeric imidazolium surfactants in the transfer of acyl groups to hydroxide and hydroperoxide ions] // *Ukrainian Chemical Journal*. 2014. 80(1-2). 30-37.

Информация об авторах

Белюсова Ирина Алексеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0003-1534-5506

Прокопьева Татьяна Мефодиевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0003-0867-7449, hrustat@mail.ru

Михайлов Василий Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0002-4184-1805. E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Гайдаш Татьяна Степановна – младший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0002-6430-2433

Разумова Нина Григорьевна – младший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0002-5063-1383, ninarazumova45@gmail.com