

УДК 541.11

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИПИПЕРИДИНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССАХ ГИДРОЛИЗА *n*-НИТРОФЕНИЛФОСФОНАТА

© 2020 г. А. Б. Миргородская<sup>а</sup>, \*, Ф. Г. Валева<sup>а</sup>, Р. А. Кушназарова<sup>а</sup>,  
С. С. Лукашенко<sup>а</sup>, Л. Я. Захарова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,  
ул. Акад. Арбузова, 8, Казань, Татарстан, 420088 Россия

\*e-mail: mirgoralla@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 15.04.2020 г.

Принята к публикации 21.04.2020 г.

Исследовано агрегационное поведение, солубилизационное действие и каталитическая активность гексадецилпиперидиниевых ПАВ (в том числе функционализированных гидроксильными заместителями). Спектрофотометрическим методом изучена кинетика гидролитического расщепления необратимого ингибитора холинэстеразы этил(*n*-нитрофенил)этилфосфоната (армина) в мицеллярных растворах исследованных ПАВ. Показано, что мицеллярный каталитический эффект возрастает в ряду метил(гексадецил)пиперидинийбромид < метил(гексадецил)-3-гидроксипиперидинийбромид < 2-гидроксиэтил(гексадецил)пиперидинийбромид < 2-гидроксиэтил(гексадецил)-4-гидроксипиперидинийбромид) и наблюдаемое ускорение может достигать почти двух порядков.

**Ключевые слова:** катионные ПАВ, мицеллярный катализ, кинетика, гидролиз, армин, структура–свойство

**DOI:** 10.31857/S0453881120060106

Катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят широкое применение в современных технологиях в качестве моющих и смазочных жидкостей, ингибиторов коррозии, солубилизаторов, переносчиков лекарственных и диагностических средств, антимикробных агентов [1–4]. Они играют важную роль в качестве мицеллярных катализаторов, влияющих на скорость и механизм практически важных химических превращений [5–8]. В частности, они значительно ускоряют процессы нуклеофильного замещения, что особенно ярко проявляется в случае ион-молекулярных реакций. Хорошо изучены в мицеллярных средах процессы с участием таких заряженных нуклеофилов, как галогенид, алкоксид, гидроксамат, иодозобензоат и др. анионы [9–11]. Особого рассмотрения заслуживают гидролитические процессы, протекающие в щелочных средах в присутствии катионных ПАВ [8, 12–16]. Концентрирова-

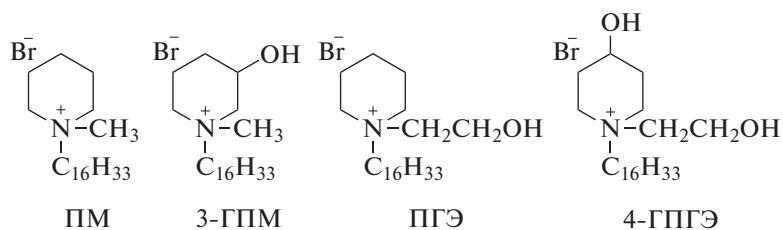
ние гидроксид-ионов у положительно заряженной мицеллярной поверхности увеличивает вероятность контакта между гидрофильным нуклеофилом и органическим субстратом, солубилизованным в мицелле, что приводит к ускорению процесса. При этом в мицеллярных системах зачастую реализуется многоцентровый механизм связывания, включающий одновременное подключение электростатических, гидрофобных, а в некоторых случаях и специфических взаимодействий, что является ключевой составляющей при создании биомиметических систем, способных влиять на растворимость и реакционную способность взаимодействующих реагентов [8, 17–19]. Каталитическое действие катионных ПАВ широко используется при разложении фосфорорганических экокотоксикантов и нейротоксинов [20–24]. Однако поиск новых мицеллярных систем, систематическое исследование взаимосвязей структура–активность сохраняют свою актуальность и широко представлены в современной научной литературе [25–28].

В связи с тем, что функционализация катионных ПАВ (например, введение ОН-групп) приводит к изменению их поведения и свойств в растворах [29–31], в настоящей работе значительный акцент был сделан на направленном дизайне и те-

**Обозначения:** ПМ – метил(гексадецил)пиперидинийбромид, 3-ГПМ – метил(гексадецил)-3-гидроксипиперидинийбромид, ПГЭ – 2-гидроксиэтил(гексадецил)пиперидинийбромид, 4-ГПГЭ – 2-гидроксиэтил(гексадецил)-4-гидроксипиперидинийбромид, ККМ – критическая концентрация мицеллообразования, ЦТАБ – цетилтриметиламмонийбромид.

стировании моно- и дигидроксипроизводных алкилпиперидиниевых амфифилов, имеющих заместители в различных положениях молекулы. Структурные формулы исследованных незамещенных и функционализированных пиперидиниевых ПАВ с одинаковым гидрофобным

(гексадецильным) радикалом – метил(гексадецил)пиперидинийбромид (ПМ), метил(гексадецил)-3-гидроксипиперидинийбромид (3-ГПМ), 2-гидроксиэтил(гексадецил)пиперидинийбромид (ПГЭ) и 2-гидроксиэтил(гексадецил)-4-гидроксипиперидинийбромид (4-ГПГЭ) – приведены ниже.



Формулы исследованных гексадецилпиперидиниевых ПАВ.

Для установления зависимости структура–свойство было исследовано каталитическое влияние ПАВ на скорость гидролитического расщепления эфиров кислот фосфора. В качестве субстрата был выбран устойчивый к внешним воздействиям необратимый ингибитор холинэстеразы – этил(*n*-нитрофенил)этилфосфонат (армин), который часто используется в качестве модельного соединения при исследовании действия фосфорорганических экотоксикантов [32, 33].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований применяли коммерческие образцы Твин 80, Оранж ОТ, армин (“Sigma-Aldrich”) с содержанием основного вещества 99%.

Гексадецилпиперидиниевые ПАВ синтезировали взаимодействием соответствующего производного пиперидина с гексадецилбромидом в этаноле с последующей перекристаллизацией [34].

Для приготовления растворов применяли воду, очищенную на установке Direct-Q 5 UV (“Merck Millipore”, Германия, pH 6.8–7,  $\chi = 2\text{--}3$  мкСм/см).

Удельную электропроводность образцов измеряли на кондуктометре WTW inoLab Cond 720 (“WTW”, Германия). Для определения точки Крафта использовали растворы ПАВ с концентрацией 1 мас. %. Растворы охлаждали до выпадения осадка ПАВ, затем по мере нагревания раствора измеряли электропроводность надосадочной жидкости (скорость нагревания 0.5°C/мин).

Спектры поглощения растворов записывали в термостатируемых кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см на спектрофотометре Specord 250 Plus (“Analytik Jena AG”, Германия).

Солюбилизационное действие мицеллярных систем по отношению к красителю Оранж ОТ оценивали, определяя предельное содержание красителя в растворах ПАВ. Для этого готовили

растворы ПАВ в интервале концентраций от 0.05 до 10 мМ, к которым добавляли фиксированное количество кристаллического Оранж ОТ. Приготовленные пробы перемешивали в течение 2 ч и оставляли на 48 ч при термостатировании (25°C) для достижения равновесия. Затем отделяли осадок, определяли значение оптического поглощения раствора (*D*) при 495 нм и с учетом коэффициента экстинкции красителя оценивали его содержание в пробе.

Поверхностный потенциал агрегатов определяли спектральным методом, исследуя изменение кислотно-основных свойств индикатора (*n*-нитрофенола) в зависимости от концентрации ПАВ в соответствии с работой [35]. Наблюдаемую величину  $pK_a$  *n*-нитрофенола ( $pK_{a,\text{набл}}$ ) вычисляли по уравнению Хендерсона–Хассельбаха.

$$pK_{a,\text{набл}} = \text{pH} + \lg \frac{[\text{фенол}]}{[\text{фенолят}]}$$

В качестве константы диссоциации *n*-нитрофенола в мицеллярной фазе ( $K_{a,m}$ ) принимали значение наблюдаемой константы диссоциации при  $C_{\text{ПАВ}} \rightarrow \infty$ .

Кинетику щелочного гидролиза армина исследовали спектрофотометрическим методом. За протеканием процесса следили по изменению оптического поглощения реакционных растворов при длине волны 400 нм, отвечающей максимуму поглощения *n*-нитрофенолят-аниона. Начальная концентрация субстрата была  $(2\text{--}5) \times 10^{-5}$  моль/л, степень превращения – более 90%. Наблюдаемые константы скорости ( $k_{\text{набл}}$ ) определяли из зависимости  $\ln(D_\infty - D) = -k_{\text{набл}}t + \text{const}$ , где *D* и  $D_\infty$  – оптическое поглощение реакционного раствора в момент времени *t* и по окончании реакции соответственно. Значения  $k_{\text{набл}}$  рассчитывали методом

**Таблица 1.** Агрегационные параметры гексадецилпиперидиниевых ПАВ и их солюбилизационная емкость по отношению к красителю Оранж ОТ

ПАВ	ККМ $\times 10^{-3}$ , моль/л	$T_{\text{Кр}}$ , °С	$S$ , моль <sub>Оранж</sub> /моль <sub>ПАВ</sub>
ПМ	1.2	26.5	0.030
3-ГПМ	1.0	20.5	0.038
ПГЭ	0.85	19.0	0.042
4-ГППЭ	0.8	12.0	0.049
ЦТАБ	0.9	25.0	0.015 [29]

наименьших квадратов. Ошибка во всех экспериментах не превышала 4%.

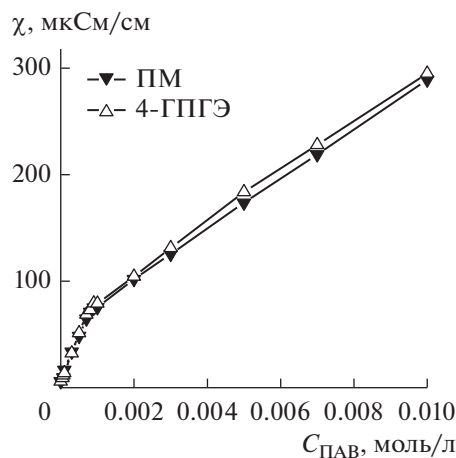
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Функциональная активность растворов ПАВ проявляется при достижении определенных концентрационных и температурных порогов. В связи с этим на первом этапе работы исследовали агрегационное поведение гексадецилпиперидиниевых ПАВ. Методом кондуктометрии определяли значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и температуру Крафта. Полученные данные представлены в табл. 1 и показаны на рис. 1 и 2. Видно, что, несмотря на различия в структуре, исследуемые ПАВ имеют близкие значения ККМ, однако температурные границы мицеллообразования снижаются по мере увеличения числа гидроксильных групп в молекуле. Кроме того, установлено, что наличие гидроксильной группы в пиперидиниевых ПАВ улучшает их растворимость в воде, что расширяет возможности их использования.

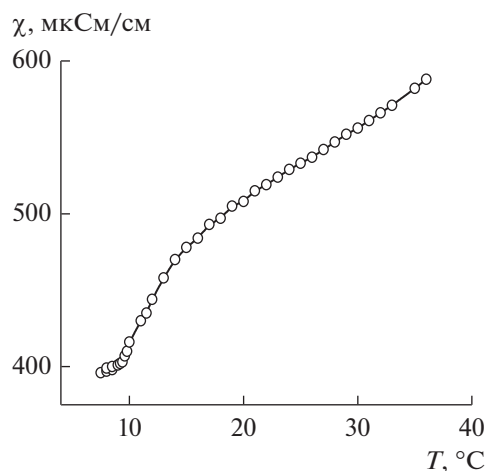
Сравнение способности гексадецилпиперидиниевых ПАВ повышать растворимость низко по-

лярных органических соединений было проведено с помощью гидрофобного красителя Оранж ОТ, который широко применяется в качестве спектрального зонда для характеристики солюбилизационного действия мицеллярных растворов и определения критической концентрации мицеллообразования амфифильных соединений. В воде этот краситель практически не растворим, наблюдаемое резкое увеличение оптического поглощения при концентрации ПАВ выше ККМ отражает солюбилизацию красителя и рост его содержания в мицеллярных растворах. На рис. 3 представлены графики, характеризующие изменение оптического поглощения насыщенных растворов Оранж ОТ в зависимости от концентрации ПАВ, измеренные в максимуме поглощения при 495 нм (молекулярный коэффициент экстинкции  $\epsilon = 18720 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), которые легли в основу определения солюбилизационной емкости ( $S$ ). Значения этого параметра были рассчитаны по формуле  $S = b/\epsilon$ , где  $b$  – тангенс угла наклона линейной части зависимости приведенного оптического поглощения от концентрации ПАВ.

Из полученных результатов (табл. 1) следует, что солюбилизационная емкость гексадецилпи-



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость удельной электропроводности гексадецилпиперидиниевых ПАВ ПМ и 4-ГППЭ (25°C).



**Рис. 2.** Температурная зависимость удельной электропроводности 4-ГППЭ (1%-ный раствор).

перидиниевых ПАВ увеличивается в ряду ПМ < 3-ГПМ < ПГЭ < 4-ГППЭ и в 2–3 раза превышает аналогичный показатель цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ), который традиционно служит в коллоидной химии в качестве эталонного соединения. Вероятно, наличие гидроксильного фрагмента, способного к образованию водородной связи, наряду с гидрофобной и электростатической составляющими, дополнительно влияет на меха-

низм солиubilизации гидрофобного красителя. Введение второй гидроксильной группы в структуру молекулы усиливает наблюдаемый эффект.

Для выяснения влияния структуры гексадецилпиперидиниевых ПАВ на скорость процесса нуклеофильного замещения в эфирах кислот фосфора была изучена кинетика щелочного гидролиза этил-4-нитрофенилового эфира этилфосфоновой кислоты (армина, схема 1).

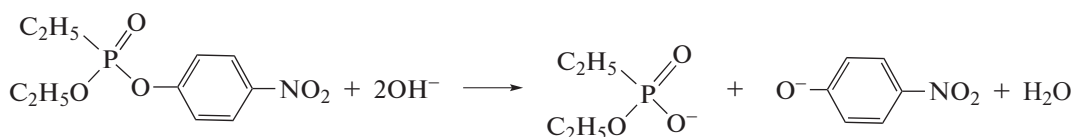


Схема 1. Щелочной гидролиз армина.

Следует отметить, что армин в водных растворах трудно гидролизуется (константа скорости второго порядка щелочного гидролиза составляет  $0.155 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [36]) и часто используется в качестве модели при разработке и тестировании систем, предназначенных для профилактики и лечения отравления фосфорорганическими соединениями [32].

Кинетические эксперименты проводили в 0.01 М растворе гидроксида натрия при температуре  $25^\circ\text{C}$ . На рис. 4 представлены концентрационные зависимости наблюдаемой константы скорости гидролиза армина в мицеллярных растворах гексадецилпиперидиниевых ПАВ, из которых видно, что гидроксилсодержащие ПАВ существенно активнее незамещенного аналога, а наблюдаемый эффект выше, если ОН-группа находится не в цикле, а в заместителе у атома азота.

Зависимости (рис. 4) имеют типичный для мицеллярно катализируемых процессов вид: резкое

увеличение наблюдаемой константы скорости при повышении концентрации ПАВ и ее последующий выход на плато, что позволяет применить для анализа кинетических данных уравнение псевдофазной модели мицеллярного катализа (уравнение (1)) [37]:

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_m K_S C_{\text{ПАВ}} + k_0}{1 + K_S C_{\text{ПАВ}}}, \quad (1)$$

где  $k_0$  и  $k_m$  ( $\text{с}^{-1}$ ) – константы скорости первого порядка в водной среде и в мицеллярной фазе соответственно,  $K_S$  ( $\text{л/моль}$ ) – константа связывания субстрата,  $C$  – общая концентрация ПАВ за вычетом ККМ. Мерой каталитического эффекта системы принято считать соотношение  $k_m/k_0$ . Количественные характеристики, полученные с помощью уравнения (1), приведены в табл. 2. Из них следует, что все исследованные ПАВ увеличивают скорость щелочного гидролиза армина более чем на порядок. Введение гидроксилной группы в пиперидиниевый цикл не вносит существенных изменений в каталитическое действие системы, тогда как переход к соединениям с гидроксильным заместителем у атома азота позволяет достичь ускорения почти на 2 порядка, при этом наблюдается уменьшение константы связывания субстрата. Можно предположить, что в сильно щелочных средах ПАВ, содержащие гидроксильный фрагмент в головной группе, способны переходить в цвиттер-ионную форму ( $\text{pK} = 12.4\text{--}12.6$  [38]), которая также выступает в качестве нуклеофила и взаимодействует с субстратом, что приводит к возрастанию наблюдаемой скорости процесса.

Значения ККМ, определенные из кинетического эксперимента, оказались ниже данных кондуктометрии (табл. 1). Можно предположить, что щелочь, присутствующая в реакционной среде, выступает в роли электролитов, которые обычно облегчают процессы мицеллообразования в растворах катионных ПАВ и снижают ККМ.

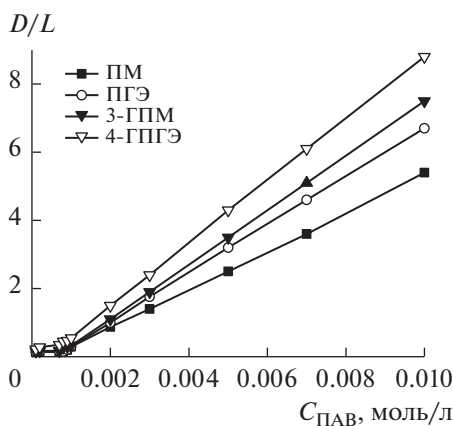


Рис. 3. Изменение оптического поглощения растворов Оранжевого ОТ в максимуме поглощения (495 нм) в зависимости от концентрации гексадецилпиперидиниевых ПАВ ( $25^\circ\text{C}$ ).

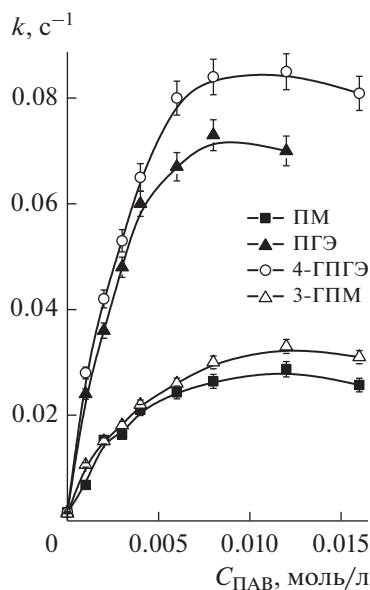


Рис. 4. Концентрационные зависимости констант щелочного гидролиза армина в мицеллярных растворах гексадецилпиперидиниевых ПАВ ( $C_{\text{NaOH}} = 0.01$  моль/л,  $25^\circ\text{C}$ ).

С целью поиска путей регулирования каталитического действия мицеллярных растворов гексадецилпиперидиниевых ПАВ нами была исследована скорость щелочного гидролиза армина в смешанных композициях с Твин 80. Процесс проводили в условиях варьирования соотношения катионного и неионного ПАВ, что обеспечивало изменение поверхностного потенциала мицеллы и, как следствие, влияло на ее взаимодействие с реагирующими веществами. Поверхностный потенциал ( $\Psi$ ) индивидуальных и смешанных мицелл оценивали на примере систем 3-ГПМ/Твин 80 и 4-ГПГЭ/Твин 80 по методике [35] с использованием *n*-нитрофенола в качестве гидрофильного зонда. Суть метода состояла в том, что положение кислотно-основного равновесия *n*-нитрофенола сильно зависит от свойств среды и существенно сдвигается при переходе из воды в мицеллярные растворы. Наблюдаемое значение  $pK_a$  этого зонда

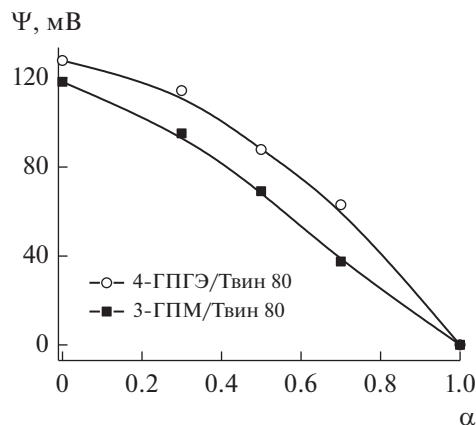


Рис. 5. Изменение поверхностного потенциала мицелл при варьировании соотношения ПАВ в бинарных системах ( $\alpha$  – мольная доля неионного ПАВ,  $25^\circ\text{C}$ ).

в растворах катионных ПАВ ( $pK_{a,m}$ ) зависит от электростатических взаимодействий в системе и определяется поверхностным потенциалом мицеллы. Эти параметры связаны между собой соотношением  $pK_{a,m} = pK_{a,0} - F\Psi/2.303RT$ , где  $pK_{a,0}$  – неэлектростатическая составляющая, определяемая как  $pK_a$  *n*-нитрофенола в мицеллярных растворах на основе неионных ПАВ (Твин 80,  $pK_a$  зонда = 7.6),  $F = 96485$  Кл/моль – константа Фарадея,  $R = 8.314$  Дж  $\text{K}^{-1}$  моль $^{-1}$  – газовая постоянная. Таким образом, на основе значений  $pK_a$  *n*-нитрофенола, определенных из спектрофотометрического эксперимента, выполненного в растворах ПАВ при различных pH, были рассчитаны величины поверхностного потенциала индивидуальных и смешанных мицелл (рис. 5). Значения  $\Psi$  для 3-ГПМ и 4-ГПГЭ достаточно типичны для катионных ПАВ (например, для ЦТАБ  $\Psi = 120$ – $126$  мВ [35]) и монотонно падают по мере увеличения мольной доли Твин 80 ( $\alpha$ ) в растворе.

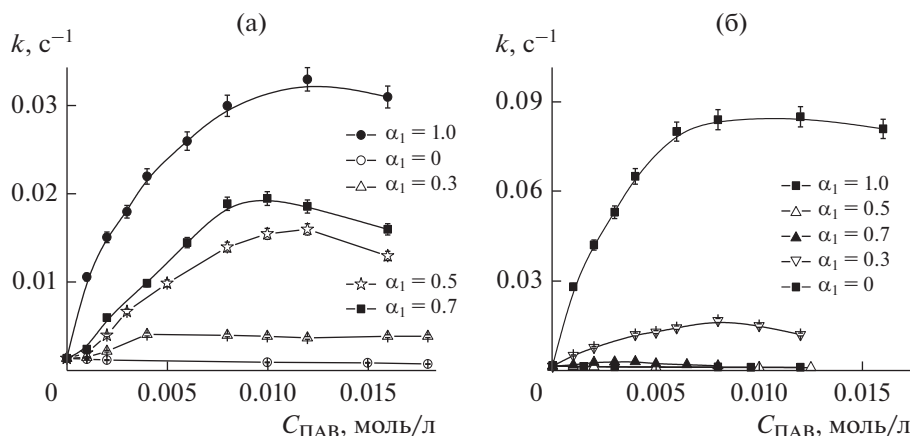
Можно было бы ожидать, что подобным образом при добавлении неионного ПАВ к гексадецилпиперидиниевым ПАВ должны меняться и константы скорости щелочного гидролиза армина. Результаты исследования кинетики этого про-

Таблица 2. Кинетические параметры щелочного гидролиза армина в присутствии гексадецилпиперидиниевых ПАВ ( $C_{\text{NaOH}} = 0.01$  моль/л,  $25^\circ\text{C}$ )

ПАВ	$k_m, \text{c}^{-1}$	$K_s, \text{л/моль}$	ККМ*, моль/л	$k_m/k_0^{**}$
ПМ	$0.033 \pm 0.002$	$839 \pm 9$	$0.000734 \pm 0.00003$	21
ПГЭ	$0.093 \pm 0.004$	$465 \pm 5$	$0.000687 \pm 0.00002$	60
4-ГПГЭ	$0.110 \pm 0.008$	$359 \pm 4$	$0.000163 \pm 0.00001$	73
3-ГПМ	$0.031 \pm 0.002$	$821 \pm 7$	$0.000501 \pm 0.00002$	20

\*Определено из кинетического эксперимента.

\*\* $k_m/k_0$  – наблюдаемое ускорение.



**Рис. 6.** Зависимость наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза армина от общей концентрации ПАВ в смешанных системах 3-ГПМ/Твин 80 (а) и 4-ГПГЭ/Твин 80 (б) с различной долей катионного ПАВ ( $\alpha_1$ ) при  $C_{\text{NaOH}} = 0.01$  моль/л, 25°C.

цесса в системах 3-ГПМ/Твин 80 и 4-ГПГЭ/Твин 80 приведены на рис. 6. Видно, что по мере роста содержания неионного ПАВ в системе скорость процесса существенно замедляется. Однако для 3-ГПМ снижение скорости происходит монотонно, подобно изменению поверхностного потенциала, тогда как в смешанной системе на основе 4-ГПГЭ резкое падение каталитического эффекта наблюдается уже при мольной доле неионного ПАВ, равной 0.3. При этом соотношении сглаживается разница между двумя используемыми катионными ПАВ, которая столь очевидна в отсутствие Твин 80. Одним из вероятных объяснений этого явления может быть то, что в присутствии неионного ПАВ может снижаться доля реакционноспособной цвиттер-ионной формы 4-ГПГЭ, влияя на  $pK_a$  этого соединения и тем самым уменьшая вклад в наблюдаемую константу скорости.

Таким образом, на примере армина, устойчивого к гидролитическому расщеплению эфира фосфоновой кислоты, показано, что гидроксипиперидиниевые ПАВ могут служить основой для создания эффективных каталитических систем, пригодных для концентрирования и разложения токсичных фосфорорганических соединений. В таких мицеллярных системах может быть достигнуто ускорение гидролиза вплоть до 2 порядков. Наблюдаемый эффект связан не только с сольubilизацией гидрофобного субстрата внутри мицеллы и концентрированием нуклеофильного реагента на ее положительно заряженной поверхности, но и со способностью некоторых гидроксипиперидиниевых ПАВ в щелочных средах образовывать цвиттер-ионную форму, выступающую в роли нуклеофила и дополнительно влияющую на механизм расщепления токсичных фосфорорганических соединений.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tadros Th.F.* Applied Surfactants: Principles and Application, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
2. *Sar P., Ghosh A., Scarso A., Saha B.* // Res. Chem. Intermed. 2019. Т. 45. P. 6021.
3. *Mirgorodskaya A.B., Kushnazarova R.A., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 292. P. 111407.
4. *Gabdrakhmanov D.R., Vasilieva E.A., Voronin M.A., Kuznetsova D.A., Valeeva F.G., Mirgorodskaya A.B., Lukashenko S.S., Zakharov V.M., Mukhitov A.R., Faizullin D.A., Salnikov V.V., Syakaev V.V., Latypov Sh.K., Zuev Yu.F., Zakharova L.Ya.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 3. P. 2178.
5. *Lipshutz B.H., Ghorai S., Cortes-Clerget M.* // Chem.-Eur. J. 2018. V. 24. № 26. P. 6672.
6. *Sharma R., Gupta B., Yadav T., Sinha S., Sahu A.K., Karpichev Y., Gathergood N., Marek J., Kuca K., Ghosh K.K.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 4. № 12. P. 6962.
7. *Sorella G.La., Strukul G., Scarso A.* // Green Chem. 2015. V. 17. P. 644.
8. *Zakharova L.Ya., Mirgorodskaya A.B., Zhiltsova E.P., Kudryavtseva L.A., Konovalov A.I.* Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems / Eds. Brinker U.H., Mieusset J.-L. Chichester: John Wiley and Sons, 2010. P. 397.
9. *Sahu Ch., Das A.K.* // J. Chem. Sci. 2017. V. 129. P. 1301.
10. *Kye Y.-S., Jeong K., Kim D.* // Appl. Chem. Eng. 2019. V. 30. № 5. P. 513.
11. *Morales-Rojas H., Moss R.A.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 7. P. 2497.
12. *Orth E.S., Campos R.B.* // J. Braz. Chem. Soc. 2016. V. 2. P. 285.
13. *Xu D., Wang H., Pan Z., Zhang T.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 250. P. 223.

14. *Al-Shamary M.N., Al-Lohedan H.A., Rafiquee M.Z.A., El-Ablack F., Issa Z.A.* // J. Saudi Chem. Soc. 2017. V. 21. P. S193.
15. *Mirgorodskaya A.B., Valeeva F.G., Lukashenko S.S., Prokopieva T.M., Zubareva T.M., Mikhailov V.A., Zakharova L.Y.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 250. P. 229
16. *Kapitanov I.V., Mirgorodskaya A.B., Valeeva F.G., Gathergood N., Kuca K., Zakharova L.Ya., Karpichev Y.* // Colloids Surf. A. 2017. V. 524. P. 143.
17. *Wanderlind E.H., Orth E.S., Medeiros M., Santos D.M.P.O., Westphal E., Gallardo H., Fiedler H.D., Nome F.* // J. Braz. Chem. Soc. 2014. V. 25. № 12. P. 2385.
18. *Dwars T., Paetzold E., Oehme G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 7174.
19. *Fendler J.H.* Membrane Mimetic Chemistry. N.Y.: Wiley, 1982.
20. *Kumar P., Baghel M.S., Kumar A., Kumar D.* // Imperial J. Interdisciplinary Research (IJIR) 2016. V. 2. № 9. P. 1776.
21. *Um I.-H., Han J.-Y., Shin Y.-H., Dust J.M.* // J. Phys. Org. Chem. 2017. V. 30. № 7. P. e3657.
22. *Han X., Balakrishnan V.K., Buncel E.* // Langmuir. 2007. V. 23. № 12. P. 6519.
23. *Прокопьева Т.М., Капитанов И.В., Белоусова И.А., Шумейко А.Е., Кострикин М.Л., Туровская М.К., Разумова Н.Г., Попов А.Ф.* // Журн. орган. химии. 2015. Т. 51. № 8. С. 1105.
24. *Кузнецова Д.А., Габдрахманов Д.Р., Васильева Э.А., Лукашенко С.С., Ахтамянова Л.Р., Сираев И.Ш., Захарова Л.Я.* // Журн. орган. химии. 2019. Т. 55. № 1. С. 22.
25. *Steven A.* // Synthesis. 2019. V. 51. № 13. P. 2632.
26. *Abe Y., Watanabe H., Fujiwara M.* // Langmuir. 2018. V. 34. № 46. P. 13979.
27. *Acharjee A., Rakshit A., Chowdhury S., Malik S., Barman M.K., Ali M.A., Saha B.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 277. P. 360.
28. *Chhetri N., Bhoite S. A., Singh A. K., Jain B.* // Indian J. Chem. 2020. V. 59A. P. 551.
29. *Zakharova L.Ya., Kashapov R.R., Pashirova T.N., Mirgorodskaya A.B., Sinyashin O.G.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 457.
30. *Rizvi S.A., Shi L., Lundberg D., Menger F.M.* // Langmuir. 2008. V. 24. № 3. P. 673.
31. *Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Kulik N.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Kashapov R.R., Zakharova L.Ya.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 289. P. 111058.
32. *Прозоровский В.Б., Скопичев В.Г., Панченкова О.А.* // Психофармакология и биол. наркология. 2008. Т. 8. С. 2457.
33. *Туровская М.К., Михайлов В.А., Бураков Н.И., Капитанов И.В., Зубарева Т.М., Лобачев В.Л., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М.* // Журн. орган. химии Т. 53. № 3. С. 353.
34. *Миргородская А.Б., Кушназарова Р.А., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 2. С. 328.
35. *Mchedlov-Petrosyan N.O.* // Pure Appl. Chem. 2008. V. 80. P. 1459.
36. *Бельский В.Е., Кудрявцева Л.А., Ильина О.М., Иванов Б.Е.* // Журн. общей химии. 1979. Т. 49. № 11. С. 2470.
37. *Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. P. 1729.
38. *Bunton C.A., Ionescu L.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 2912.

## Catalytic Effect of Micellar Systems Based on Hydroxypiperidinium Surfactants on the Hydrolysis of *p*-Nitrophenylphosphonate

A. B. Mirgorodskaya<sup>1,\*</sup>, F. G. Valeeva<sup>1</sup>, R. A. Kushnazarova<sup>1</sup>,  
S. S. Lukashenko<sup>1</sup>, and L. Ya. Zakharova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, ul. Akad. Arbuzova, 8, Kazan, Respublika Tatarstan, 420088 Russia

\*e-mail: mirgoralla@mail.ru

The aggregation behavior, solubilization effect and catalytic activity of hexadecylpiperidinium surfactants (including ones functionalized with hydroxyl substituents) have been investigated. The spectrophotometry have been used to study kinetics of hydrolytic cleavage of the irreversible cholinesterase inhibitor ethyl(*p*-nitrophenyl)ethylphosphonate (armin) in micellar solutions of these surfactants. It has been shown that the micellar catalytic effect increases in the following series: methyl(hexadecyl)piperidinium bromide < methyl(hexadecyl)-3-hydroxypiperidinium bromide < 2-hydroxyethyl (hexadecyl)piperidinium bromide < 2-hydroxyethyl-4-hydroxypiperidinium bromide. The acceleration observed can reach almost two orders of magnitude.

**Keywords:** cationic surfactants, micellar catalysis, kinetics, hydrolysis, armin, structure–property