



ХІМІЯ

УДК 547.288.4:541.122:541.132
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.4.2023.11>

ДИМЕРНІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ У ПРОЦЕСАХ ДЕСТРУКЦІЇ СКЛАДНИХ ЕСТЕРІВ ФОСФОРУ ТА СІРКИ

О. Є. Шумейко¹, М. І. Бураков²

Пошук та розроблення реагентів для ефективного розкладання фосфорорганічних екотоксичних субстратів є завданням безперечної важливості. Одними з таких реагентів є поверхнево-активні речовини, особливо у поєднанні з мицелярним каталізом. Безперечна перевага мицелярних систем порівняно з іншими організованими мікрогетерогенними середовищами полягає у тому, що кардинальна зміна властивостей середовища досягається під час уведення досить невеликих кількостей мицелотворюючих речовин. При цьому основним компонентом таких систем здебільшого є вода, що робить їх украй привабливими для практичного застосування з позиції «зеленої» хімії. Поверхнево-активні речовини (ПАР), функціоналізовані оксимними фрагментами, є одними з найбільш ефективних реагентів, що використовуються для розкладання ацильмісних екотоксикантів. Ці ПАР поєднують у собі переваги високореакційноздатних α -нуклеофілів та мицелярних систем, що забезпечує успішне нуклеофільне розщеплення та солюбілізацію малорозчинних у воді субстратів.

Експериментальні дані показали, що реакційна здатність сомицелярних систем на основі димерного функціоналізованого тетраалкіламонієвого ПАР у процесах перенесення фосфорильної та сульфонільної груп виявилася нижче, ніж у систем на основі аналогічного імідазолієвого ПАР. Аналіз отриманих результатів дав змогу зробити висновок, що спостережувана відмінність у кінетиці перенесення ацильної групи, яка промотована димерними ПАР, що різняться за природою катіонного центру, носить загальний характер і є наслідком різної нуклеофільності як їх оксиматних фрагментів, так і різних способів солюбілізації гідрофобних субстратів. Найбільш імовірними причинами останнього є відмінності у внутрішньомолекулярних кулонівських взаємодіях та упаковці молекул ПАР у сомицелах.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, мицелярний каталіз, α -нуклеофіли, фосфор- та сірковмісні екотоксиканти.

¹ кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник відділу досліджень нуклеофільних реакцій
(Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені А. М. Литвиненка
Національної академії наук України, м. Київ)
e-mail: ashumeiko@ukr.net
ORCID: 0000-0001-5856-9871

² провідний інженер відділу досліджень нуклеофільних реакцій
(Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені А. М. Литвиненка
Національної академії наук України, м. Київ)
e-mail: n_burakov@ukr.net
ORCID: 0000-0002-0258-2476

DIMERIC FUNCTIONALIZED SURFACTANTS IN THE PROCESSES OF DESTRUCTION OF PHOSPHORUS AND SULFUR ESTERS

O. Ye. Shumeiko, M. I. Burakov

The search and development of reagents for effective decomposition of organophosphorus ecotoxic substrates is a task of indisputable importance. One of these reagents is surfactants, especially in combination with micellar catalysis. The indisputable advantage of micellar systems, in comparison with other organized microheterogeneous media, is that a radical change in the properties of the medium is achieved by the introduction of fairly small amounts of micelle-forming substances. At the same time, the main component of such systems, in most cases, is water, which makes them extremely attractive for practical use from the point of view of «green» chemistry.

Surfactants (surfactants) functionalized with oxime fragments are one of the most effective reagents used for the degradation of acyl-containing ecotoxicants. These surfactants combine the advantages of highly reactive α -nucleophiles and micellar systems that ensure successful nucleophilic cleavage and solubilization of poorly water-soluble substrates.

Experimental data showed that the reactivity of somicellar systems based on dimeric functionalized tetraalkylammonium surfactant in the processes of transferring phosphoryl and sulfonyl groups was lower than that of systems based on a similar imidazolium surfactant. The analysis of the obtained results made it possible to conclude that the observed difference in the kinetics of acyl group transfer, which is promoted by dimeric surfactants differing in the nature of the cationic center, has a general character and is a consequence of the different nucleophilicity of both their oximate fragments and different methods of solubilization of hydrophobic substrates. The most likely reasons for the latter are differences in intramolecular Coulomb interactions and packing of surfactant molecules in somicelles.

Key words: surfactants, micellar catalysis, α -nucleophiles, phosphorus- and sulfur-containing ecotoxicants.

Вступ

Поверхнево-активні речовини (ПАР), функціоналізовані оксимними фрагментами, є одними з найбільш ефективних реагентів, що використовуються для розкладання ацилвмісних екотоксикантів (Singh et al., 2013; Singh et al., 2015a; Popov, 2008). Ці ПАР поєднують у собі переваги високореакційноздатних α -нуклеофілів (оксимів) та міцелярних систем, що забезпечує успішне нуклеофільне розщеплення та солюбілізацію малорозчинних у воді субстратів, а також додаткове прискорення процесу за рахунок міцелярного каталізу (Mirgorodskaya et al., 2021).

Безперечна перевага міцелярних систем порівняно з іншими організованими мікрогетерогенними середовищами полягає у тому, що кардинальна зміна властивостей середовища досягається під час уведення досить невеликих кількостей міцелоутворюючих речовин (у кількостях вище критичної концентрації міцелоутворення, яка коливається в межах 10^{-6} – 10^{-2} моль л^{-1}) (Zubareva et al., 2012). При цьому основним компонентом таких систем здебільшого є вода, що робить їх у край привабливими для практичного застосування з позицій «зеленої» хімії (Bunton, 2006).

Застосування розчинів катіонних ПАР як середовища для проведення деструкції еко-

токсикантів нуклеофільними реагентами дає змогу ефективно їх солюбілізувати, оскільки більшість із них за відсутності детергентів важко розчиняються у воді, а також забезпечити змочування гідрофобних і високорозвинених поверхонь (Popov, 2008). При цьому реалізація ефектів міцелярного каталізу призводить до додаткового збільшення швидкості процесу їх розщеплення нуклеофільними реагентами (гідроксид-, оксимат-, гідроксимат-іонами та ін.) у 10 – 10^3 разів (Pal et al., 2012; Kapitanov et al., 2011).

Одним із найбільш перспективних шляхів підвищення ефективності зв'язування нуклеофільних реагентів міцелами є створення функціональних детергентів – ПАР, які у своїй структурі мають реакційноздатні фрагменти. Під час реалізації такого підходу концентрація нуклеофільних груп на поверхні міцел завжди буде рівною концентрації ПАР (Kapitanov et al., 2011). Найбільш перспективним тут є використання як функціональної групи фрагменту α -нуклеофілу, який забезпечує різке підвищення швидкості за рахунок реалізації α -ефекту (Popov et al., 2020a). Сьогодні основними типами функціональних ПАР, що містять супернуклеофільний фрагмент, є детергенти на основі похідних гідроксиламіну, а також детергенти, до складу яких входять

перокси- та йодозокарбоксилатні групи (Porov et al., 2020b).

Матеріал і методи

Методика кінетичних експериментів та методи синтезу сполук **1–3** та **5** описані раніше (Zubareva et al., 2012; Mirgorodskaya et al., 2021). Діетил-4-нітрофенілфосфат **4** ($\geq 90\%$, Aldrich), бромід цетил (триметил) амонію **6** ($\geq 99,5\%$, Aldrich) та неорганічні реактиви кваліфікації ч. д. а. або осч використовували без додаткового очищення. Розчини для кінетичних вимірів готували у двічі перегнаній воді. Будова та чистота сполук підтверджені даними ЯМР та елементного аналізу. Спектри ЯМР записували на приладі Bruker Avance II 400 (400 МГц, для ^1H). Спектрофотометричні дослідження та кінетичні вимірювання проводили на спектрофотометрі Thermo Electron Genesys 10 S UV-VIS. Кислотність контролювали за допомогою рН-метра Metrohm 744. Усі кінетичні експерименти проводили за температури 25°C .

Результати та обговорення

Основну увагу нами було приділено дослідженню реакційної здатності димерних

функціоналізованих ПАР – 1,1'-(2-гідроксиіміно)пропан-1,1'-біс-диметилдодецил діамоній дихлориду (**1**), 3,3'-[2-(гідроксиіміно)пропан-1,1'-біс-додецилімідазолій дихлориду (**2**) у реакціях розкладання імітаторів бойових отруйних речовин – 4-нітрофенілових естерів діетилфосфонової (**3**), діетилфосфорної (**4**) та толуолсульфонової (**5**) кислот.

Отримані нами експериментальні дані по реакційній здатності димерних функціоналізованих поверхнево-активних речовин **1** і **2** за розкладання етил 4-нітрофенілетилфосфонату (**3**) показали, що нуклеофільність ПАР **1** виявилася значно більш низкою, незважаючи на його вищу основність (Pal et al., 2012; Zubareva et al., 2012.). Як видно з рис. 1, точка для сполуки **1** на графіку Бренстеда для функціоналізованих поверхнево-активних речовин у реакції переносу фосфорильної групи помітно зміщена у бік негативних значень, тоді як точка для поверхнево-активної речовини **2** укладається на відповідну криву (Mirgorodskaya et al., 2014; Капитанов та ін., 2017а).

Метою цієї роботи було з'ясувати, чи є спостережена залежність загальною, чи вона

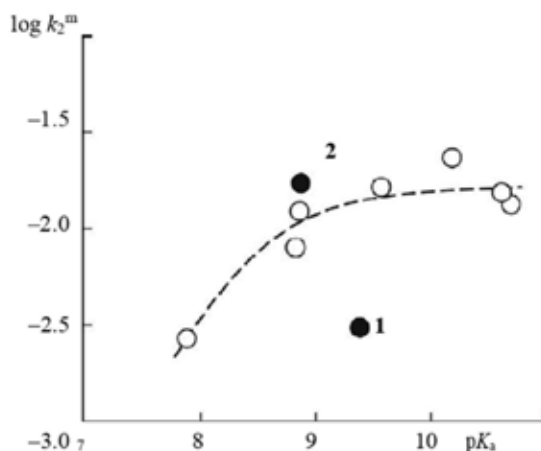
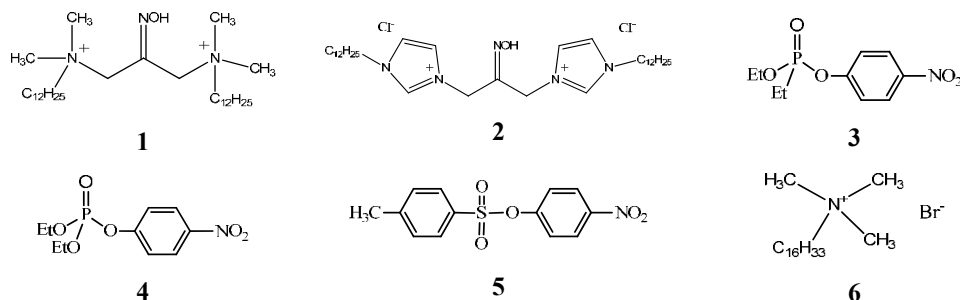


Рис. 1. Графік Бренстеда для розкладання складного естеру **4** функціоналізованими поверхнево-активними речовинами, що містять оксимну групу; точки для поверхнево-активних речовин **1** і **2** показано темними колами; інші дані взято з (Kapitanov et al., 2011; Singh et al., 2015 b)

специфічна для речовини **3**. Із цією метою ми дослідили реакційну здатність тетраалкіламонієвого ПАР **1** у процесах перенесення фосфорильної та сульфонільної груп (субстрати **4** і **5** відповідно). Указані субстрати характеризуються досить близькою реакційною здатністю, тоді як їхні гідрофобності відрізняються приблизно на порядок (Mirgorodskaya et al., 2021; Zakharova et al., 2016). Ця різниця повинна дати змогу оцінити роль локалізації субстрату у міцелі.

Ураховуючи важку розчинність ПАР **1** у воді, реакції з естерами **4** і **5** проводили у соміцелярній системі, утвореної **1** та бромідом цетил-(триметил)амонію **6**. Отримані кінетичні профілі типові для розкладання ацилвмісних субстратів у присутності функціоналізованих міцел ПАР (соміцел), а константи швидкості псевдопершого порядку, що спостерігаються, добре описуються в рамках моделі псевдофазового розподілу (Holmberg et al., 2002; Serdyuk et al., 2016).

$$K_{obs} = \frac{\chi k^m K_s C + k_{OH}^w - \alpha_{OH}}{1 + K_s C} \frac{K_{a,app}}{K_{a,app} + \alpha_{H+}} = \frac{\chi (k_2^m / V_m) K_s C + k_{OH}^w - \alpha_{OH}}{1 + K_s C} \frac{K_{a,app}}{K_{a,app} + \alpha_{H+}}, \quad (1)$$

де χ – мольна частка функціоналізованого ПАР у соміцелі; k^m (с^{-1}) – наведена нуклеофільна реакційна здатність функціо-

нального фрагменту у міцелярній псевдофазі; k_2^m і k_{OH}^w ($\text{л моль}^{-1} \text{с}^{-1}$) – константи швидкості другого порядку, що характеризують нуклеофільність оксиматної групи у міцелах ПАР та гідроксид-іону у воді; $K_s = (P_s - 1) \cdot V_m \approx P_s V_m$ (л/моль) – рівноважна константа зв'язування субстрату; $P_s = [S]_m / [S]_w$ – коефіцієнт розподілу субстрату S між міцелярною псевдофазою (m) та водою (w); V_m (л/моль) – парціальний молярний об'єм ПАР; C (M) – концентрація ПАР в міцелярній фазі; $K_{a,app}$ – уявна константа кислотної іонізації оксимної групи (табл. 1).

а) Похибка визначення k_2^m / V_m , за кінетичними даними не перевищувала $\pm 10\%$; значення K_s і ККМ визначали з точністю $\pm 15\%$. Дані для ПАР **2** взято з (Bunton, 2006), а для естеру **3** – із (Pal, 2012).

б) Визначається спектрофотометричним методом.

с) Молярна частка функціоналізованої поверхнево-активної речовини – у співміцелах зі сполукою **6**.

д) Частка аніонної форми оксиматного фрагменту поверхнево-активної речовини.

е) Під час розрахунку k_2^m для $\chi = 1,0$ парціальний молярний об'єм приймався рівним $0,5 M$, а парціальний молярний об'єм соміцел ($\chi = 0,125-0,5$) – ПАР **6**, $\sim 0,4 M$ (Popov et al., 2020a).

ф) Визначається з кінетичних даних.

Таблиця 1
Фізико-хімічні властивості та нуклеофільна реакційна здатність ПАР **1** і **2** під час розкладання естерів **3-5**; $0,01 M$ боратний буфер, $25^\circ C$ a)

ПАР	pK_a b)	χ c)	pH	α d)	$k_2^m / V_m, \text{с}^{-1}$	k_2^m e) $\text{л.моль}^{-1}\text{с}^{-1}$	K_s л.моль^{-1}	ККМ, f) моль
Етил-4-нітрофенілети́лфосфонат (3)								
1	9.44 ($\chi = 1.0$)	0.5	10.45	~ 0.9	0.19	0.076	72	0.0004
	9.49 ($\chi =$	0.25	10.46	~ 0.9	0.20	0.080	74	0.0003
	0.125)	0.125	10.46	~ 0.9	0.19	0.076	93	0.0003
2	8.9 ($\chi = 1.0$)	1.0	10.00	~ 0.9	0.40	0.20	155	0.00005
	8.9 ($\chi = 0.125$)	0.125	10.51	> 0.9	0.43	0.17	160	0.0001
Діетил-4-нітрофенілфосфат (4)								
1	9.4 ($\chi = 1.0$)	0.5	10.46	~ 0.9	0.0073	0.0029	90	0.0004
	9.5 ($\chi = 0.125$)	0.25	10.40	~ 0.9	0.0075	0.0030	90	0.0003
2	8.9 ($\chi = 1.0$)	1.0	10.94	> 0.9	0.034	0.017	175	0.00007
	8.9 ($\chi = 0.125$)							
4-нітрофеніл 4-толуолсульфонат (5)								
1	9.4 ($\chi = 1.0$)	0.5	10.65	> 0.9	0.018	0.0072	820	0.0003
	9.5 ($\chi = 0.125$)	0.25	10.46	~ 0.9	0.017	0.0068	520	0.0003
2	8.9 ($\chi = 1.0$)	0.125	10.40	~ 0.9	0.017	0.0068	570	0.0003
	8.9 ($\chi = 0.125$)	1.0	10.99	> 0.9	0.031	0.016	1700	0.00002

Параметри рівняння (1) отримано в результаті математичної обробки кінетичних профілів, які наведено в таблиці. Як і під час розкладання естеру **3** (Karitanov et al., 2017b), поведінка ПАР **1** і **2** істотно різниться. По-перше, нуклеофільність **1** нижче, ніж у **2**, у реакціях як із **4** [k_2^m (**2**) / k_2^m (**1**) \approx 5], так і з **5** [k_2^m (**2**) / k_2^m (**1**) \approx 2.5]; аналогічне співвідношення встановлено і в реакції з естером **3** [k_2^m (**2**) / k_2^m (**1**) \approx 2]. При цьому точки для ПАР **1** на Бренстедівських діаграмах розкладання естерів **4** і **5**, як і на відповідній діаграмі для естеру **3**, відхиляються у бік менших значень $\lg k_2^m$ (рис. 1, 2). По-друге, константи зв'язування субстрату (K_s) для соміцел, утворених ПАР **1**, нижче, ніж для систем на основі ПАР **2**, і різниця, що спостерігається, практично не залежить від природи субстрату (див. таблицю). Константа зв'язування субстрату **3** не змінюється під час переходу від міцел **2** до соміцелярної системи **2/6**, що пов'язано з однаковою ефективністю солюбілізації чистих ПАР **2** і **6** (пор. K_s для систем на основі **2** при $\chi = 1,0$ в табл. і K_s для **6**) (Pandya et al., 2022).

У разі ПАР **1** значення K_s змінюються досить незвично: константи зв'язування суб-

страту при $x = 0.5$ вдвічі менше, ніж у ПАР **2** (див. табл. 1) та катіонного ПАР **6** (Pal, 2012). Зниження мольної частки функціоналізованого ПАР **1** у соміцелах з **6** має зменшувати ефект **1**, отже, ефективність солюбілізації субстрату соміцелами **1/6** має наближатися до ефективності солюбілізації міцелами **6** (Karitanov et al., 2011), проте цього не спостерігається. Навіть коли мольна частка **1** становить $x = 0,125$, константи зв'язування субстрату виявляються аномально низькими. Хоча значення K_s для субстратів **3** і **4** незначно змінюються зі зменшенням x , константа зв'язування K_s для субстрату **5** зменшується паралельно з x . Відхилення нуклеофільності оксиматного фрагменту **1** у реакціях з естерами **4** і **5** (а також з **3**) можна пояснити зниженням електронної щільності на нуклеофільному центрі за рахунок ефективно кулонівської взаємодії з одним катіонним центром молекули (Pal et al., 2012), що для ПАР **2** утруднено через планарність імідазольних кілець та специфічної упаковки молекул ПАР у міцелах (Singh et al., 2015b; Zakharova et al., 2016). Проте різну поведінку констант зв'язування досить важко пояснити. Зниження K_s для соміцел **1/6** у 2–5 разів порівняно з аналогічними системами на основі ПАР **2** (див. табл. 1) незалежно від їхніх гідрофобних властивостей свідчить про зміну області локалізації обох менш гідрофобних естерів **3** і **4** (ближче до поверхні міцели) і значно більш гідрофобного естера **5** (розташованого ближче до ядра міцели). Цей факт незвичайний, оскільки утворення соміцел зазвичай пов'язане зі зміною поверхневого шару, а не ядра міцели (Holmberg et al., 2002; Zana, 2003).

Висновки

Таким чином, ми виявили, що відхилення в кінетичній поведінці соміцелярної системи **1/6** у реакціях перенесення ацильної групи мають загальний характер і пов'язані зі зміною не тільки нуклеофільності оксиматного фрагменту ПАР, а й солюбілізації гідрофобних субстратів.

Це дає перспективу подальшого дизайну міцелярних систем за участю функціональних детергентів для ефективного розкладання складних естерів фосфору, сірки та інших екотоксикантів.

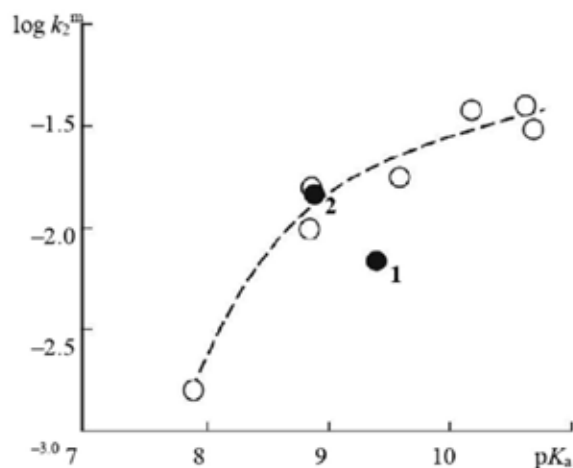


Рис. 2. Графік Бренстеда для розкладання складного естеру **5** функціоналізованими ПАР, що містять оксимну групу; точки для поверхнево-активних речовин **1** і **2** показані темними колами; інші дані взято з (Karitanov et al., 2011; Mirgorodskaya et al., 2014)

Список використаної літератури

Капитанов И. В., Сердюк А. А., Шумейко А. Е., Прокопьева Т. М., Попов А. Ф. Кислотно-основные свойства функционализированных ПАВ в мицеллярных системах. *Украинский химический журнал*. 2017. Т. 83. № 8. С. 94–102.

- Bunton C.A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 123. P. 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.008>
- Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Volumes 1 and 2. Edited by K. Holmberg, J. Wiley. West Sussex. 2002. 1110 P. <https://doi.org/10.1021/ja025281k>
- Kapitanov I. V., Mirgorodskaya A. B., Valeeva F. G., Gathergood N., Kuca K., Zakharova L. Y., Karpichev Y. Physicochemical properties and esterolytic reactivity of oxime functionalized surfactants in pH-responsive mixed micellar system. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2017. V. 24. P. 143–159. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.039>
- Kapitanov I. V. Nucleophilicity of micellar systems based on amphiphilic derivatives of 2-(oximinomethyl) imidazole in the decomposition of 4-nitrophenyl diethyl phosphate. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 2011. V. 47. P. 317–323. <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9221y>
- Mirgorodskaya A. B., Karpichev Y., Zakharova L., Yackevich E., Kapitanov I., Lukashenko, S., Popov A., Konovalov, A. Aggregation behavior and interface properties of mixed surfactant systems gemini 14-s-14/CTABr. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2014. V. 457, N 5. P. 435–432. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.026>
- Mirgorodskaya A. B., Valeeva F. G., Kushnazarova R. A., Lukashenko S. S., Zakharova L. Y. Catalytic Effect of Micellar Systems Based on Hydroxypiperidinium Surfactants in the Hydrolysis of a *p*-Nitrophenyl Phosphonate. *Kinetics and Catalysis.* 2021. V. 62. P. 82–88. <https://doi.org/10.1134/S0023158420060099>
- Pandya S. J., Kapitanov I. V., Banjare M. K., Behera K., Borovkov V., Ghosh K. K., Karpichev Y. E. Mixed Oxime-Functionalized IL/16-s-16 Gemini Surfactants System: Physicochemical Study and Structural Transitions in the Presence of Promethazine as a Potential Chiral Pollutant. *Chemosensors.* 2022. V. 10. P. 1–21. <https://doi.org/10.3390/chemosensors1002004>
- Pal A., Datta S., Aswal V. K., Bhattacharya S. Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups. *J. Phys. Chem. B.* 2012, V. 116. P. 13239–13247. <https://doi.org/10.1021/jp304700t>
- Popov A., Kapitanov I., Serdyuk A., Shumeiko A. Reactivity of nucleophiles and α -effect in substitution processes at electron - deficiency centers (Part 1). *Ukrainian chemistry journal.* 2020. V. 86. N 7. P. 3–31. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.7.2020.3-31>
- Popov A., Kapitanov I., Serdyuk A., Shumeiko A. Reactivity of nucleophiles and α -effect in substitution processes at electron - deficiency centers (Part 2). *Ukrainian chemistry journal.* 2020. V. 86. N 8. P. 77–100. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.8.2020.77-100>
- Popov A. F. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants. *Pure Appl. Chem.* 2008. V. 80. P. 1381–1397. <https://doi.org/10.1351/pac200880071381>
- Serdyuk A. A., Mirgorodskaya A. B., Kapitanov I. V., Gathergood N., Zakharova L. Y., Sinyashin O. G., Karpichev Y. A. Effect of structure of polycyclic aromatic substrates on solubilization capacity and size of cationic monomeric and gemini 14-s-14 surfactant aggregates. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2016. V. 509. P. 613–622. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.068>
- Singh N., Karpichev Ye., Tiwari A. K., Kuca K., Ghosh K. K. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates. *J. Mol. Liq.* 2015. V. 208. P. 237–252. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.010>
- Singh N., Karpichev Y., Gupta B., Satnami M. L., Marek J., Kuca K., Ghosh K. K. Physicochemical Properties and Supernucleophilicity of Oxime-Functionalized Surfactants: Hydrolytic Catalysts toward Dephosphorylation of Di- and Triphosphate Esters. *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. P. 3806–3817. <https://doi.org/10.1021/jp310010q>
- Singh N., Karpichev Y., Sharma R., Gupta B., Sahu A., Manmohan L., Ghosh S. From α -nucleophiles to functionalized aggregates: exploring the reactivity of hydroxamate ion towards esterolytic reactions in micelles. *Org. Biomol. Chem.* 2015. V.13. P. 2827–2848. <https://doi.org/10.1039/C4OB2067G>
- Zakharova L. Y., Serdyuk A. A., Mirgorodskaya A. B., Kapitanov I. V., Gainanova G. A., Karpichev Y. A., Gavrilova E. L., Sinyashin O. G. Amino Acid-Functionalized Calix[4] Resorcinarene Solubilization by Mono- and Dicationic Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents.* 2016. V. 19. № 3. P. 493–499. <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1792-0>
- Zana R., Xia J. Gemini Surfactant: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. Eds., New York: Marcel Dekker, 2003. 385 P.
- Zubareva T. M., Anikeev A. V., Karpichev E. A., Red'ko A. N., Prokop'eva T. M., Popov A. F. Cleavable dicationic surfactant micellar system for the decomposition of organophosphorus compounds.

Theoretical and Experimental Chemistry. 2012. V. 47. P. 377–383. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9230-5>

References (translated & transliterated)

- Kapitanov, I. V., Serdyuk, A. A., Shumeiko, A. E., Prokopieva, T. M. & Popov, A. F. (2017). Kislotno-osnovnyye svoystva funktsionalizirovanykh PAV v mitselyarnykh sistemakh [Acid-base properties of functionalized surfactants in micellar systems]. *Ukrainian chemistry journal [Ukrainian Chemical Journal]*, 83 (8), 94–102 [in Russian].
- Bunton, C. A. (2006). The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism. *Adv. Colloid Interface Sci.* 123, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.008> [in English].
- Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Volumes 1 and 2. Edited by K. Holmberg, J. Wiley. West Sussex. (2002). 1110. <https://doi.org/10.1021/ja025281k> [in English].
- Kapitanov, I. V., Mirgorodskaya, A. B., Valeeva, F. G., Gathergood, N., Kuca, K., Zakharova, L. Y. & Karpichev, Y. (2017). Physicochemical properties and esterolytic reactivity of oxime functionalized surfactants in pH-responsive mixed micellar system. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 24, 143–159. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.039> [in English].
- Kapitanov, I. V. (2011). Nucleophilicity of micellar systems based on amphiphilic derivatives of 2-(oximinomethyl) imidazole in the decomposition of 4-nitrophenyl diethyl phosphate. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 47, 317–323. <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9221y> [in English].
- Mirgorodskaya, A. B., Karpichev, Y., Zamkharova, L., Yackevich, E., Kapitanov, I., Lukashenko, S., Popov, A., & Konovalov, A. (2014). Aggregation behavior and interface properties of mixed surfactant systems gemini 14-s-14/CTABr. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 457 (5). 435–432. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.026> [in English].
- Mirgorodskaya, A. B., Valeeva, F. G., Kushnazarova, R. A., Lukashenko, S. S., & Zakharova, L. Y. (2021). Catalytic Effect of Micellar Systems Based on Hydroxypiperidinium Surfactants in the Hydrolysis of a *p*-Nitrophenyl Phosphonate. *Kinetics and Catalysis*. 62, 82–88. <https://doi.org/10.1134/S0023158420060099> [in English].
- Pandya, S. J., Kapitanov, I. V., Banjare, M. K., Behera, K., Borovkov, V., Ghosh, K. K., & Karpichev, Y. E. (2022). Mixed Oxime-Functionalized IL/16-s-16 Gemini Surfactants System: Physicochemical Study and Structural Transitions in the Presence of Promethazine as a Potential Chiral Pollutant. *Chemosensors*. 10, 1–21. <https://doi.org/10.3390/chemosensors1002004> [in English].
- Pal, A., 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> [in English].
- Popov, A., Kapitanov, I., Serdyuk, A., & Shumeiko, A. (2020). Reactivity of nucleophiles and α -effect in substitution processes at electron - deficiency centers (Part 1). (2020). *Ukrainian chemistry journal*. 86 (7), 3–31. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.7.2020.3-31> [in English].
- Popov, A., Kapitanov, I., Serdyuk, A., & Shumeiko, A. Reactivity of nucleophiles and α -effect in substitution processes at electron - deficiency centers (Part 2). (2020). *Ukrainian chemistry journal*. 86 (8), 77–100. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.8.2020.77-100> [in English].
- Popov, A. F., (2008). Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants. *Pure Appl. Chem*. 80, 1381–1397. <https://doi.org/10.1351/pac200880071381> [in English].
- Serdyuk, A. A., Mirgorodskaya, A. B., Kapitanov, I. V., Gathergood, N., Zakharova, L.Y., Sinyashin, O. G., & Karpichev, Y. A. (2016). Effect of structure of polycyclic aromatic substrates on solubilization capacity and size of monomeric and gemini 14-s-14 surfactant aggregates. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 509, 613–622. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.068> [in English].
- Singh, N., Karpichev, Ye., Tiwari, A. K., Kuca, K., & Ghosh, K. K. (2015). Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates. *J. Mol. Liq.* 208, 237–252. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.010> [in English].
- Singh, N., Karpichev, Y., Gupta, B., Satnami, M. L., Marek, J., Kuca, K., & Ghosh, K. K. (2013). Physicochemical Properties and Supernucleophilicity of Oxime-Functionalized Surfactants: Hydrolytic Catalysts toward Dephosphorylation of Di- and Triphosphate Esters. *J. Phys. Chem. B*. 117, 3806–3817. <https://doi.org/10.1021/jp310010q> [in English].

Singh, N., Karpichev, Y., Sharma, R., Gupta, B., Sahu, A., Manmohan, L., & Ghosh, S. (2015). From α -nucleophiles to functionalized aggregates: exploring the reactivity of hydroxamate ion towards esterolytic reactions in micelles. *Org. Biomol. Chem.* 13, 2827–2848. <https://doi.org/10.1039/C40B2067G> [in English].

Zakharova, L. Y., Serdyuk, A. A., Mirgorodskaya, A. B., Kapitanov, I. V., Gainanova, G. A., Karpichev, Y. A., Gavrilova, E. L., & Sinyashin, O. G. (2016). Amino Acid-Functionalized Calix [4] Resorcinarene Solubilization by Mono- and Dicationic Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents.* 19 (3), 493–499. <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1792-0> [in English].

Zana, R., & Xia, J. (2003). Gemini Surfactant: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. Eds., New York: Marcel Dekker. 385 [in English].

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. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 47, 377–383. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9230-5> [in English].

Отримано: 22.05.2023

Прийнято: 13.06.2023