

胶束介质中 pH 效应对含硫化合物催化降解 β -乙二醇苯醚的影响

李小红, 张怡, 陈鑫, 吴德智

(贵州理工学院创新创业中心, 贵州贵阳 550003)

摘要: 本文以 β -乙二醇苯醚为原料, 研究了三种含硫亲核试剂在不同的 pH 下, 5 种不同的胶束中及巯基乙醇在两种溶剂中催化降解 β -乙二醇苯醚 (EGPE) 的反应情况。结果发现巯基乙醇在 1,4 二氧六环非质子性溶剂中反应速率远远大于在质子性溶剂乙醇。反应速率随着 1,4 二氧六环和乙醇的体积的增大而增大, 但是当 1,4 二氧六环和乙醇的体积增大到 14 mL (1,4 二氧六环和乙醇与水的比例为 7:3) 左右的时候, 速率突然有一个突跃, 达到最大值, 然后随着它们体积的增大, 速率减小。同时发现 pH 值的变化对五种胶束介质中亲核试剂的催化速率均有影响, 且随着 pH 的增大催化 EGPE 降解的反应速率迅速增加, 但是分别在超过它们的 pK_a 后又急速下降, 由此可见, 溶剂的极性、介电常数及环境的 pH 值对亲核试剂的催化活性均有影响。

关键词: β -乙二醇苯醚; 胶束介质; 动力学; 催化降解

文章编号: 1673-9078(2017)10-67-71

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.10.010

pH Effect on Degradation of β -ethylene Glycol Phenyl Ether Catalyzed by Sulfur Compounds in Micelle Media

LI Xiao-hong, ZHANG Yi, CHEN Xin, WU De-zhi

(Innovation and Entrepreneurship Center, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: Three sulfur-containing nucleophiles with different pH, five different kinds of micelle media and mercaptoethanol in two solvents were used to catalyze the degradation of β -ethylene glycol (EGPE) in this study. The results showed that the reaction rate was much greater in 1,4-dioxane than that in ethanol, reaction rate increased with the increase of volume of 1,4-dioxane and ethanol and then reached to the maximum when the volume of 1, 4-dioxane and ethanol increased to 14 mL (ratio of 1,4-dioxane with ethanol and water was 7:3), and then decreased with the volume exceeded 14 mL. Meanwhile, the change of pH value had an effect on the degradation rate in five different kinds of micelle media, and the reaction rate increased rapidly with the increase of pH and then decreased when the pH value exceeded pK_a . In conclusion, polarity of solvent, dielectric constant and pH value had an effect on the catalytic activity of nucleophiles.

Key words: β -ethylene glycol monophenyl ether; micelle media; kinetics; catalyze degradation

低聚木糖是目前发现的最好的食品用功能性低聚糖^[1], 由 2~7 个木糖以 β -1,4 糖苷键连接而成, 目前在饮料、保健食品、焙烤食品和甜点等食品中得到广泛应用。低聚木糖具有促使双歧杆菌增殖、抑制病原菌、增强机体免疫力、抵抗肿瘤和分解致癌物等功能^[2,3]。工业上生产低聚木糖主要以木质纤维素类物质为原料, 如玉米芯、甘蔗渣和秸秆等农产品副产物^[4]。因

收稿日期: 2017-04-27

基金项目: 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 LH 字 [2016] 7094); 创客空间 (筑科合同 [20151001] 2-7 号); 贵州省大学生创新创业项目 (201514440020)

作者简介: 李小红 (1984-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 生物质的降解及辅料开发

通讯作者: 吴德智 (1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 生物质的降解及辅料开发

此木质纤维素的利用成为大家关注的焦点。并且木质素又是可再生的生物资源, 它的降解产物可以提供种类众多的精细化工原料。基于以上原因木质素的降解就成为是近年来研究热点之一, 主要围绕木质素的改性及氧化降解, 常用的改性方法有氨化^[5]、磺化^[6]、氯化^[7,8]、烷基化^[9,10]、氧化^[11]和接枝共聚^[12]等。但这些方法都面临着一个相同的问题: 分解纤维素和木质素获得的有价值的功能基团化学物的含量不高, 缺乏选择性。目前还没有可行的方法很好的将木质素转化为化学品, 同时提取纤维素, 图 1 显示了一个典型的木质素片段。苯丙烷单体已被确定为典型的木质素的主要单位 (这是一个随机的生物体聚合物), 通过 C-O 键、 α -和 β -芳基烷基醚的连接方式从而联系在一起^[13]。 β -O-4 连接方式 (图 1 中虚线框突出部分) 大约占木

质素所有连接方式的 50%^[14]。因此选择性地降解 β -O-4 键, 可以将木质素的大分子结构降解成小片段, 同时保留芳香基的结构。

在本文中, 我通过选择性的催化降解 β -O-4 键中的醚键结构, 从而达到降解木质素的目的。而胶束催化在近年来发展的很快, 因为其良好的疏水微环境, 在模拟水解酶研究方面取得了一系列引人注目和具有重要学术意义的创新性成果^[15,16]。而以不含金属为活性中心的水解酶只有在胶束中来模拟它们的反应微环境, 已达到良好的催化效果。因此想将这一优良的体系运用在醚键的水解方面, 本文研究了不同 pH 值对三种催化剂在 5 种不同胶束介质中催化降解 β -乙二酞苯醚的影响。结果发现 pH 值的变化对五种胶束的催化速率均有影响, 且随着 pH 的增大 5 种胶束亲核试剂催化 EGPE 降解的反应速率迅速增加, 但是分别在超过它们的 pKa 后又急速下降。

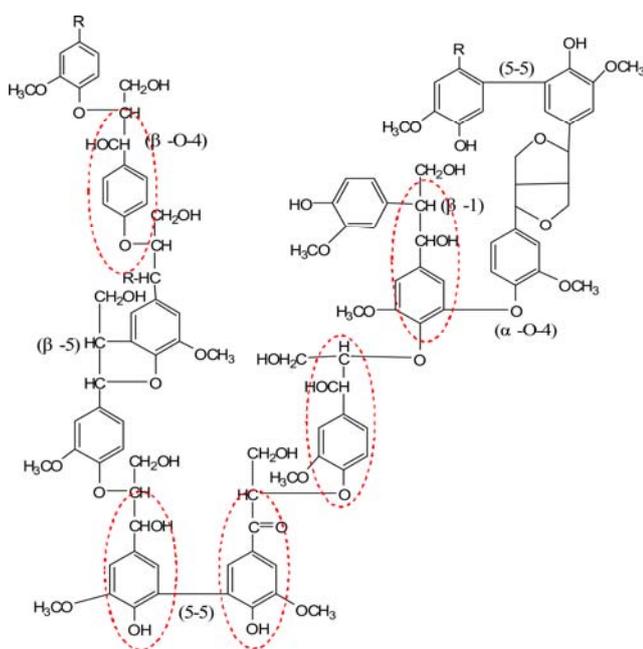


图 1 一部分典型的木质素结构

Fig.1 Typical structure of lignin fragment

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

UV-5300 型紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司); pHs-3C 数字酸度计(上海虹益仪器厂); 电热鼓风干燥箱(上海-恒科仪器有限公司); ZF-2 型三用紫外仪(上海安亭电子仪器厂); 气相色谱-质谱联用仪(5973 Network 6890N), 美国 Agilent 公司; 高效液相色谱法(Waters 1525 配 Waters2487 紫外检测器和 C-18 柱) waters 公司生产。

试剂: 巯基乙醇(ME), 半胱氨酸(Cys), 谷胱甘肽(GSH)(科龙试剂有限公司); β -乙二酞苯醚(EGPE)(科龙试剂有限公司)等均为市售分析纯试剂; 非离子表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(TX-100)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)从成都科龙试剂公司购买, 阴离子表面活性剂(十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为进口分装试剂从成都科龙试剂公司购买。双子表面活性剂 16-2-16 为自己合成, 合成路线如下^[16]:

将 N, N, N', N'-四甲基乙二胺和溴代十六烷按 1:3 的比例加入到装有无水乙醇的圆底烧瓶中(季胺化反应中, 为使产物形成双季胺盐, 因此反应过程中溴代烷要相对过量), 加热回流 24 h, 减压蒸馏除去溶剂乙醇, 所得到的粗产物用丙酮/乙醇重结晶五次, 干燥得目标产物(图 1)。Anal. Calcd. for C₃₈H₈₂N₂Br₂: C 62.81, H 11.29, N 3.86(%); Found: 61.96, H 11.02, N 3.58(%); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 0.9 (t, 6H, CH₂CH₃), 1.26 (m, 56H, CH₂), 1.83 (t, 4H, N-CH₂), 3.44-3.52 (s, 12H, N-CH₃), 3.73 (t, 4H, NCH₂CH₂N)。

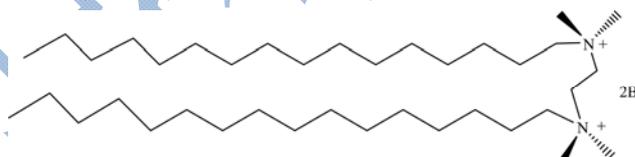


图 2 双子表面活性剂 16-2-16

Fig.2 Gemini surfactant 16-2-16

1.2 GCPE催化水解动力学实验

动力学实验是在恒温 60 ± 0.1 °C 和不同 pH 值的胶束溶液中, 利用 UV-5300 型紫外可见分光光度计测定的。反应初始时, 用微型加量器将 30 μ L、0.001 mol/L 的 EGPE 溶液注入到 3 mL 含反应试剂的比色皿中。在波长 288 nm 时测定其水解产物苯酚的吸光度随时间的变化而获其动力学数据。通过紫外检测苯酚的生成量在碱性条件下的吸光度随时间的变化, 证明了在实验过程中的反应条件下, 其反应模型符合一级反应, 因此按一级反应的公式计算其表现反应常数。反应的表现速率常数 k_{obsd} 根据方程式 $\ln(A_{\infty}-A_t)-\ln(A_{\infty}-A_0)=-k_{obsd}t$, 用 $\ln(A_{\infty}-A_t)$ 对时间 t 作图, 采用最小二乘法拟合得到(相关系数 $R \geq 0.998$)。方程式中的 A_{∞} 通过以下方法得到: 将标准的苯酚溶液加入到 3 mL 含反应试剂的比色皿中, 使比色皿中的苯酚的浓度为 2×10^{-4} mol/L, 而后将比色皿中的溶液混合均匀, 在 pH11 时, 288 nm 处测苯酚的吸光度, 此时的吸光度即为 A_{∞} 。在实验过程中, 所得到的每一个实验值均是三次实验结果的平均值, 其标准偏差均不大于 3%。

2 结果与讨论

2.1 三种亲核试剂在胶束中催化EGPE降解的

表观速率常数

五种表面活性剂(CTAB、TX-100、SDS、SDBS和双子表面活性剂 16-2-16)在 25 °C 的临界胶束浓度 (cmc)分别为: 9.4×10^{-4} mol/L、 3.3×10^{-4} mol/L、 8.0×10^{-3} mol/L、 1.6×10^{-3} mol/L 和 3.11×10^{-6} mol/L^[17]。在本实验中所用的 CTAB、TX-100、SDS、SDBS 和双子表面活性剂 16-2-16 的溶液浓度分别为 0.01 mol/L、0.001 mol/L、0.01 mol/L、0.01 mol/L 和 0.01 mol/L，它们的浓度远大于其自身的 cmc，故在水溶液中均能形成胶束，因此动力学测试是在胶束缓冲溶液中进行的。

表 1 60 °C，在 pH 为 11 时乙二醇苯醚在不同胶束中的降解的表观速率常数

Table 1 Apparent rate constant of ethylene glycol phenyl ether degradation in different micelles at pH11 and 60 °C

System	$10^6 k_{obs} / s^{-1}$
CTAB	4.24
16-2-16	4.76
TX-100	6.48
SDS	6.81
SDBS	31.8
buffer	1.79

注：[EGPE]= 1×10^{-3} mol/L，[ME]= 5×10^{-2} mol/L。

[CTAB]=0.01 mol/L，[TX-100]=0.001 mol/L，[SDS]=0.01 mol/L，[SDBS]=0.01 mol/L，[16-12-16]=0.01 mol/L。

2.2 巯基乙醇在 1,4 二氧六环和乙醇溶剂催化

EGPE降解的表观速率常数

图 3 和图 4 分别为 1,4 二氧六环和乙醇与水在不同比例下，以巯基乙醇为亲核试剂的醚键降解反应动力学。从图 3 和图 4 可知在 20 mL 的反应液中刚开始反应速率随着 1,4 二氧六环和乙醇的体积的增大而增大，但是当 1,4 二氧六环和乙醇的体积增大到 14 mL 左右的时候，速率突然有一个突跃，达到最大值，也就是 1,4 二氧六环和乙醇与水的比例为 7:3 的时候，然后随着它们体积的增大，速率反而减小了。也就是说反应溶液的极性和介电常数对反应有比较大的影响，经过粗略的计算，在比例为 7:3 的时候溶液是介电常数为 30~40 之间。这个实验主要说明微环境（极性和介电常数）对反应的重要性，也解释了胶束中反

应加速的问题。

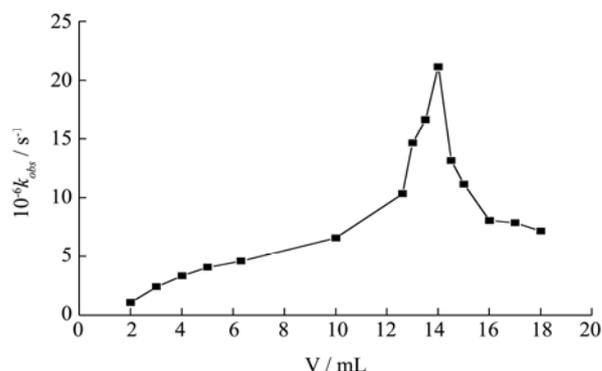


图 3 60 °C，乙二醇苯醚降解的表观速率常数在 pH 为 11 时随 1,4-二氧六环的体积的变化图

Fig.3 Apparent rate constant of ethylene glycol phenyl ether degradation at pH 11 and 60 °C with the change of 1,4-dioxane volume

注：[EGPE]= 1×10^{-3} mol/L，[ME]= 5×10^{-2} mol/L，V=20 mL(水和 1,4-二氧六环总体积)，图中横坐标为反应液中 1,4-二氧六环体积。

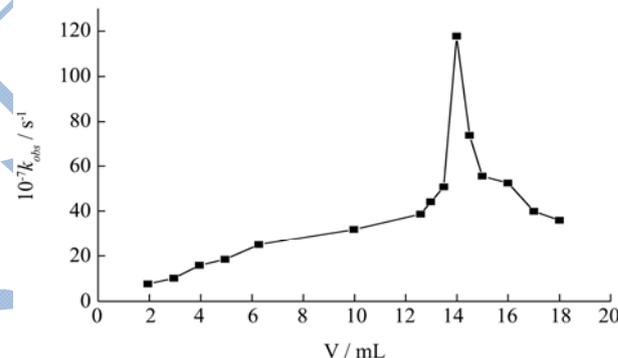


图 4 60 °C，乙二醇苯醚降解的表观速率常数在 pH 为 11 时随乙醇的体积的变化图

Fig.4 Apparent rate constant of ethylene glycol phenyl ether at degradation pH 11 and 60 °C with the change of ethanol volume

注：[EGPE]= 1×10^{-3} mol/L，[ME]= 5×10^{-2} mol/L，V=20 mL(水和乙醇总体积)，图中横坐标为反应液中乙醇体积。

同时从图中也可知图 3 反应速率比图 4 要快的多，图 3 在 1,4 二氧六环和水中反应，是非质子性溶剂，而图 4 乙醇，质子性溶剂。在亲核进攻的反应过程中，在进攻的亲核试剂和底物形成一个新键，因为亲核的“进攻试剂”具有自由电子对，试剂的亲核性越强，自由电子对就越容易参与化学结合。但是，亲核试剂的亲核由它的碱性和极化度决定，极化度受溶剂的影响不大，但是碱性却和溶剂有很大的关系。在质子性溶剂中主要是由氢键结合作用削弱亲核的亲核反应能力和碱性。阴离子在非质子性溶剂被溶剂化的程度比在质子性溶剂中小的多，在非质子性溶剂中阴离子几乎以“裸”离子的形式存在，因此是极活泼的离子，亲核

能力也就更强。所以在 1,4 二氧六环非质子性溶剂中反应速率远远大于在质子性溶剂乙醇。从图中也可以看出溶剂的极性和介电常数对反应有很大的影响，这点在胶束反应的过程中也可以进一步得到确认。

2.3 pH-速率曲线

为了研究胶束催化体系的酸度对 EGPE 水解速率的影响，我们在 pH=8.0~11.5 之间，围绕三种亲核试剂的 pKa 值考察了分别考察了它们在 5 个 pH 值条件下速率与 pH 之间的关系。研究发现，三种亲核试剂在整个考察的 pH 范围内，EGPE 催化水解的表现速率常数均随着 pH 值的增大而增加，然后超过其 pKa 值后均随着 pH 值的增大而减小。这可从表 2~4 中的相关数据得到证实。得到一个正如天然酶一样的“钟形曲线”，如图 5~7，这说明在反应过程中反应体系对酸碱性很敏感，溶液中的酸碱性和反应速率有着很大的关系。

表2 巯基乙醇在下面五种胶束中，不同的pH值下催化降解EGPE的 k_{obs}

Table 2 Apparent rate constant k_{obs} of EGPE degradation in five kinds of micelles at different pH values by mercapto ethanol

pH	$10^6 k_{obs} (s^{-1})$				
	CTAB	16-2-16	TX-100	SDS	SDBS
9.5	0.91	1.02	1.52	1.71	10.3
10	1.52	1.73	2.01	2.41	15.4
10.5	2.54	2.63	3.67	3.88	19.6
11	4.24	4.76	6.48	6.81	31.8
11.5	3.04	3.27	5.13	5.32	28.7

注： [EGPE]= 1×10^{-3} mol/L, [ME]= 5×10^{-2} mol/L。
[CTAB]=0.01 mol/L, [TX-100]=0.001 mol/L, [SDS]=0.01 mol/L, [SDBS]=0.01 mol/L, [16-12-16]=0.01 mol/L。

表3 半胱氨酸在下面五种胶束中，不同的pH值下催化降解EGPE的 k_{obs}

Table 3 Apparent rate constant k_{obs} of EGPE degradation in five kinds of micelles at different pH values by cysteine

pH	$10^6 k_{obs} (s^{-1})$				
	CTAB	16-2-16	TX-100	SDS	SDBS
7.5	5.21	8.52	11.3	14.8	16.2
8.0	8.74	13.6	15.5	18.5	24.8
8.5	16.7	21.1	25.4	32.1	40.1
9.0	12.1	18.6	23.2	29.8	38.7
9.5	8.21	14.8	20.8	27.2	35.8

注： [EGPE]= 1×10^{-3} mol/L, [Cys]= 5×10^{-2} mol/L。
[CTAB]=0.01 mol/L, [TX-100]=0.001 mol/L, [SDS]=0.01 mol/L, [SDBS]=0.01 mol/L, [16-12-16]=0.01 mol/L。

表4 谷胱甘肽在下面五种胶束中，不同的pH值下催化降解EGPE的 k_{obs}

Table 4 Apparent rate constant k_{obs} of EGPE degradation in five kinds of micelles at different pH values by glutathione

pH	$10^6 k_{obs} (s^{-1})$				
	CTAB	16-2-16	TX-100	SDS	SDBS
8.5	8.21	↓	9.28	10.7	12.8
9.0	11.2	↓	13.1	15.6	18.8
9.5	20.3	↓	22.1	30.1	35.7
10.0	15.1	↓	18.8	27.1	32.1
10.5	11.2	↓	16.1	25.1	29.2

注： [EGPE]= 1×10^{-3} mol/L, [GSH]= 5×10^{-2} mol/L。
[CTAB]=0.01 mol/L, [TX-100]=0.001 mol/L, [SDS]=0.01 mol/L, [SDBS]=0.01 mol/L, [16-12-16]=0.01 mol/L。“↓”表示不溶于16-12-16。

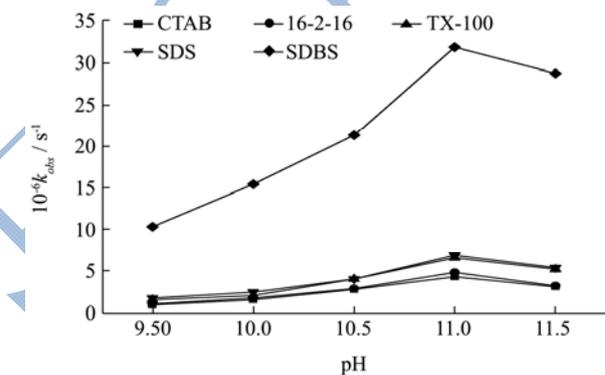


图5 巯基乙醇在下面五种胶束中，不同的pH值下催化降解EGPE的 k_{obs}

Fig.5 Apparent rate constant k_{obs} of EGPE degradation in five kinds of micelles at different pH values by mercapto ethanol

注： [EGPE]= 1×10^{-3} mol/L, [ME]= 5×10^{-2} mol/L。
[CTAB]=0.01 mol/L, [TX-100]=0.001 mol/L, [SDS]=0.01 mol/L, [SDBS]=0.01 mol/L, [16-12-16]=0.01 mol/L。

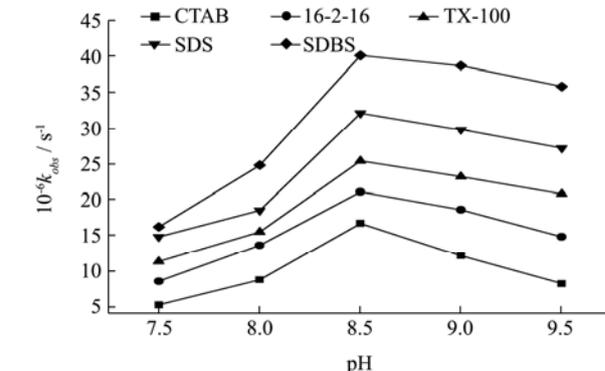


图6 半胱氨酸在下面五种胶束中，不同的pH值下催化降解EGPE的 k_{obs}

Fig.6 Apparent rate constant k_{obs} of EGPE degradation in five kinds of micelles at different pH values by cysteine

注： [EGPE]= 1×10^{-3} mol/L, [Cys]= 5×10^{-2} mol/L。

[CTAB]=0.01 mol/L, [TX-100]=0.001 mol/L, [SDS]=0.01 mol/L,
[SDBS]=0.01 mol/L, [16-12-16]=0.01 mol/L。

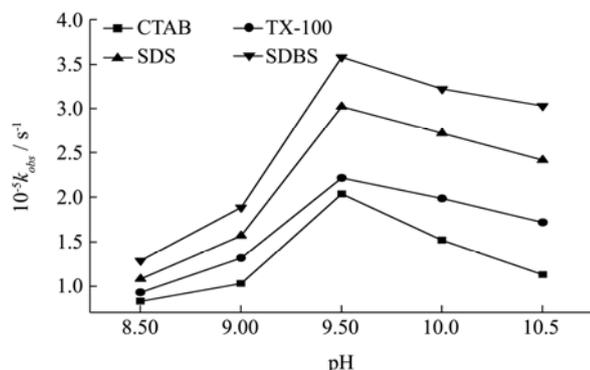


图7 谷胱甘肽在下面五种胶束中,不同的pH值下催化降解EGPE的 k_{obs}

Fig.7 Apparent rate constant k_{obs} of EGPE degradation in five kinds of micelles at different pH values by glutathione

注: [EGPE]= 1×10^{-3} mol/L, [GSH]= 5×10^{-2} mol/L。

[CTAB]=0.01 mol/L, [TX-100]=0.001 mol/L, [SDS]=0.01 mol/L,
[SDBS]=0.01 mol/L, [16-12-16]=0.01 mol/L。

图5~7保持亲核试剂的浓度一定的条件下,EGPE降解的表观速率常数 k_{obs} 对pH的依赖关系。从图中可以看出,pH值的变化对五种胶束的催化速率均有影响,尤其对阳离子胶束CTAB有很大的影响。随着pH的增大5种胶束亲核试剂催化EGPE降解的反应速率迅速增加,pH-速率曲线上升很快。然后分别在超过它们的pKa后又急速下降,由此可见,溶液的pH对胶束中亲核试剂的催化活性影响很大。

3 结论

本文研究了三种含硫亲核试剂在不同的pH值下,不同胶束介质及两种溶剂中催化降解 β -乙二酯苯醚的表观速率常数。以巯基乙醇为催化剂,发现在1,4-二氧六环非质子性溶剂中表观速率常数远远大于质子性溶剂乙醇。阴离子在非质子性溶剂被溶剂化的程度比在质子性溶剂中小的多,在非质子性溶剂中阴离子几乎以“裸”离子的形式存在,因此是极活泼的离子,亲核能力也就越强。并且在质子性溶剂中亲核试剂的碱性比在非质子性溶剂中小的多,而碱性的强弱会影响亲核试剂亲核进攻能力。此外,pH值的变化对三种含硫亲核试剂在五中胶束介质中催化降解 β -乙二酯苯醚的催化速率均有影响,随着pH的增大5种胶束介质中亲核试剂催化降解 β -乙二酯苯醚的反应速率迅速增加,但是分别在超过它们的pKa后又急速下降,由此可见,溶液的pH值对胶束介质中亲核试剂的催化活性影响很大。

参考文献

- [1] 王海,李理特,石波.用玉米芯酶法制备低聚木糖[J].食品科学,2002,23(5):81-83
WANG Hai, LI Li-te, SHI Bo. Preparation of xylo-oligosaccharides by enzymatic hydrolysis of corncob [J]. Journal of Food Science, 2002, 23(5): 81-83
- [2] Van Laere K M J, Hartemink R, Bosveld M, et al. Fermentation of plant cell wall derived polysaccharides and their corresponding oligosaccharides by intestinal bacteria [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(6): 1644-1652
- [3] Critenden R, Karppinen S, Ojanen S. *In vitro* fermentation of cereal dietary fiber carbohydrates by probiotic and intestinal bacteria [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2002, 82(8): 781-789
- [4] A Moure, P Gullón, H Domínguez, et al. Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(9): 1913-1923
- [5] 江启沛,张小勇,李佐虎.草浆碱木素过氧化氢氧化氨解制备氨化木质素缓释肥料的研究[J].环境工程学报,2009,3(2):279-284
JIANG Qi-pei, ZHANG Xiao-yong, LI Zuo-hu. Study on amm oxidation of straw-pulp alkaline lignin by hydrogen peroxide to slow-release fertilize [J]. Chinese Journal of Environmental Engineerin, 2009, 3(2): 279-284
- [6] Liu H, Zhu J Y, Fu S Y. Effects of lignin-metal complexation on enzymatic hydrolysis of cellulose [J]. J. Agric. Food Chem., 2010, 58(12): 7233-7238
- [7] Li H, Yuan X Z, Zeng G M, et al. The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol [J]. Bioresource Technol., 2010, 101(8): 2860-2866
- [8] Kapicha A N, Korneichik T V, Hatakka A, et al. Oxidizability of unsaturated fatty acids and of a non-phenolic lignin structure in the manganese peroxidase-dependent lipid peroxidation system [J]. Enzyme Microb. Tech., 2010, 46(2): 136-140
- [9] Nie J Q, Chen H W, Song Q H, et al. O-Methylation of the phenolic bio-oil with dimethyl carbonate in an ionic liquid [bmim]Cl [J]. Energy Fuels, 2010, 24(10): 5722-5726
- [10] Ishida Y, Goto K, Yokoi H, et al. Direct analysis of phenolic extractives in wood by thermochemolysis-gas chromatography in the presence of tetrabutylammonium hydroxide [J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis., 2007, 78: 200-206
- [11] Díaz-González M, Vidal T, Tzanov T. Phenolic compounds as enhancers in enzymatic and electrochemical oxidation of

- veratryl alcohol and lignins [J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2011, 89(6): 1693-1700
- [12] Ye J H, Dong J J, Lu J L, et al. Effect of graft copolymerization of fir sawdust lignocellulose with N-vinylpyrrolidone on adsorption capacity to tea catechins [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2010, 81(2): 441-447
- [13] Kapicha A N, Korneichik T V, Hatakka A, et al. Oxidizability of unsaturated fatty acids and of a non-phenolic lignin structure in the manganese peroxidase-dependent lipid peroxidation system [J]. *Enzyme Microb. Tech.*, 2010, 46(2): 136-140
- [14] Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemical [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107(6): 2411-2502
- [15] Qiu L-G, Jiang X, Gu L-N, et al. Gemini metallomicellar catalysis: hydrolysis of p-nitrophenyl picolinate catalyzed by Cu(II) and Ni(II) complexes of macrocyclic ligands in gemini surfactant micelles [J]. *J. M. Catal. A-Chem.*, 2007, 277(1-2): 15-20
- [16] Jiang W D, Du J, Yu X Q, et al. Metallomicellar catalysis: accelerated hydrolysis of BNPP by copper(II), zinc(II), and nickel(II) complexes of long alkanol-imidazole in CTAB micellar solution [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2004, 273(2): 497-504