

Светлой памяти выдающегося химика и наставника,
заслуженного деятеля науки РФ, профессора, доктора химических наук,
члена редколлегии журнала “Кинетика и катализ”
Темкина Олега Наумовича посвящается

ОКИСЛЕНИЕ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА АКТИВИРОВАННЫМИ ФОРМАМИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2024 г. Т. В. Безбожная^a, *, А. К. Любимова^a, В. Л. Лобачев^a

^aФГБНУ “Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко”,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, ДНР, 283048 Россия

*e-mail: b.t.v.57@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.10.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 25.10.2024 г.

Разработка экологически безопасных и эффективных методов утилизации химического оружия является важной задачей в обеспечении экологической стабильности окружающей среды, уменьшении степени риска аварийных ситуаций. В обзоре проведен сравнительный анализ безметаллических систем окисления диэтилсульфида (Et_2S) – имитатора боевого отравляющего вещества иприта (2,2'-дихлордиэтилсульфида) на основе пероксида водорода и его активаторов, отвечающих требованиям “зеленой химии”. Проанализированы пути повышения растворимости тиоэфира в реакционной смеси, обеспечивающие увеличение скорости окисления. Предложен выбор систем окисления в зависимости от pH и состава реакционной среды.

Ключевые слова: диэтилсульфид, окисление, пероксид водорода, бикарбонат натрия, борная кислота, пероксоборат натрия, ацетонитрил

DOI: 10.31857/S0453881124050066, **EDN:** QVJXLO

ВВЕДЕНИЕ

Значение и важность проблемы утилизации химического оружия привлекают внимание многих исследователей [1–3]. Традиционные методы обезвреживания отравляющих веществ (ОВ) – термический, химический с использованием различных реагентов и биологический [2, 3].

Сокращения и обозначения: ОВ – отравляющее вещество; Et_2S – диэтилсульфид; ПВ – пероксид водорода; ПАВ – поверхностно-активное вещество; ДСН – додецилсульфат натрия; ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид; ГК–МЦИХ – сомичеселлярная система 1-цетил-3-(2-оксаминоэтил-2-он)-имидазолий хлорид–1-метил-3-цетилимидазолий хлорид; МПБ – монопероксоборат, $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OON})^-$; ДПБ – дипероксоборат, $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OON})_2^-$; ПБ – натриевая соль пероксобората, $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MeCN – ацетонитрил; K_M – константа равновесия образования МПБ; K_D – константа равновесия образования ДПБ; k_M – константа скорости каталитического маршрута окисления диэтилсульфида с МПБ; k_D – константа скорости каталитического маршрута окисления диэтилсульфида с ДПБ.

В Конвенции по химическому оружию [4] отмечается, что ОВ нельзя ликвидировать методами открытого сжигания, т.к. образующиеся при этом продукты оказываются более токсичными. Поэтому актуальной задачей современной науки по химической безопасности является развитие экологически безопасных для окружающей среды методов утилизации боевых ОВ.

Методы обеззараживания сернистого иприта (2,2'-дихлордиэтилсульфида) [5–8], отравляющего вещества кожно-нарывного действия, как правило, основываются на нуклеофильном замещении хлора по реакции гидролиза [2] или путем окисления. Однако использование реакций гидролиза имеет существенные ограничения [9], связанные с высокой гидрофобностью иприта и образованием такого токсичного продукта, как HCl, а в реакциях окисления часто применяются токсичные и агрессивные дезактиваторы, такие как пероксисульфаты, азотная кислота, гипо-

хлорит [5–8]. Совершенствование существующих методов утилизации иприта предполагает поиск экологически чистых окислительных систем, повышение его растворимости при сохранении высокой скорости окисления, а также прекращение реакции на стадии образования сульфоксида, т.к. дальнейшее окисление приводит к сульфону, токсичность которого соразмерна с токсичностью иприта [5, 10].

Пероксид водорода (ПВ) является наиболее востребованным окислителем в связи со своей экологичностью (в результате окисления образуется вода), доступностью и высокому содержанию активного кислорода (47 мас. %). Однако H_2O_2 проявляет низкую активность в реакциях с сульфидами, что требует его активации.

Увеличить эффективность действия пероксида водорода можно, изменяя pH среды [11–13]. Скорость окисления сульфидов растет при $\text{pH} < 1.5$, в области $\text{pH} 2\text{--}9$ выходит на плато, снижается при $\text{pH} > 9$ [4–6], что, соответственно, связано с участием в качестве активных частиц протонированной формы пероксида водорода (HOONH_2^+), нейтральной формы (HOON), и гидропероксид-аниона (^-OON) (схема 1).

Значения констант скорости реакций тиоэфира в слабокислотных, нейтральных и щелочных средах ($\text{pH} 2\text{--}12$) [13] с участием частиц HOON , ^-OON составляют $k_{\text{HOON}} = 2.8 \times 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $k_{^-\text{OON}} = 0.42 \times 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно. При $\text{pH} < 1$ реакция с участием HOONH_2^+ протекает с константой скорости $k_{\text{HOONH}_2^+} = 244 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Однако такие системы с высокой кислотностью имеют проблемы в их практическом применении.

Концентрации протонированной, нейтральной и депротонированной форм ПВ во всем диапазоне кислотности определяли при $\text{p}K_a$ пероксида водорода равном 11.2 [13].

Цель настоящей обзорной работы – сравнение эффективности окислительных систем на основе пероксида водорода с использованием безметаллических активаторов. В качестве объ-

екта исследования был выбран диэтилсульфид (Et_2S) как имитатор ОВ иприта, т.к. он подобен иприту по реакционной способности и гидрофобным свойствам. Рассматриваемые активаторы пероксида водорода отвечают требованиям “зеленой химии”.

БИКАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА

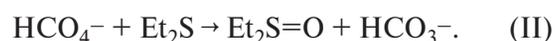
Эффективным активатором H_2O_2 является бикарбонат-ион. Важная особенность бикарбонатной системы – эффективность в нейтральной или слабощелочной среде, компоненты системы недорогие и экологически чистые.

Активирующее действие гидрокарбонат-иона связано с генерированием в системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCO}_3^-$ иона пероксикарбоната водорода HCO_4^- (1), который является более сильным двухэлектронным окислителем ($E^\circ = 1.8 \text{ В}$ [14]), чем пероксид водорода [14–18].



В системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCO}_3^-$ pH-зависимость констант скорости от кислотности подобна pH-зависимости в отсутствие бикарбонат-анионов (рис. 1): пероксикарбонат ион эффективен в области $\text{pH} 7\text{--}9$, при $\text{pH} > 9$ скорость окисления резко снижается [14, 16].

Константа скорости убыли субстрата в присутствии бикарбоната при $\text{pH} 7\text{--}12$ примерно в 1.3 раза выше (рис. 1), чем в системе только с пероксидом водорода, за счет вклада каталитического маршрута с участием пероксимонокарбоната (II):



Авторы [18] полагают, что резкое снижение скорости окисления сульфида при $\text{pH} > 9.5$ в системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCO}_4^-$ связано с тем, что процесс окисления включает маршрут как с H_2O_2 , так и с анионом HO_2^- ; концентрация последнего увеличивается с повышением pH, тогда как его окислительная способность ниже, чем у ней-

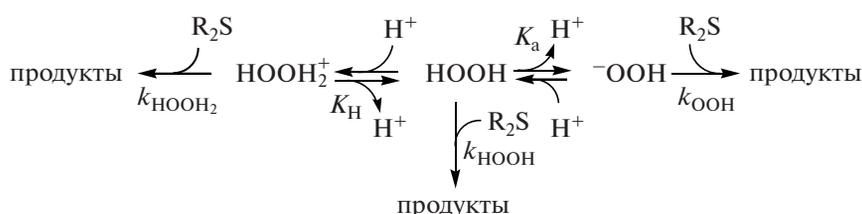


Схема 1. Состояние пероксида водорода в различных средах.

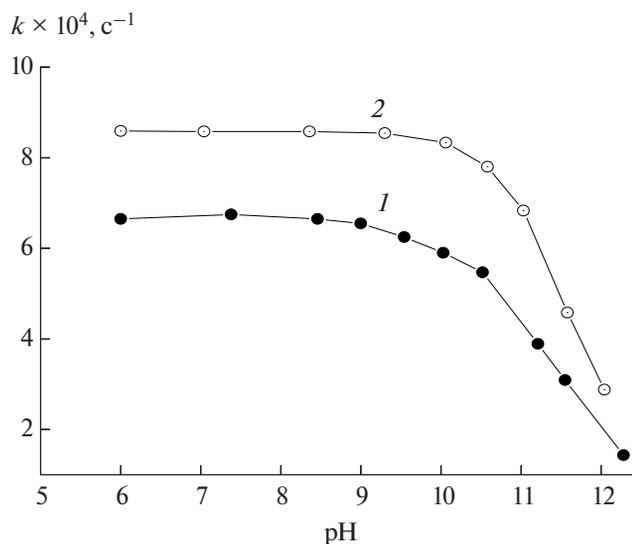


Рис. 1. pH-Зависимости констант скорости окисления Et_2S в системах: 1 – H_2O_2 (0.03 моль/л), 2 – H_2O_2 (0.03 моль/л) – NaHCO_3 (0.006 моль/л) [22].

тральных форм [14, 20]. Повышение pH также приводит к уменьшению концентрации активной формы окислителя в результате диссоциации ионов HCO_4^- [16], а образующиеся ионы CO_4^{2-} являются более слабыми окислителями, чем их протонированная форма [19, 21].

Эффект любого противоиона в катализе бикарбонатом натрия, бикарбонатом калия и бикарбонатом аммония пренебрежимо мал, а источник бикарбоната не оказывает существенного влияния на скорость окисления [16]. Вместе с тем, алкилированные катионы аммония (RNH_3^+) могут быть использованы для повышения растворимости катализатора в менее полярных средах. Ионная сила не оказывает существенного влияния на скорость реакции

(в качестве поддерживающего электролита применяли фосфат аммония) [16].

В водно-спиртовых средах растворимость диэтилсульфида растет. Так для систем вода–спирт (30 об. %) в ряду $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH} - i\text{-PrOH} - t\text{-BuOH}$ растворимость увеличивается в 12, 18, 23 раза соответственно по сравнению с водой (фосфатный буфер, $\mu = 0.2$). В этом же ряду с увеличением содержания спирта в системе константы скорости как каталитического с участием пероксимонокарбоната ($k_{\text{кат}}$), так и некаталитического маршрутов в отсутствие бикарбоната ($k_{\text{ПВ}}$) снижаются (табл. 1) [14]. Увеличение растворимости Et_2S в смесях $\text{H}_2\text{O}-\text{ROH}$ позволяет компенсировать уменьшение в константах скорости и обеспечить высокую скорость его окисления.

Другой возможный путь повышения растворимости тиоэфиров – их солюбилизация поверхностно-активными веществами (ПАВ). Авторы [23] исследовали влияние нейтральных, анионных и катионных ПАВ на скорость окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и пероксимонокарбонатом в водных растворах. В качестве нейтрального ПАВ использовали Тритон X-100, анионного – додецилсульфат натрия (ДСН), и катионного – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), а также изучили окисление Et_2S в сомицеллярной системе 1-цетил-3-(2-оксаминоэтил-2-он)-имидазолий хлорид–1-метил-3-цетилимидазолий хлорид (ГК–МЦИХ) с соотношением компонентов 1 : 5 (схема 2).

Для всех изученных систем скорости окисления диэтилсульфида пероксидом водорода незначительно снижаются с увеличением концентрации ПАВ, причем эффект возрастает в ряду $\text{ДСН} < \text{ГК}-\text{МЦИХ} \approx \text{Тритон} < \text{ЦТАБ}$ [23] (рис. 2).

Таблица 1. Константы скорости окисления диэтилсульфида пероксидом водорода ($k_{\text{ПВ}}$) и пероксимонокарбонатом ($k_{\text{кат}}$) в водных и водно-спиртовых средах при pH 7.6–8.1 и температуре 25°C [14]

Растворитель (об. %)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, М	$k_{\text{ПВ}} \times 10^2$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_{\text{кат}}$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_{\text{кат}}/k_{\text{ПВ}}$
Фосфатный буфер ($\mu = 0.2$)	0.005–0.05	2.7 ± 0.2	2.3	86
$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (70 : 30)	0.01–0.07	1.9 ± 0.1	2.1	110
$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$ (70 : 30)	0.03–0.3	0.75 ± 0.03	0.67 ± 0.07	90
$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$ (40 : 60)	0.1–1.0	0.17 ± 0.01	0.20 ± 0.03	120
$\text{H}_2\text{O}-t\text{-BuOH}$ (70 : 30)	0.03–0.4	0.47 ± 0.02	0.33 ± 0.07	72

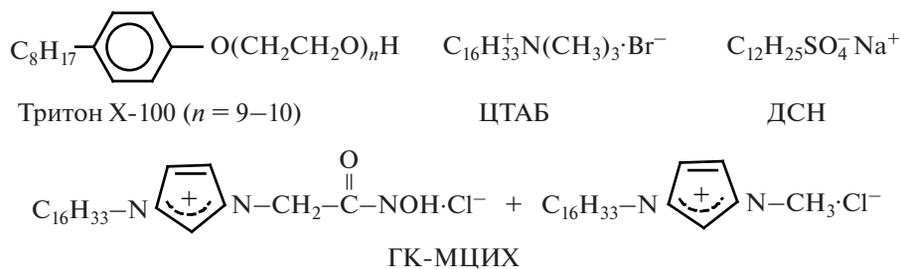


Схема 2. Структурные формулы ПАВ.

Авторы [23] предположили, что уменьшение скорости окисления Et_2S пероксидом водорода связано с тем, что плохо растворимый в воде диэтилсульфид частично связывается мицеллами, при этом его концентрация и, как следствие, скорость в водной фазе падает. Пероксид водорода в мицеллярную фазу не распределяется, и окисление Et_2S в мицеллярной фазе не идет.

По влиянию на скорость окисления Et_2S пероксимоникарбонатом изученные ПАВ делятся на две группы [23] (рис. 3). Для катионного ЦТАБ и сомицелл (ГК–МЦИХ) наблюдаемая константа скорости растет с увеличением [ПАВ], в то время как для нейтрального (Тритон) и катионного (ДСН) – снижается. Можно предположить, что в случае катионных ПАВ субстрат и анионный реагент HSO_4^- связывается мицеллами (последний за счет электростатического взаимодействия) и реакция протекает параллельно

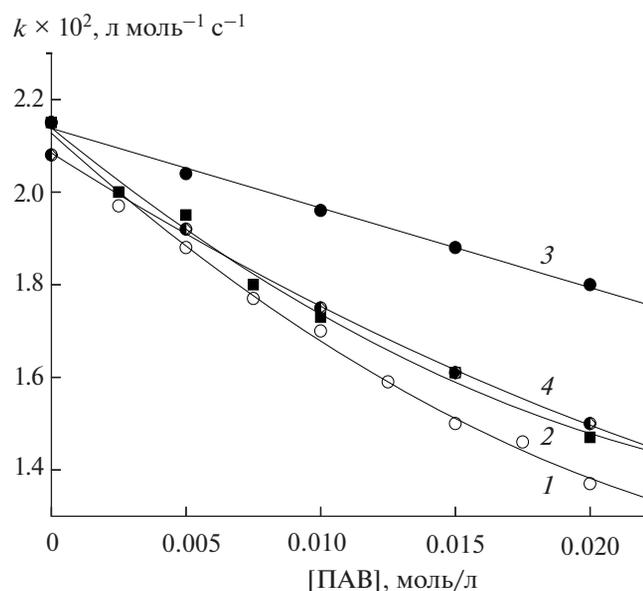


Рис. 2. Зависимости констант скорости окисления диэтилсульфида пероксидом водорода от концентрации ПАВ: ЦТАБ (1), тритона (2), ГК-МЦИХ (3) и ДСН (4) [23].

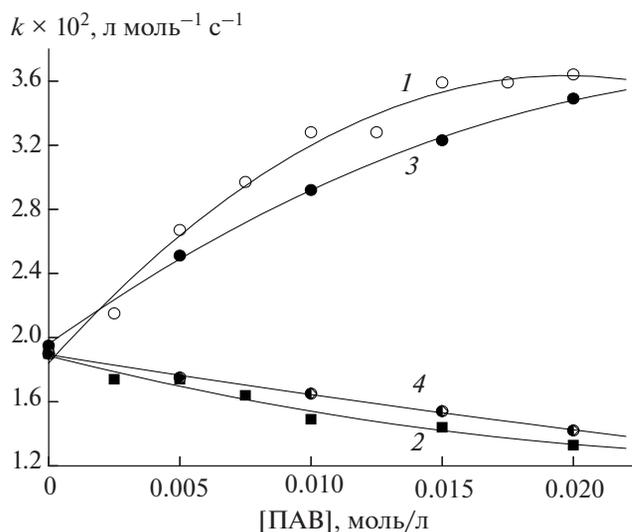


Рис. 3. Зависимости констант скорости окисления диэтилсульфида пероксимоникарбонатом от концентрации ПАВ: ЦТАБ (1), тритона (2), ГК-МЦИХ (3) и ДСН (4) [23].

в водной и мицеллярной фазах. Нейтральные и катионные ПАВ сольбилизируют только субстрат, но не пероксимоникарбонат, и реакция протекает только в водной фазе.

Наибольшие значения констант связывания субстрата и катализатора HSO_4^- мицеллами наблюдаются для ЦТАБ (28 и 22 л/моль соответственно [23]). Этот факт, а также высокие скорости окисления при 25°C делают эту систему перспективной для конструирования новых систем обеззараживания.

БОРАТНАЯ СИСТЕМА

Эффективным активатором H_2O_2 в окислении диэтилсульфида является борная кислота. Активирующий эффект $\text{B}(\text{OH})_3$ связывают [20, 24–26] с образованием активных анионов монопероксобората $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OON})^-$ (МПБ) с константой равновесия K_M и дипероксобората $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OON})_2^-$ (ДПБ) с константой равновесия K_D (схема 3):

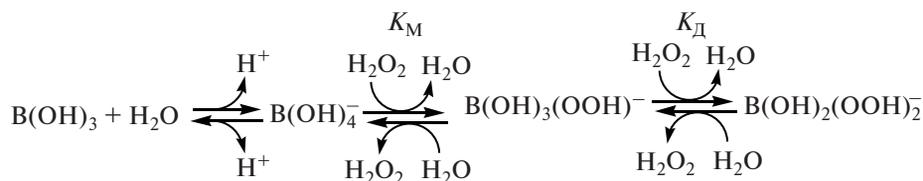


Схема 3. Состояние борной кислоты в растворах.

Зависимость констант скорости каталитического маршрута окисления Et_2S от кислотности среды имеет вид кривых с максимумом при $\text{pH} \sim 10\text{--}11$ (рис. 4) [24].

В смесях $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{ROH}$ с соотношением компонентов (об. %) 70 : 30 [24] растворимость диэтилсульфида (величина, обратная отношению концентраций Et_2S в газовой фазе и в растворе $\alpha = [\text{Et}_2\text{S}]_r/[\text{Et}_2\text{S}]_p$ [27]) выше, чем в воде, а значения констант скорости каталитических маршрутов с МПБ (k_M) и ДПБ (k_D) уменьшаются в ряду $\text{НОС}_2\text{H}_4\text{ОН} > \text{EtOH} > i\text{-PrOH} > t\text{-BuOH}$, при этом во всех средах $k_D \gg k_M \geq k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (табл. 2). Наибольший интерес представляет система этиленгликоль–вода, для которой снижение констант скорости по сравнению с водными растворами ($k_{\text{H}_2\text{O}}$) наименьшее, а каталитический эффект бората высок.

Скорость окисления диэтилсульфида в системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--}\text{V(OH)}_3$ может быть увеличена за счет введения катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) [28]. С повышением концентрации последнего при $\text{pH} 9.0$ и 25°C значения констант скорости реакции Et_2S в такой системе растут в отличие от системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--}\text{Et}_2\text{S}$ (рис. 5). Увеличение скорости окисления Et_2S пероксоборатами с ростом [ЦТАБ] вероятно связано с тем, что мицеллы катионного ПАВ связывают как субстрат, так и анионные реагенты $\text{V(OH)}_3(\text{OOH})^-$ и $\text{V(OH)}_2(\text{OOH})_2^-$ (последние – за счет электростатического взаимодействия), и реакция протекает параллельно в водной и мицеллярной фазах. При максимальной [ЦТАБ] = 0.02 моль/л вклад маршрута в мицеллярной фазе в 5 раз выше, чем в воде.

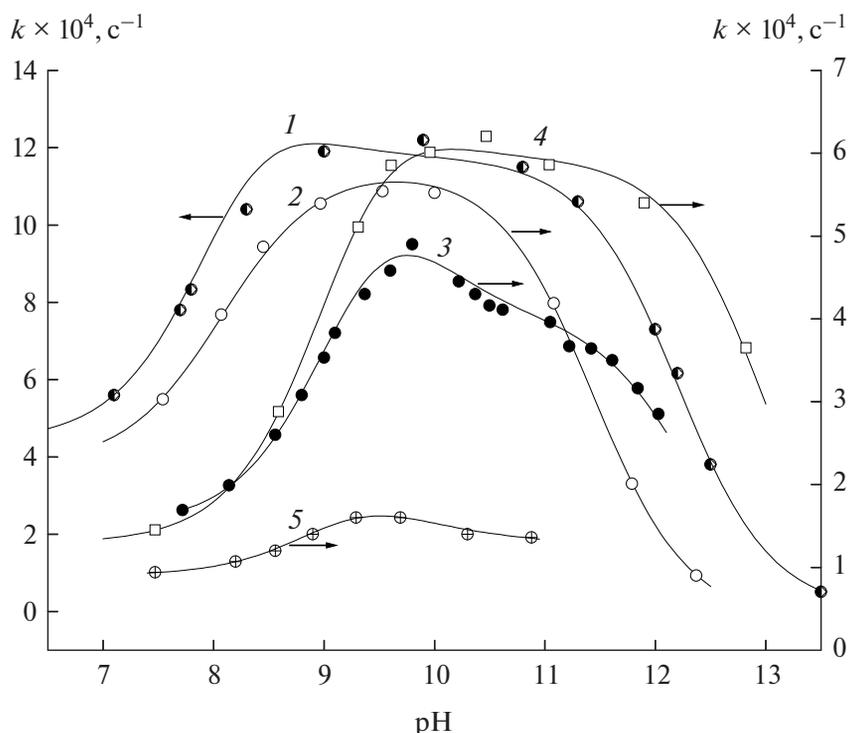
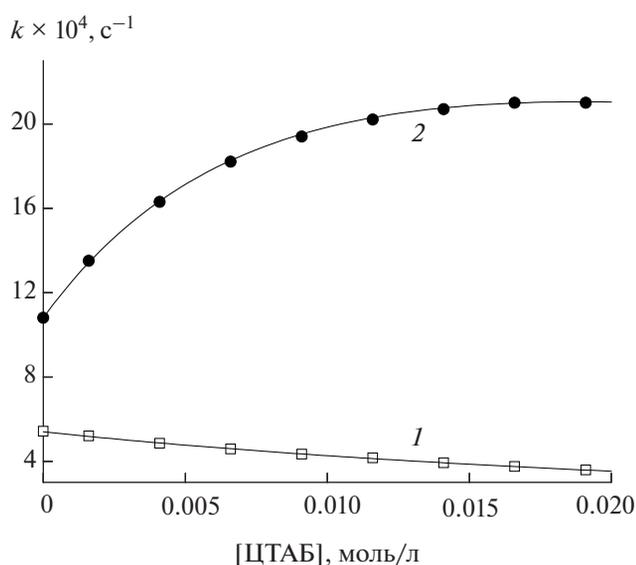


Рис. 4. pH -Зависимости констант скорости окисления Et_2S в системе H_2O_2 (0.02 моль/л)– V(OH)_3 (0.02 моль/л) при температуре 25°C в воде (1) и в водно-спиртовых средах с соотношением $\text{H}_2\text{O} : \text{РОН}$ (об. %) 70 : 30: $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{C}_2\text{H}_4(\text{ОН})_2$ (2), $\text{H}_2\text{O}\text{--}i\text{-PrOH}$ (3), $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{EtOH}$ (4); $\text{H}_2\text{O}\text{--}t\text{-BuOH}$ (5) [24].

Таблица 2. Константы скорости реакции окисления диэтилсульфида в водно-спиртовых средах в системе H_2O_2 (0.02 моль/л)– $\text{B}(\text{OH})_3$ (0.02 моль/л) при температуре 25°C [24]

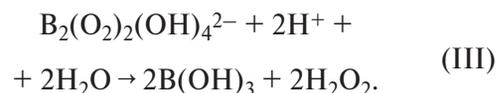
Растворитель (об. %)	α	$k_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 10^2$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_{\text{M}} \times 10^2$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_{\text{D}} \times 10^2$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_{\text{H}_2\text{O}_2} : k_{\text{M}} : k_{\text{D}}$
H_2O	0.10	2.7 ± 1	5	240	1 : 4 : 100
$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$ (70 : 30)	0.051	0.75 ± 0.01	1.5 ± 0.1	57 ± 1	1 : 2 : 80
$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$ (40 : 60)	0.010	0.27 ± 0.01	0.28 ± 0.05	18 ± 1	1 : 1 : 70
$\text{H}_2\text{O}-t\text{-BuOH}$ (70 : 30)	0.040	0.45 ± 0.01	0.39 ± 0.04	16 ± 1	1 : 1 : 40
$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (70 : 30)	0.058	0.65 ± 0.01	2.3 ± 0.1	58 ± 2	1 : 4 : 90
$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (70 : 30)	0.077	1.12 ± 0.03	5.1 ± 0.1	210 ± 20	1 : 5 : 190

**Рис. 5.** Зависимости констант скорости окисления Et_2S пероксидом водорода (1) и в системе H_2O_2 (0.02 моль/л)– $\text{B}(\text{OH})_3$ (0.02 моль/л) (2) от концентрации ЦТАБ. Условия: pH 9.0; 25°C [28].

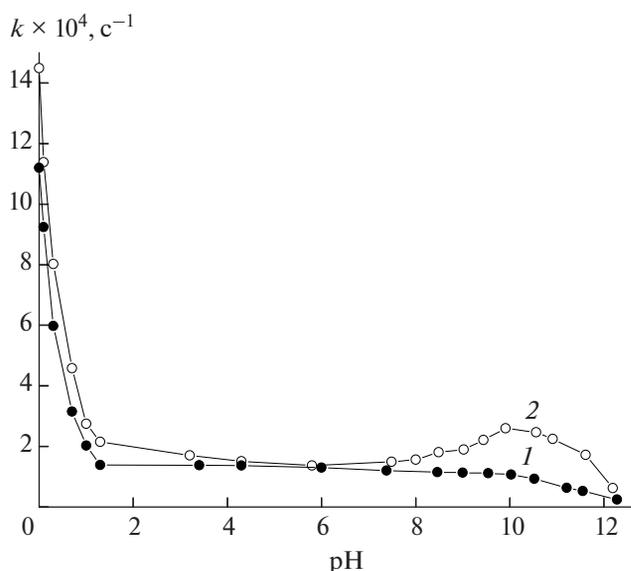
Близкой альтернативой системе H_2O_2 –борная кислота может быть система на основе натриевой соли пероксобората, $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ПБ) – дешевого, нетоксичного, стабильного, простого в использовании соединения, производимого в промышленных масштабах, в то время как применение концентрированных растворов H_2O_2 нежелательно с точки зрения безопасности.

Данные [13] (рис. 6) свидетельствуют о том, что в кислых и в умеренно щелочных средах (pH 8–12) пероксоборат натрия, так же, как и борная кислота, является более эффективным окислителем диэтилсульфида, чем пероксид водорода.

В водных растворах анион пероксобората распадается с образованием H_2O_2 и борной кислоты $\text{B}(\text{OH})_3$ (реакция III):



Подобие pH-зависимостей константы скорости реакции Et_2S с ПБ и с системой H_2O_2 – $\text{B}(\text{OH})_3$ [13], а также идентичность спектров ЯМР ^{11}B для ПБ и растворов H_2O_2 – $\text{B}(\text{OH})_3$ при pH > 9 позволило авторам [13] предположить, что в обоих случаях реакции протекают по одинаковым маршрутам, и эффективность пероксоборатной системы обеспечивается промежуточным образованием активных пероксокислот.

**Рис. 6.** Зависимости констант скорости окисления Et_2S водными растворами пероксида водорода (1) и пероксобората натрия (2) от pH среды [13].

СИСТЕМА ПЕРОКСОБОРАТ НАТРИЯ–БИКАРБОНАТ НАТРИЯ

В реакциях с пероксоболатом и бикарбонатом натрия рН-зависимости констант скорости имеют колокообразный вид с максимумом при рН ~10, причем во всей области изменения кислотности значения констант скорости для системы ПБ–НСО₃⁻ выше, чем в отсутствие добавок бикарбоната (рис. 7, кривые 3 и 4) [22].

В области рН 6–12 добавки бикарбоната натрия при [НСО₃⁻] < [ПБ] приводят к увеличению скорости окисления Et₂S перборатом (рис. 7, кривая 4). Следовательно, можно предположить, что в системе ПБ–NaНСО₃ окисление Et₂S протекает по параллельным маршрутам с участием H₂O₂, НОО⁻, НСО₄⁻, МРВ и ДРВ.

Как видно из рис. 7, система ПБ–НСО₃⁻ более эффективна в окислении диэтилсульфида, чем системы на основе H₂O₂, H₂O₂–НСО₃⁻ и ПБ в широкой области изменения рН.

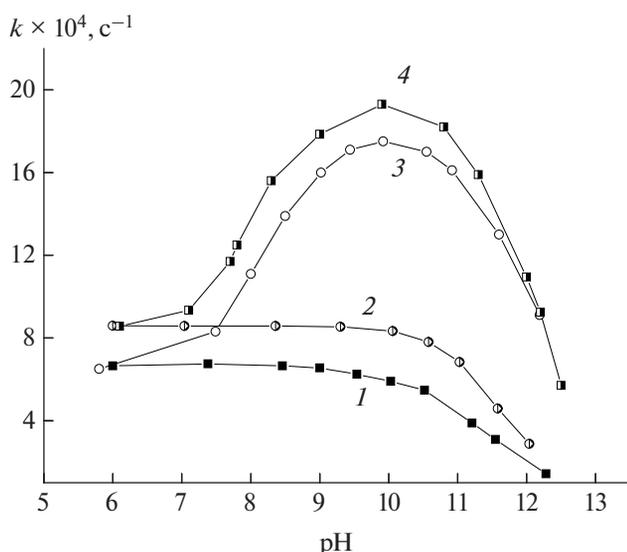


Рис. 7. рН-Зависимости констант скорости окисления Et₂S при температуре 25°C пероксидом водорода (1); пероксоболатом (0.015 моль/л) (3) и в системах H₂O₂ (0.03 моль/л)–NaНСО₃ (0.06 моль/л) (2); ПБ (0.015 моль/л)–NaНСО₃ (0.006 моль/л) (4) [22].

СИСТЕМА H₂O₂–АЦЕТОНИТРИЛ

Особый интерес для проведения окисления диэтилсульфида представляет система вода–ацетонитрил (MeCN). Известно, например, что добавки 1 об. % MeCN повышают растворимость Et₂S почти в два раза по сравнению с водой [29], что может приводить к увеличению скорости окисления в этой системе.

Установлено [29], что при рН 8–9 скорость окисления в растворах H₂O–MeCN слабо зависит от кислотности среды и близка к соответствующим значениям в воде (рис. 8). При рН > 10 скорость убыли Et₂S в системе вода–ацетонитрил ([MeCN] = 1 об. %) почти в 15 раз превышает скорость окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в воде [29]. Активирующее действие ацетонитрила связывают с образованием в щелочных средах активированных форм H₂O₂ (пероксиимидной кислоты MeC(O₂H)=NH₂ или пероксиимидата MeC(O₂H)=NH⁻)–PI, продуктов взаимодействия –ООН с MeCN) [30–33] (схема 4).

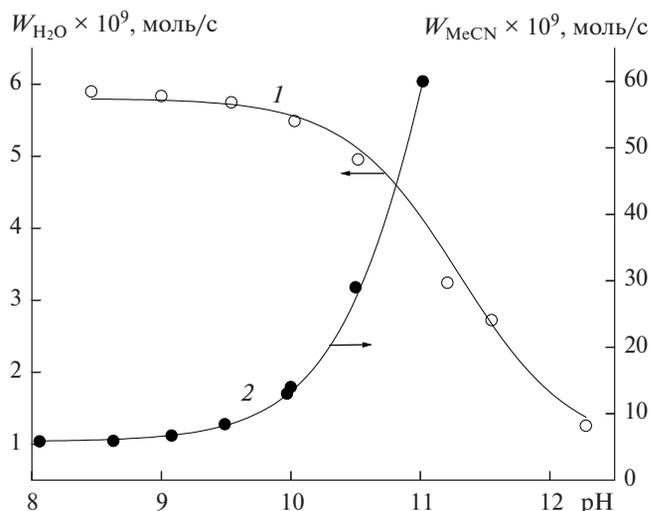


Рис. 8. рН-Зависимости начальных скоростей окисления Et₂S пероксидом водорода в водных растворах (1) и в смеси H₂O–MeCN ([MeCN] = 1 об. %) (2). Условия: [H₂O₂] = 0.006 моль/л, [Et₂S] = 4.2 × 10⁻⁵ моль/л; 25°C [29].

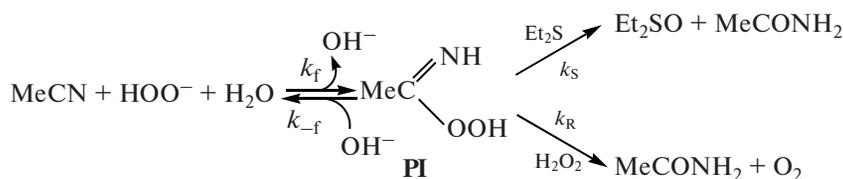


Схема 4. Окисление диэтилсульфида пероксидом водорода в ацетонитриле.

СИСТЕМА ПЕРОКСОБОРАТ НАТРИЯ–АЦЕТОНИТРИЛ

Принимая во внимание эффективность окислительных систем H_2O_2 –ПБ и H_2O –МеСН в щелочных средах, авторы [34] исследовали окислительную способность системы H_2O –ПБ–МеСН.

Скорость реакции Et_2S с пероксоболатом натрия в растворах H_2O –МеСН при постоянном значении рН линейно растет с увеличением концентрации ПБ и МеСН. В отличие от водных растворов, скорость реакции Et_2S с ПБ в смеси H_2O –МеСН (1 об. %) экспоненциально возрастает с уменьшением кислотности среды (рис. 9, кривая 2) и при рН 11 почти в 20 раз превышает скорость окисления диэтилсульфида пероксоболатом натрия в воде. В области рН 8–9 скорость окисления Et_2S пероксоболатом натрия в растворах H_2O –МеСН слабо зависит от кислотности среды, как и в системе H_2O_2 –МеСН– H_2O (рис. 9, кривая 3).

Значительное увеличение скорости окисления в системе H_2O –ПБ–МеСН в изученной области рН авторы [34] объясняют возможностью взаимодействия МПБ и ДПБ с МеСН с образованием борпероксиимидатов, которые обладают более высокой активностью в реакциях с Et_2S по сравнению с пероксиимидатами – продуктами

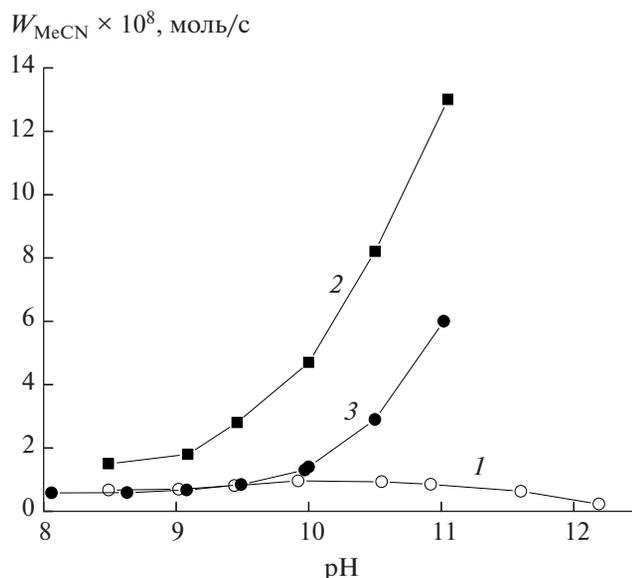


Рис. 9. рН-Зависимости начальных скоростей окисления Et_2S при 25°C: 1 – пероксоболатом натрия в водных растворах ([ПБ] = 0.002 М); 2 – в системе H_2O –ПБ–МеСН ([МеСН] = 0.19 М (1 об. %), [ПБ] = 0.002 М); 3 – в системе H_2O_2 –МеСН– H_2O ([H_2O_2] = 0.006 М, [МеСН] = 0.19 М (1 об. %)); [Et_2S] = 4.2×10^{-5} моль/л [34].

реакции ацетонитрила с HO_2^- (продуктом распада пероксоболат-аниона в щелочной среде).

Эти данные позволяют заключить, что система H_2O –ПБ–МеСН (1 об. %) является наиболее эффективной из рассмотренных выше систем для окисления диэтилсульфида в щелочных средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный анализ экспериментальных исследований окисления имитатора ОВ диэтилсульфида позволяет сделать следующие выводы:

– в качестве активаторов пероксида водорода могут быть использованы бикарбонат, перборат натрия и их смеси, борная кислота, ацетонитрил, а для повышения растворимости тиоэфира без снижения скорости окисления катионный ПАВ ЦТАБ и ацетонитрил;

– систему H_2O_2 – NaHCO_3 целесообразно использовать в нейтральной и слабо щелочной средах. Системы H_2O –ПБ и H_2O –ПБ– NaHCO_3 наиболее эффективны при рН 10, причем эффективность последней выше. При рН >10 наиболее эффективны системы H_2O_2 –МеСН– H_2O и H_2O –ПБ–МеСН, причем H_2O_2 –МеСН– H_2O < H_2O –ПБ–МеСН;

– рассмотренные активаторы пероксида водорода являются доступными продуктами крупнотоннажного производства с классом опасности не выше третьего.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weetman C., Notman S., Arnold P. L. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 2568. <https://doi.org/10.1039/C7DT04805J>
2. Nawala J., Józwick P., Popiel S. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2019. V. 16. P. 3899. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02370-y>
3. Khan A.W., Kotta S., Ansari S.H., Ali J., Sharma R.K. // Def. Sci. J. 2013. V. 63. P. 487. <https://doi.org/10.14429/dsj.63.2882>

4. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожения. Париж, 13 января 1993. https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/chemweapons.shtml (дата обращения 07.10.2024).
5. Oheix E., Gravel E., Doris E. // Chem. Eur. J. 2020. V. 27. № 1. P. 54. <https://doi.org/10.1002/chem.202003665>
6. Ayoub G., Arhangelkis M., Zhang X., Son F., Islamoglu T., Frišćić T., Farha O.K. // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. № 1. P. 2422. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.232>
7. Ramakrishna C., Krishna R., Saini B., Gopi T., Swetha G., Chandra Shekar S. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2016. V. 191. № 7. P. 965. <https://doi.org/10.1080/10426507.2015.1130047>
8. Haddad R. // Curr. Org. Synth. 2022. V. 19. № 7. P. 808. <https://doi.org/10.2174/1570179419666220301124655>
9. Jabbour C.R., Parker L.A., Hutter E.M., Weckhuysen B.M. // Nat. Rev. Chem. 2021. V. 5. № 6. P. 370. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00275-4>
10. Zhao S., Zhu Y., Xi H., Han M., Li D., Li Y., Zhao H. // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 5. P. 104221. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104221>
11. Adewuyi Y.G., Carmichae G.R. // Environ. Sci. Technol. 1986. V. 20. № 10. P. 1017. <https://doi.org/10.1021/es00152a009>
12. Amels P., Elias H., Wannowis K.-J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 15. P. 2537. <https://doi.org/10.1039/a700722a>
13. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зубрицкий М.Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 751. (Lobachev V.L., Dyatlenko L.M., Zubritskii M.Y. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 6. P. 742. DOI: 10.1134/S0023158416060094)
14. Лобачев В.Л., Савелова В.А., Прокопьева Т.М. // Теор. эксп. хим. 2004. Т. 40. № 3. С. 157. (Lobachev V.L., Savelova V.A., Prokop'eva T.M. // Teor. Eksp. Khim. 2004. V. 40. № 3. P. 161. <https://doi.org/10.1023/b:thec.0000036211.45290.66>)
15. Yao H., Richardson D.E. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 20. P. 6211. <https://doi.org/10.1021/ja0274756>
16. Richardson D.E., Yao H., Frank K.M., Bennet D.A. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 8. P. 1729. <https://doi.org/10.1021/ja9927467>
17. Bennet D.A., Yao H., Richardson D.E. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 13. P. 2996. <https://doi.org/10.1021/ic000910h>
18. Вахитова Л.Н., Матвиенко К.В., Таран Н.А., Лахтаренко Н.В., Попов А.Ф. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. № 7. С. 951. (Vakhitova L.N., Matvienko K.V., Taran N.A., Lakharenko N.V., Popov A.F. // Russ. J. Org. Chem. 2011. V. 47. № 7. P. 965. <https://doi.org/10.1134/S1070428011070013>)
19. Савелова В.А., Садовский Ю.С., Соломойченко Т.Н., Прокопьева Т.М., Космынин В.В., Пискунова Ж.П., Бантон К.А., Попов А.Ф. // Теор. эксп. хим. 2008. Т. 44. С. 98. (Savelova V.A., Sadovskii Yu.S., Solomoichenko T.N., Prokop'eva T.M., Kosmyinin V.V., Piskunova Zh.P., Buntun C.A., Popov A.F. // Teor. Eksp. Khim. 2008. V. 44. P. 101. <https://doi.org/10.1007/s11237-008-9012-2>)
20. Лобачев М.Л., Зимцева Г.П., Матвиенко Я.В., Рудаков Е.С. // Теор. эксп. хим. 2007. Т. 43. № 1. С. 38. (Lobachev V.L., Zimtseva G.P., Matvienko Ya.V., Rudakov E.S. // Teor. Eksp. Khim. 2007. V. 43. № 1. P. 44. <https://doi.org/10.1007/s11237-007-0004-4>)
21. Вахитова Л.Н., Жильцова С.В., Скрупка А.В., Разумова Н.Г., Таран Н.А., Савелова В.А., Попов А.Ф. // Теор. эксп. хим. 2006. Т. 42. № 5. С. 281. (Vakhitova L.N., Zhil'tsova S.V., Skrupka A.V., Razumova N.G., Taran N.A., Savelova V.A., Popov A.F. // Teor. Eksp. Khim. 2006. V. 42. № 5. P. 287. <https://doi.org/10.1007/s11237-006-0055-y>)
22. Дятленко Л.М., Лобачев В.Л., Безбожная Т.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 7. С. 1041. DOI: 10.7868/S0044453718070026 (Dyatlenko L.M., Lobachev V.L., Bezbozhnaya T.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 7. P. 1248. DOI: 10.1134/S0036024418070099)
23. Лобачев В.Л., Прокопьева Т.М., Савелова В.А. // Теор. эксп. хим. 2004. Т. 40. № 6. С. 368.
24. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зимцева Г.П. // Теор. эксп. хим. 2012. Т. 48. № 3. С. 168. (Lobachev V.L., Zimtseva G.P., Dyatlenko L.M. // Teor. Eksp. Khim. 2012. V. 48. № 3. P. 182. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9259-5>)
25. Davies D.M., Deary M.E., Quill K., Smith R.A. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. № 12. P. 3552. <https://doi.org/10.1002/chem.200401209>
26. Durrant M.C., Davies D.M., Deary M.E. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 20. P. 7249. <https://doi.org/10.1039/C1OB06142A>
27. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. Думка, 1985. 247 с.
28. Сигаева А.К., Лобачев В.Л., Безбожная Т.В. // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2018. № 2. С. 89.
29. Любимова А.К., Безбожная Т.В., Лобачев В.Л. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 3. С. 296. <https://doi.org/10.31857/S0453881121030060>
30. Laus G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 2001. № 6. P. 864. <https://doi.org/10.1039/b102066h>
31. Bethell D., Graham A.E., Heer J.P., Markopoulou O., Page P.C.B., Park B.K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1993. P. 2161. <https://doi.org/10.1039/P29930002161>
32. Gillitt N.D., Domingos J., Buntun C.A. // J. Phys. Org. Chem. 2003. V. 16. P. 603. <https://doi.org/10.1002/poc.646>

33. *McLsaac Jr.J.E., Ball R.E., Behrman E.J.* // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 9. P. 3048. <https://doi.org/10.1021/jo00819a034>
34. *Любимова А.К., Лобачев В.Л., Безбожная Т.В.* // Журн. общ. химии. 2024. Т. 94. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0044460X24010016>

Diethyl Sulfide Oxidation with Activated Hydrogen Peroxide

T. V. Bezbozhnaya^{1, *}, A. K. Liubymova¹, V. L. Lobachev¹

¹*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, R. Luxemburg st., 70, Donetsk, DPR, 283048 Russia*

**e-mail: b.t.v@rambler.ru*

The development of environmentally favorable and effective methods for the disposal of chemical weapons is an important task in ensuring the ecological stability of the environment and reducing the risk of emergency situation. The review presents a comparative analysis of metal-free oxidation systems of diethyl sulfide (Et₂S), a simulator of the chemical warfare agent mustard gas (2,2'-dichlorodiethyl sulfide), based on hydrogen peroxide and its activators that meet the requirements of "green chemistry". The ways for increasing the solubility of the thioester in the reaction mixture that lead to an increase of oxidation rate were analyzed. A choice of oxidation systems, depending on the pH of the reaction medium, is proposed.

Keywords: diethyl sulfide, oxidation, hydrogen peroxide, sodium bicarbonate, boric acid, sodium peroxoborate, acetonitrile

FUNDING

This study was performed at the Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FRES-2023-0005).