

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.2.8>

УДК 678.7:
661.1:615.4

¹ВАХІТОВА Л. М., ¹ТАРАН Н. А., ¹КОРОТКИХ М. І.,
²ВАХІТОВ Р. А., ^{1,2}БЕССАРАБОВ В. І., ¹ПОПОВ А. Ф.

¹ Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна

² Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

ОКИСЛЮВАЛЬНО-НУКЛЕОФІЛЬНІ СИСТЕМИ ДЛЯ РОЗКЛАДАННЯ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН ШКІРНО-НАРИВНОЇ ТА НЕРВОВО-ПАРАЛІТИЧНОЇ ДІЇ

Мета. Дослідження кінетики нуклеофільного розкладання пероксид-аніоном параоксону та окиснення пероксидом водню метилфенілсульфіду в системах вода/спирт, вода/спирт/детергент та мікроемulsії типу «олія у воді» у присутності бікарбонату амонію та борної кислоти.

Методика. За модельні системи обрано реакції нуклеофільного заміщення параоксону пероксид-аніоном та активованого окиснення метилфенілсульфіду пероксидом водню у водно-органічних системах (вода/спирт, вода/спирт/детергент, мікроемulsія «олія у воді»). Параоксон і метилфенілсульфід використані як імітатори бойових отруйних речовин нервово-паралітичної та шкірно-нарівної дії. Для утворення детергентних сумішей та мікроемulsій використовували детергенти трьох типів: катіонний – цетилпіридиній хлорид, аніонний – додецилсульфат натрію та нейтральний – 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенілполіетиленгліколь. Як активатори використовували бікарбонат амонію та борну кислоту. Контроль за нуклеофільним заміщенням в параоксоні здійснювали спектрофотометрично при $\lambda=405$ нм за зміною поглинання 4-нітрофенолят-іону в концентраційних умовах $[HOO^-] \gg [параоксон]$. Окиснення контролювали за зменшенням поглинання метилфенілсульфіду при $\lambda=250$ нм за умови $[H_2O_2] \gg [метилфенілсульфід]$.

Результати. Визначено кінетичні параметри нуклеофільного розкладання пероксид-аніоном параоксону та активованого окиснення пероксидом водню метилфенілсульфіду в мікроемulsії типу «олія у воді» у присутності бікарбонату амонію та борної кислоти. Встановлено, що в мікроемulsії складу вода:етиленгліколь (4:1)/спирт/гексан/детергент константа зв'язування субстратів підвищується в 3–5 разів в порівнянні з аналогічною величиною у водно-спиртових детергентних та мицеллярних розчинах. Проведено порівняння реакційної здатності пероксиду водню як окислювача у нейтральній формі та як нуклеофільного реагенту у вигляді пероксид-аніону у присутності та відсутності бікарбонату амонію та борної кислоти. Встановлено, що у водно-спиртовому середовищі швидкість нуклеофільного заміщення в параоксоні та окиснення метилфенілсульфіду знижується, незалежно від обраного спирту. Додавання детергентів у водно-спиртове середовище підвищує швидкість каталізованого розкладання метилфенілсульфіду за окислювальним механізмом майже в 10 разів у присутності катіонного цетилпіридиній хлориду та у 5 разів у присутності нейтрального 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенілполіетиленгліколю та аніонного додецилсульфату натрію. При цьому спостерігається прискорення нуклеофільного розкладання параоксону, що дозволяє констатувати про подвійну окислювально-нуклеофільну природу пероксокарбонат- та пероксоборат-аніонів. Продemonстровано високу реакційну здатність аніонів та окислювачів в мікроемulsіях, що разом зі значеннями констант зв'язування обох субстратів дозволяють розглядати мікроемulsійні середовища обраної рецептури як ефективні дегазатори та солюбілізатори гідрофобних отруйних речовин. Отримані результати дозволяють констатувати, що мікроемulsії, які містять пероксид водню, катіонний детергент та активатор можуть розглядатися як перспективні складові засобів деконтамінації для руйнування екоотоксичних сполук за окислювально-нуклеофільним механізмом.

Наукова новизна. Розроблено рецептуру мікроемulsійного реакційного середовища з високими солюбілізуючими властивостями для одночасного нуклеофільного розкладання пероксид-аніоном параоксону та окиснення пероксидом водню метилфенілсульфіду з високими швидкостями.

Практична значимість. Досліджена мікроемulsія може бути використана як основа деконтамінаційних рецептур з усунення наслідків зараження компонентами хімічної зброї шкірно-нарівної та нервово-паралітичної дії.

Ключові слова: деконтамінаційна система; пероксид водню; параоксон; метилфенілсульфід; окиснення; нуклеофільне заміщення.

Вступ. З моменту першого застосування бойових отруйних речовин під час Першої світової війни дослідження ефективних шляхів дезактивації для негайного застосування, а також для знищення запасів хімічної зброї є актуальним та необхідним завданням сучасної науки з хімічної безпеки [1, 2]. Згідно з декларацією «Політика НАТО щодо хімічного, біологічного, радіологічного та ядерного захисту» [2] світ стикається з широким спектром хімічних загроз від традиційно прийнятих хімічних отруйних матеріалів до нервово-паралітичних речовин типу «Новачок», а також екотоксикантів з потенційним подвійним призначенням, які можуть бути застосовані в хімічній зброї [3, 4]. При вирішенні проблем, пов'язаних з процедурами знезараження отруйних речовин, особлива увага приділяється дегазації шкірних покривів людини та тварин, що потребує розробки швидкодіючих рецептур, м'яких за характером дії на організм людини та екологічно безпечних для довкілля [4, 5].

Методи знезараження компонентів хімічної зброї нервово-паралітичного типу (фосфорорганічні сполуки (ФОС) VX, GB, GD-типу) та шкірно-наривної дії (HD) є предметом сучасних наукових досліджень з проблем утилізації та деконтамінації бойових отруйних речовин [1, 5]. Традиційним шляхом розкладання ФОС є нуклеофільне заміщення біля електростричного атому фосфору – гідроліз, пергідроліз, аміноліз, тощо [4, 6], окиснення гіпохлоритом натрію [7], алкохоліз моноетаноламіном чи бутилатом калію [8, 9], окислювально-нуклеофільне розкладання сумішшю гіпохлоритів та лугів [10].

В свою чергу, сірчаний іприт (HD), біс-(2-хлоретил)сульфід, є речовиною з тривалою хімічною стійкістю, що дуже ускладнює його дезактивацію [3, 11]. Для нейтралізації іприту та аналогів використовують нуклеофільне заміщення хлору із застосуванням амінів, алкоксидів, фенолатів [12], гідроліз, окиснення та дегідрогалогенування [13, 14]. Методи з використанням реакцій гідролізу мають значні обмеження через високу гідрофобність сірчастого іприту. Механізм деградації за допомогою дегідрогалогенування є недостатньо вивченим, а також малоефективним для реальних застосувань [12]. Поширеним методом розкладання іприту є окиснення [15, 16] пероксисульфатами, азотною кислотою, гіпохлоритом, пероксидами [12, 17]. Однак окислювальна деградація шкірно-наривних субстратів є доцільною при умові окиснення до відповідних сульфоксидів, бо подальше окиснення призводить до утворення сульфону, токсичність якого співмірна із отруйними властивостями вихідного сірчастого іприту [12, 19, 20].

Загальними недоліками наведених способів хімічної детоксикації сполук нервово-паралітичної та шкірно-наривної дії є, перш за все, токсичність та агресивність окислювально-нуклеофільних дезактиваторів, що унеможлиблює їх застосування в системах індивідуального хімічного захисту. Збільшити швидкість розкладання отруйних речовин шкірно-наривної та нервово-паралітичної дії можливо шляхом застосування α -нуклеофілів [21–23], типовим представником яких є пероксид аніон HOO^- та його похідні – пероксоаніони, які є продуктом бікарбонатної чи боратної активації [4, 12, 19].

Пероксид водню є екологічно бездоганним, універсальним дезактивуєчим агентом, що передбачає одночасне розкладання речовин VX, GB, GD та HD: у вигляді нейтральної форми H_2O_2 проявляє окислювальну активність [12, 19, 20], а в лужних середовищах трансформується в пероксид аніон HOO^- , що є потужним α -нуклеофілом [21, 22]. Пероксид водню є компонентом деконтамінаційних пакетів для хімічного захисту Deco Green, M291, DS2, DF-200 [24], якими оснащені військові та рятувальні команди НАТО. Ці засоби застосовуються протягом тривалого часу та зарекомендували себе як ефективні дегазатори за окислювально-нуклеофільним механізмом. Тим не менш, за даними дослідження [4] існуючі деконтамінаційні рішення потребують удосконалення, як з боку підвищення розчинення гідрофобних субстратів та швидкості їх розкладання, так і за напрямком зменшення екологічних ризиків, які можуть заподіяти складові деконтамінаційної системи.

Перспективним напрямом для рішення завдань дизайну екологічно чистих дегазаційних систем є використання окислювально-нуклеофільної здатності пероксиду водню в організованих водних нанорозмірних системах – міцелярних розчинах та мікроемульсіях [9, 12, 25, 26], де відбувається концентрування реагентів на межі поділу між міцелярною фазою (олійною краплею) та водою, а також створюються сприятливі умови для нуклеофільної атаки на електрофільні центри субстратів-екотоксикантів. Крім того, в мікроемульсіях типу «олія у воді» значно підвищується розчинність гідрофобних речовин без втрати розчинності гідрофільних дезактиваторів. Однак, суттєвим недоліком застосування мікроемульсій, як реакційного середовища, є значне зниження швидкості як нуклеофільних, так і окислювальних реакцій [25]. Тому розроблення технологічних рішень з підвищення ефективності розкладення сполук нервово-паралітичної дії та гірчичних агентів шкірно-наривного спектру має бути спрямоване на пошук екологічно безпечних каталітичних систем швидкої деконтамінації з удосконаленими сольобілізаційними властивостями.

Постановка завдання. Для підвищення екологічних властивостей деконтамінаційних систем без втрати їх реакційної та сольобілізаційної здатності необхідні наукові дослідження з удосконалення засобів деконтамінації за такими напрямками: зменшення вражаючих факторів на здоров'я людини за рахунок використання сполук зеленої хімії; пошук екологічних реакційних середовищ для максимального розчинення гідрофобних субстратів та гідрофільних дезактиваторів; підвищення реакційної здатності м'яких окислювачів та нуклеофілів шляхом застосування каталітичних підходів для утворення пероксоаніонів.

Метою даного дослідження є вивчення кінетики нуклеофільного розкладання пероксид-аніоном (HO_2^-) 4-нітрофенілового естеру діетилфосфорної кислоти (параоксон, PO) та окиснення пероксидом водню метилфенілсульфіду (MPhS) в системах вода/спирт, вода/спирт/детергент та мікроемульсія типу «олія у воді» у присутності бікарбонату амонію (NH_4HCO_3) та борної кислоти $\text{B}(\text{OH})_3$.

Поставлена мета передбачає вирішення таких завдань:

- розробити склад мікроемульсії «олія у воді» з підвищеними показниками розчинності PO та MPhS;

- дослідити вплив NH_4HCO_3 і $\text{B}(\text{OH})_3$ на швидкість нуклеофільного розкладання PO та окиснення MPhS в системі пероксид водню/мікроемульсія.

Використання справжніх бойових отруйних речовин в звичайних хімічних лабораторіях пов'язане з високим ризиком, а також із заборонаю роботи з ними. Тому параоксон і метилфенілсульфід використовуються дослідниками як імітатори бойових отруйних речовин для вивчення їх реакційної здатності в окислювально-нуклеофільних реакціях. Параоксон є аналогом пестицидів фосфорорганічної природи та отруйних речовин GB і VX-типу [25, 27], а метилфенілсульфід подібний до іприту за реакційною здатністю і гідрофобними властивостями [28, 29].

Матеріали і методи дослідження. Для проведення досліджень використовували реактиви без додаткового очищення: параоксон, метилфенілсульфід, додецилсульфат натрію (SDS), 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенілполіетилєнглїколь (X-100), придбані в Sigma-Aldrich, Inc., Німеччина; цетилпіридиній хлорид (CPCl) виробництва Dishman Pharmaceuticals and Chemicals, Індія. Для приготування розчинів використовували високочисту воду 1 класу. Пероксид водню («чда») у вигляді 33% водного розчину попередньо переганяли в вакуумі (5 мм рт. ст.). Концентрацію H_2O_2 в розчинах контролювали перманганатометричним титруванням. Ізопропіловий спирт (iPrOH), етиленглїколь (EG), н-бутанол (BuOH) та гексан (Hex) очищували за загальноприйнятими методиками. Необхідне значення pH встановлювали при 25 °C додаванням малих кількостей концентрованих розчинів KOH або HCl [25].

Водно-спиртові розчини готували зливанням необхідних кількостей спирту та водного розчину реагентів з точно встановленими концентраціями та значеннями рН. Концентрацію реагентів у суміші розраховували на сумарну масу водно-спиртової суміші.

Суміші спирт/вода/детергент при різному співвідношенні реагентів готували шляхом змішування всіх компонентів до отримання прозорого розчину. Мікроемульсії (МЕ) готували змішуванням інгредієнтів у порядку: водний розчин реагентів заданої концентрації, детергент, спирт, органічний розчинник. Після змішування реагентів прозора МЕ утворюється при струшуванні суміші протягом не більше 1 хв. Водна фаза являла собою розчин КОН (для вивчення кінетики реакції лужного гідролізу) або розчин КОН і H_2O_2 (для вивчення кінетики реакцій лужного гідролізу, пергідролізу або окиснення) з точно встановленими концентраціями обох реагентів. Варіювання концентрації детергентів в реакційних розчинах проводили шляхом розведення вихідного розчину розчином, що містить компоненти, концентрація яких залишалася постійною в цій серії дослідів.

Пероксид-бікарбонатні та пероксид-боратні розчини витримували не менше 30 хв для встановлення рівноваги й накопичення пероксоаніонів. Концентраційні умови для кінетичного експерименту були такими: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ М}$, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3] = [(\text{B}(\text{OH})_3)] = 0,5 \text{ М}$. За зміни співвідношень пероксиду водню та активатору швидкість процесів нуклеофільного заміщення та окиснення теж буде змінюватися.

Склади досліджених реакційних середовищ – деконтамінаційних систем (DS) наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Склад реакційних середовищ (мас. %)

Назва	Вода	iPrOH	BuOH	EG	Hex	CPCl	X-100	SDS
-	100	-			-	-	-	-
Вода/спирт								
DS1	75	25	-	-	-	-	-	-
DS2	75	-	25	-	-	-	-	-
DS3	75	-	-	25	-	-	-	-
Вода/спирт/детергент								
DS4	70	25	-	-	-	5	-	-
DS5	70	25	-	-	-	-	5	-
DS6	70	25	-	-	-	-	-	5
Мікроемульсія								
DS7 [12]	88	5	-	-	2	5 ¹⁾	-	-
DS8	64	10	-	16	4	6	-	-
DS9	64	10	-	16	4	-	6	-
DS10	64	10	-	16	4	-	-	6

¹⁾ МЕ містить цетилтриметиламоній хлорид.

Визначення розчинності та констант зв'язування субстратів (PO та MPhS). В термостатовану при 25 °С пробірку поміщали 0,05 г PO чи 0,1 г MPhS та додавали 10 мл відповідного реакційного середовища (розчин 1). Суміш ретельно струшували та отримували непрозору рідину. Потім в суміш додавали розчин 1 у кількості 1 мл, та знову струшували. Додавання розчину 1 продовжували до отримання прозорої рідини, що фіксували як повне розчинення субстрату. Значення об'єму доданого розчину 1 використовували для визначення концентрації розчиненого субстрату у відповідному реакційному середовищі $[\text{S}]_m$, М. Розрахунок констант зв'язування субстратів проводили за формулою:

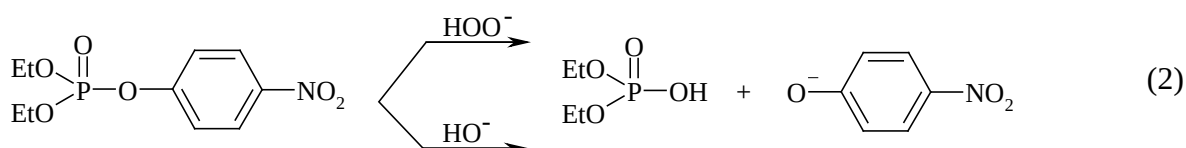
$$K_s = \frac{[S]_m}{[S]_w[D]}, \quad (1)$$

де $[S]_w$ (М) – розчинність (концентрація) субстрату у воді відповідно;
 $[D]$ (М) – концентрація детергенту у системі.

За даними PubChem розчинність РО у воді складає $1,3 \cdot 10^{-5}$ М, а розчинність MPhS – $4,0 \cdot 10^{-6}$ М.

Методика кінетичних вимірювань. Контроль за нуклеофільним заміщенням РО та окисненням MPhS здійснювали спектрофотометрично, як описано в роботах [25, 29].

Результати дослідження. Параоксон в розчині $H_2O_2-HO^-$ розкладається за двома напрямками – взаємодія з генерованим HOO^- аніоном ($H_2O_2 + HO^- \rightleftharpoons H_2O + HOO^-$) та лужний гідроліз HO^- аніоном:



Раніше було показано [25], що внесок гідролізу у присутності HOO^- аніону є мінімальним та не перевищує 1–5% від загальної швидкості витрачання субстрату. Величина K_a – константа іонізації пероксиду водню дорівнює $2,5 \cdot 10^{-12}$ М⁻¹, що передбачає накопичення аніону HOO^- у відчутних кількостях при значеннях рН > 10. Для визначення константи швидкості псевдопершого порядку розкладання параоксону k_{nu} (с⁻¹) в системі $H_2O_2-HO^-$ використовували рівняння:

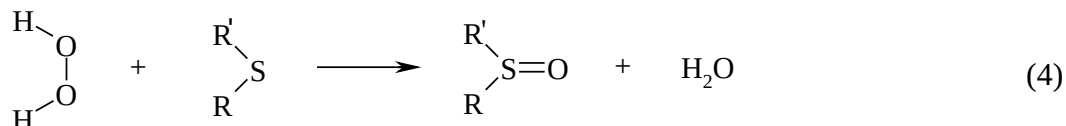
$$k_{nu} = k_{HOO}[HOO^-]_0 = k_{HOO} \frac{K'_a}{K'_a + a_{H^+}} [H_2O_2]_0, \quad (3)$$

де $[HOO^-]_0$ – концентрація гідропероксид-аніону в системі при початковій концентрації пероксиду водню $[H_2O_2]_0$;

k_{HOO} (М⁻¹с⁻¹) – константа швидкості другого порядку нуклеофільного заміщення в параоксоні;

K_a – константа кислотно-основної іонізації H_2O_2 .

Методом газової хроматографії [29] встановлено, що переважним продуктом окиснення MPhS в аналогічних умовах за час кінетичних вимірювань є метилфеніл-сульфоксид:



Рівняння для розрахунку спостережуваної константи швидкості k_o (с⁻¹) окиснення MPhS пероксидом водню для умов рН < 10 ($K_a \ll [H^+]$) має вигляд:

$$k_o = k_{H_2O_2} [H_2O_2]_0, \quad (5)$$

де $k_{H_2O_2}$ (М⁻¹·с⁻¹) – константа швидкості другого порядку окиснення MPhS нейтральною формою пероксиду водню;

$[H_2O_2]_0$ (М) – початкова концентрація H_2O_2 у реакційному середовищі.

В близьких до нейтральних умовах активація пероксиду водню гідрокарбонатним аніоном HCO_3^- в окисненні сульфідів перебігає через утворення у системі $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3^-$ пероксигідрокарбонат-аніону HCO_4^- , який наділено більш високою окислювальною здатністю порівняно з H_2O_2 . В системі $\text{H}_2\text{O}_2/\text{B}(\text{OH})_3$ в інтервалі рН 6–14 утворюються пероксоаніони: монопероксоборат – $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OOH})^-$ та дипероксоборат – $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2^-$.

В табл. 2 представлені кінетичні дані з нуклеофільного заміщення у РО та окиснення MPhS в системах DS1-DS12, що містять $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HO}^-$ в присутності та відсутності активаторів. Константи швидкості другого порядку k_{HOO} та $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ є позірними величинами. Вони розраховані із рівн. (3) та (5), виходячи із загальних концентрацій HOO^- аніону та H_2O_2 , що знаходяться у системі в залежності від рН. При такому підході не враховується розподіл нуклеофілів між псевдофазами (у міцелі детергенту чи краплі «олії») та вклади маршрутів за участю утворених пероксоаніонів. Визначення константи зв'язування K_s (за рівн. 1) дозволяє оцінити солубілізаційні властивості середовища до гідрофобних субстратів, що досліджуються. У табл. 2 наведені також відносні величини I^{nu} та I^0 , що є відношенням k_{HOO} та $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ для всіх досліджених систем до відповідної константи швидкості у воді. Ці значення є мірою прискорення реакцій при переході від води до водно-спиртових та мікроемульсійних середовищ. В свою чергу множення $I = I^{\text{nu}} \cdot I^0$ можуть бути кількісною оцінкою ефективності універсальної системи при одночасному перебігу процесів окиснення MPhS та розкладання РО. Отримані результати (табл. 2), а також їх графічне відображення (рис. 1) дозволяють зробити деякі висновки щодо закономірностей впливу середовища на нуклеофільну та окислювальну реакційну здатність основних активних агентів: у відсутності (H_2O_2 , HOO^-) та у присутності (H_2O_2 , HOO^- , HCO_4^- , $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OOH})^-$ та $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2^-$) активаторів, як для нуклеофільного розкладання РО, так і для окиснення MPhS.

Наведені у табл. 2 значення констант зв'язування субстратів K_s свідчать про високу солубілізаційну здатність розроблених мікроемульсій DS8-DS10 по відношенню до обох субстратів (РО та MPhS). Якщо порівнювати значення K_s в цих МЕ зі значенням K_s для класичної МЕ DS7 [25], то спостерігається зростання розчинності субстратів, що досліджуються, в 2-3 рази в залежності від використаного детергенту. Найбільша розчинність РО та MPhS спостерігається для МЕ DS10, яка містить додецилсульфат натрію.

Результати кінетичних вимірювань (k_{HOO} , $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$), представлені у табл. 2, демонструють, що при перенесенні реакцій з води до водно-спиртового середовища швидкість нуклеофільного заміщення в РО та окиснення MPhS знижується, незалежно від обраного спирту. Відсутня у досліджених сумішах вода/спирт й висока реакційна здатність пероксоаніонів по відношенню до РО.

На відміну від прискорень у воді, які спостерігаються у присутності NH_4HCO_3 (в 2 рази) чи $\text{B}(\text{OH})_3$ (в 3 рази), у водно-спиртових середовищах спостерігаються незначні коливання значень k_{HOO} каталізованих процесів (DS1–DS3, табл. 2), які відрізняються від відповідної константи некаталізованого нуклеофільного заміщення не більше, чим на третину. У разі окиснення MPhS ситуація дещо змінюється (DS1–DS3, табл. 2). Прискорення реакцій у воді у 4 рази (NH_4HCO_3) та у 8 разів ($\text{B}(\text{OH})_3$), а у сумішах вода/спирт приблизно у 2 рази (NH_4HCO_3) та у 3 рази ($\text{B}(\text{OH})_3$) є доказом участі утворених пероксианіонів HCO_4^- , $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OOH})^-$ та $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2^-$ в окисненні MPhS.

Таблиця 2

Кінетичні параметри нуклеофільного заміщення в РО та окиснення МPhS

Назва	Активатор	Нуклеофільне заміщення		Окиснення		I	K _s , М ⁻¹	
		k _{HOO} 10 ² , М ⁻¹	I _{nu}	k _{H₂O₂} 10 ⁴ , М ⁻¹	I ^o		PO	MPhS
Вода	-	55,3	1,0	22,3	1,0	1,0	-	-
	NH ₄ HCO ₃	102	1,8	96,1	4,3	7,7	-	-
	B(OH) ₃	174	3,1	179	8	24,8	-	-
Вода/спирт								
DS1	-	50,1	0,9	17,2	0,8	0,7	-	-
	NH ₄ HCO ₃	48,4	0,9	23,6	1,1	1,0	-	-
	B(OH) ₃	66,4	1,2	36,2	1,6	1,9	-	-
DS2	-	40,3	0,7	4,62	0,2	0,1	-	-
	NH ₄ HCO ₃	38	0,7	24,1	1,1	0,8	-	-
	B(OH) ₃	59,1	1,1	29,9	1,3	1,4	-	-
DS3	-	35,6	0,6	13,6	0,6	0,4	-	-
	NH ₄ HCO ₃	40,1	0,7	48,1	2,2	1,5	-	-
	B(OH) ₃	50,7	0,9	59,3	2,7	2,4	-	-
Вода/спирт/детергент								
DS4	-	30,5	0,6	12,1	0,5	0,3	50	200
	NH ₄ HCO ₃	240	4,3	92,6	4,2	18,1	70	150
	B(OH) ₃	402	7,3	101	4,5	32,9	90	200
DS5	-	53,6	1	17,1	0,8	0,8	100	220
	NH ₄ HCO ₃	181	3,3	76,5	3,4	11,2	120	200
	B(OH) ₃	356	6,4	68,4	3,1	19,8	100	210
DS6	-	42,1	0,8	14,2	0,6	0,5	50	150
	NH ₄ HCO ₃	170	3,1	58,4	2,6	8,1	70	180
	B(OH) ₃	276	5	67,2	3	15	50	200
Мікроемульсія								
DS7 [25]	-	74,1	1,3	47,2	2,1	2,7	250	300
	NH ₄ HCO ₃	31,2	0,6	62,3	2,8	1,7	270	340
	B(OH) ₃	2,01	0	46,8	2,1	0,8	300	320
DS8	-	143	2,6	48,1	2,2	5,7	570	650
	NH ₄ HCO ₃	136	2,5	234	10,5	26,3	650	730
	B(OH) ₃	204	3,7	225	10,1	37,4	700	750
DS9	-	119	2,2	37,4	1,7	3,7	720	930
	NH ₄ HCO ₃	203	3,7	201	9	33,3	820	950
	B(OH) ₃	227	4,1	196	8,9	36,5	900	920
DS10	-	76,3	1,4	30,0	1,3	1,8	950	1100
	NH ₄ HCO ₃	140	2,5	197	8,8	22,0	950	1000
	B(OH) ₃	191	3,5	208	9,3	32,6	900	1050

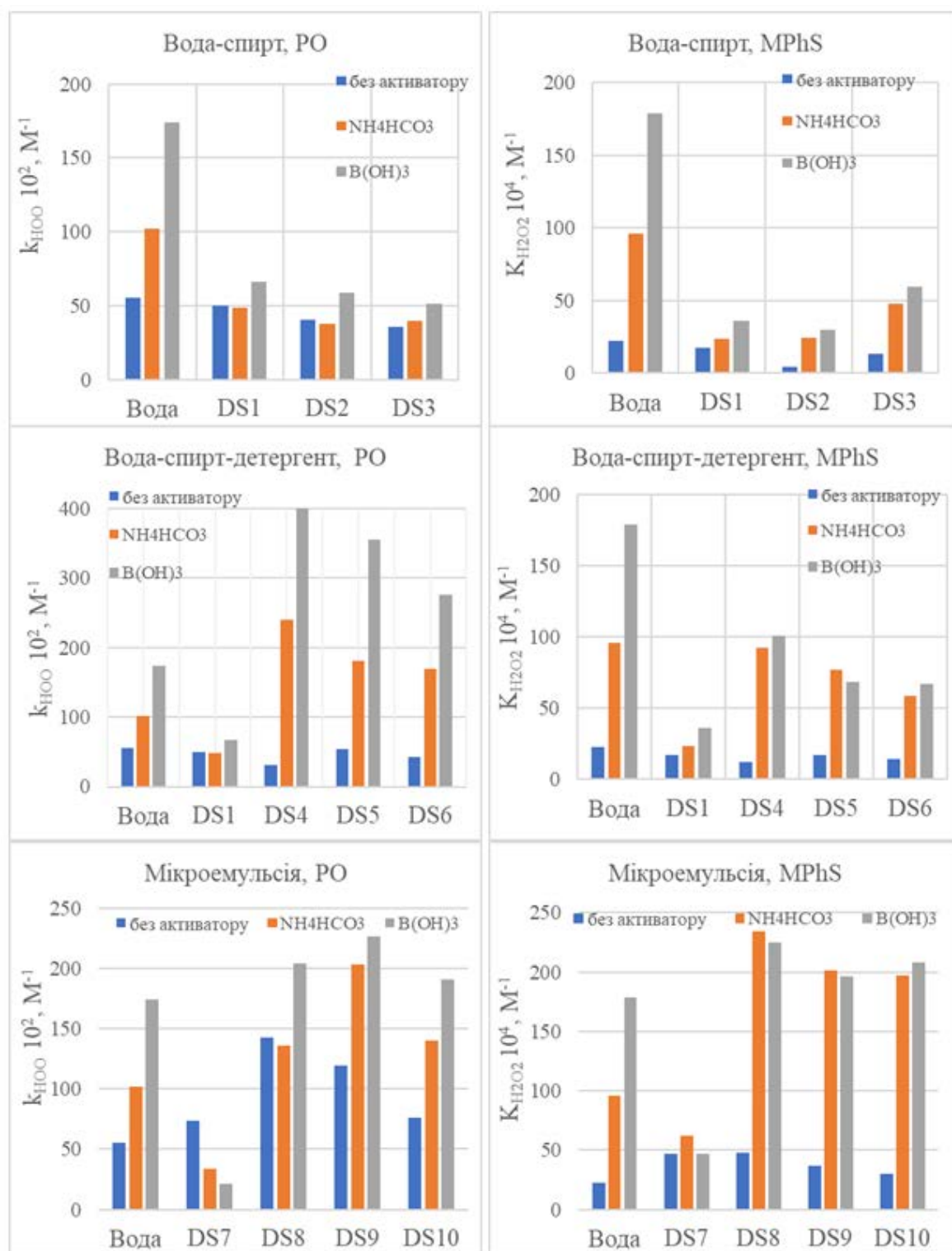


Рис. 1. Значення констант швидкості другого порядку k_{HOO} та k_{H2O2} у різних реакційних середовищах: склад DS відповідає табл. 1 та табл. 2

Додавання детергентів у водно-спиртове середовище підвищує швидкість каталізованого розкладання MPhS за окислювальним механізмом майже в 10 разів у присутності катіонного CPCl та у 5 разів у присутності нейтрального X-100 і анінного SDS (DS4–DS6, табл. 2). Дещо неочікуваними є результати з нуклеофільного розкладання PO у цьому ж середовищі у присутності активаторів (DS4–DS6, табл. 2). Єдиним поясненням

прискорення активованого нуклеофільного процесу, є проява нуклеофільної здатності пероксианіонів, що дозволяє констатувати подвійну окислювально-нуклеофільну природу пероксикарбонат- та пероксоборат-аніонів. Цей факт створює додаткові пріоритети (крім економічних та екологічних) для використання бікарбонатного та боратного каталізу при конструюванні універсальних систем деконтамінації.

Якщо порівнювати системи вода/спирт та вода/спирт/детергент, то однозначно слід відкинути водно-спиртові суміші, як основу деконтамінаційних систем універсальної дії. З іншого боку порівняння реакційної здатності аніонів та окислювачів в детергентних водно-спиртових сумішах з аналогічними характеристиками мікроемульсій свідчить про більшу дегазаційну здатність останніх. При цьому слід приймати до уваги й визначені константи зв'язування обох субстратів K_s (табл. 2), які мають максимальні значення в мікроемульсіях DS8–DS10. Цей факт має одне з вирішальних значень при виборі деконтамінаційної системи, бо, як правило, бойові отруйні речовини є сполуками підвищеної гідрофобності, що практично не розчиняються у водних розчинах. Так, наприклад, для підвищення стійкості до хімічної дезактивації іприт часто згущують шляхом домішки 5–10% полімерного загусника, що значно обмежує можливість деконтамінації водними розчинами. Крім того, вагомим аргументом на користь проведення реакції окиснення аналогів іприту в МЕ є наукові докази про переважне утворення саме у мікроемульсійному середовищі нетоксичного продукту реакції – сульфоксиду [14, 19]. Подальше окиснення сульфоксиду в токсичний сульфон обмежене через структурну організацію реакційного середовища, завдяки якій більш гідрофільний сульфоксид транспортується у безперервну водну фазу, чим і запобігається його перетворення до сульфону.

За отриманими значеннями кінетичних параметрів розкладання PO та MPhS (значення I, табл. 2, рис. 1) вибудовується рейтинг ефективних деконтамінаційних систем у напрямку зменшення універсальної окислювально-нуклеофільної ефективності: $DS9 \geq DS8 > DS10 > DS4 > DS5$. Саме ці системи забезпечують одночасну реалізацію нуклеофільного заміщення PO та окиснення MPhS з помітними швидкостями, особливо у присутності активаторів NH_4HCO_3 чи $B(OH)_3$. Оскільки не спостерігається критична різниця окислювально-нуклеофільної активності аніонів HCO_4^- , $B(OH)_3(OOH)^-$ та $B(OH)_2(OOH)_2^-$, то слід віддати перевагу бікарбонат-каталізованим системам. Окрім економічних та екологічних переваг, NH_4HCO_3 є більш розчинною речовиною у воді (9,59 г/100 г води), аніж $B(OH)_3$ (2,66 г/100 г води), що значно спрощує приготування деконтамінаційних розчинів у польових умовах.

Проведені експериментальні дослідження з визначення розчинності та реакційної здатності імітаторів бойових отруйних речовин в мікроемульсії складу водна фаза (80%), спирт (10%), органічний розчинник (4%), детергент (6%) дозволяють визначити переваги розробленої системи деконтамінації в порівнянні з відомими міцелярними та мікроемульсійними розчинами [4, 24, 25]: збільшення розчинності субстратів PO та MPhS у 2–3 рази; універсальний характер обраної системи деконтамінації до сполук VX, GB, GD-типу, (нуклеофільний механізм) та до субстратів HD (окислювальний механізм); висока швидкість каталізованого розкладання PO пероксид-аніоном HO_2^- ($\tau_{1/2} < 10$ с) та окиснення MPhS пероксоаніонами HCO_4^- , $B(OH)_3(OOH)^-$ та $B(OH)_2(OOH)_2^-$ ($\tau_{1/2} < 35$ с) залежно від природи детергентної складової мікроемульсії; застосування в рецептурі деконтамінаційної системи речовин з класом небезпеки не нижче 3-ого; відсутність особливих умов зберігання та застосування.

Отримані результати демонструють, що мікроемульсії, які містять пероксид водню, катіонний детергент та активатор, забезпечують високий рівень солюбілізації субстратів – імітаторів бойових отруйних речовин, підвищують реакційну здатність окислювачів і нуклеофілів (в порівнянні з водними розчинами), прості в приготуванні та екологічні. Перелічені обставини дають підстави розглядати ці середовища як перспективні складові при

конструюванні деконтамінаційних засобів для руйнування екотоксичних сполук за окислювально-нуклеофільним механізмом.

Висновки. Визначено кінетичні параметри нуклеофільного розкладання пероксид-аніоном параоксону та окиснення пероксидом водню метилфенілсульфіду в мікроемульсії типу «олія у воді» у присутності бікарбонату амонію та борної кислоти.

Досліджено вплив водно-спиртових розчинів та мікроемульсій на солюбілізацію субстратів у присутності детергентів різної природи: катіонного цетилпіридиній хлориду, нейтрального 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенілполіетиленгліколю та анінного додецилсульфату натрію. Встановлено, що в мікроемульсії складу водна фаза/спирт/гексан/детергент константа зв'язування субстратів підвищується в 3–5 разів в порівнянні з аналогічною величиною у водно-спиртових детергентних та міцелярних розчинах.

Показано, що додавання детергентів у реакційне середовище підвищує швидкість каталізованого розкладання метилфенілсульфіду за окислювальним механізмом майже в 10 разів у присутності цетилпіридиній хлориду та у 5 разів у присутності 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенілполіетиленгліколю чи додецилсульфату натрію.

Продемонстровано високу реакційну здатність аніонів HCO_4^- , $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OON})^-$ та $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OON})_2^-$ в окислювально-нуклеофільних процесах, що перебігають у запропонованих мікроемульсіях: в залежності від природи детергенту прискорення активованих реакцій складають 30–40 разів.

Отримані результати зі швидкості деконтамінації та характеристики розчинності параоксону та метилфенілсульфіду дозволяють рекомендувати досліджені мікроемульсії як перспективні реакційні середовища для розробки деконтамінаційних рецептур з усунення наслідків зараження компонентами хімічної зброї шкірно-наривної та нервово-паралітичної дії.

References

Література

1. Weetman, C., Notman, S., Arnold, P. L. (2018). Destruction of chemical warfare agent simulants by air and moisture stable metal NHC complexes. *Dalton Trans.*, 47(8), 2568–2574.
2. NATO's Chemical, Biological, Radiological and Nuclear (CBRN) Defence Policy. 14 Jun. 2022. URL: https://www.nato.int/cps/en/natohq/official_texts_197768.htm?selectedLocale=en.
3. Nawała, J., Jóźwik, P., Popiel, S. (2019). Thermal and catalytic methods used for destruction of chemical warfare agents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16(7), 3899–3912.
4. Vakhitova, L., Bessarabov, V., Taran, N., Kuzmina, G., Deryapa, V., Zagoriy, G. et al. (2019). Development of chemical methods for individual decontamination of organophosphorus compounds. *East-Eur. J. Enter. Technol.*, 2(6), 6–14.
5. Ranjan, A., Jindal, T. (2023). Toxicology of Organophosphate Poisoning. Springer Cham.: Switzerland AG. 104 p. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-79128-5>.
6. Zammataro, A., Santonocito, R., Pappalardo, A., Trusso Sfrassetto, G. (2020). Catalytic Degradation of Nerve Agents. *Catalysts*, 10(8), 881.
7. Affam, A. C., Chaudhuri, M., Kutty, S. R. M. (2012). Fenton Treatment of Chlorpyrifos,
1. Weetman C., Notman S., Arnold P. L. Destruction of chemical warfare agent simulants by air and moisture stable metal NHC complexes. *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 2568-2574.
2. NATO's Chemical, Biological, Radiological and Nuclear (CBRN) Defence Policy. 14 Jun. 2022. URL: https://www.nato.int/cps/en/natohq/official_texts_197768.htm?selectedLocale=en.
3. Nawała J., Jóźwik P., Popiel S. Thermal and catalytic methods used for destruction of chemical warfare agents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 16(7). P. 3899–3912.
4. Vakhitova L., Bessarabov V., Taran N., Kuzmina G., Deryapa V., Zagoriy G. et al. Development of chemical methods for individual decontamination of organophosphorus compounds. *East-Eur. J. Enter. Technol.* 2019. Vol. 2(6). P. 6–14.
5. Ranjan A., Jindal T. Toxicology of Organophosphate Poisoning. 2023. Springer Cham.: Switzerland AG. 104 p. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-79128-5>.
6. Zammataro A., Santonocito R., Pappalardo A., Trusso Sfrassetto G. Catalytic Degradation of Nerve Agents. *Catalysts*. 2020. Vol. 10(8). 881.
7. Affam A. C., Chaudhuri M., Kutty S. R. M. Fenton Treatment of Chlorpyrifos, Cypermethrin and

- Cypermethrin and Chlorothalonil Pesticides in Aqueous Solution. *Journal of Environmental Science and Technology*, 5(6), 407–418.
8. Sahu, C., Das, A.K. (2017). Solvolysis of organophosphorus pesticide parathion with simple and α nucleophiles: a theoretical study. *Journal of Chemical Science*, 129(8), 1301–1317.
9. Singh, B., Prasad, G., Pandey, K., Danikhel, R., Vijayaraghavan, R. (2010). Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Defence Science Journal*, 60 (4), 428–441.
10. Poirier, L., Jacquet, P., Elias, M. et al. (2017). Decontamination of organophosphorus compounds: towards new alternatives. *Annales Pharmaceutiques Francaises*, 75 (3), 209–226.
11. Eubanks, L. M., Dickerson, T. J., Janda, K. D. (2007). Technological advancements for the detection of and protection against biological and chemical warfare agents. *Chem. Soc. Rev.*, 36(3), 458–470.
12. Oheix, E., Gravel, E., Doris, E. (2020). Catalytic Processes for the Neutralization of Sulfur Mustard. *Chem. Eur. J.*, 27(1), 54–68.
13. Jabbour, C. R., Parker, L. A., Hutter, E. M. et al. (2021). Chemical targets to deactivate biological and chemical toxins using surfaces and fabrics. *Nat. Rev. Chem.*, 5, 370–387.
14. Giannakoudakis, D. A., Bandosz, T. J. (2018). Detoxification of Chemical Warfare Agents. From WWI to Multifunctional Nanocomposites Approaches. 1st ed. Springer International Publishing. 150 p.
15. Ayoub, G., Arhangelskis, M., Zhang, X., Son, F., Islamoglu, T., Frišćić, T., Farha, O. K. (2019). Air oxidation of sulfur mustard gas simulants using a pyrene-based metal–organic framework photocatalyst. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 10, 2422–2427.
16. Haddad, R. (2022). Highly Reactive Heterogeneous Nanofibers Catalyst based on [Mo₁₅₄] Clusters for Green Aerobic Oxidation of Sulfur Mustard Analogues under Ambient Conditions. *Curr. Org. Synth.*, 19(7), 808–818.
17. Ramakrishna, C., Krishna, R., Saini, B., Gopi, T., Swetha, G., Chandra Shekar, S. (2016). A simple and controlled oxidative decontamination of sulfur mustard and its simulants using ozone gas. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 191(7), 965–970.
18. He, Q., Song, J., Li, H., Zhao, B., Zhang, Y., Wang, N., Zhong, W. (2021). Chloroperoxidase-catalyzed oxidative degradation of sulfur mustard. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 225, 112715.
- Chlorothalonil Pesticides in Aqueous Solution. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2012. Vol. 5(6). P. 407–418.
8. Sahu C., Das A. K. Solvolysis of organophosphorus pesticide parathion with simple and α nucleophiles: a theoretical study. *Journal of Chemical Sciences*. 2017. Vol. 129(8). P. 1301–1317.
9. Singh B., Prasad G., Pandey K., Danikhel R., Vijayaraghavan R. (2010). Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Defence Science Journal*. 2010. Vol. 60(4). P. 428–441.
10. Poirier L., Jacquet P., Elias M. et al. Decontamination of organophosphorus compounds: towards new alternatives. *Annales Pharmaceutiques Francaises*. 2017. Vol. 75(3). P. 209–226.
11. Eubanks L. M., Dickerson T. J., Janda K. D. Technological advancements for the detection of and protection against biological and chemical warfare agents. *Chem. Soc. Rev.* 2007. Vol. 36(3), P.458–470.
12. Oheix E., Gravel E., Doris E. Catalytic Processes for the Neutralization of Sulfur Mustard. *Chem. Eur. J.* 2020. Vol. 27(1). P.54–68.
13. Jabbour C. R., Parker L. A., Hutter E. M. et al. Chemical targets to deactivate biological and chemical toxins using surfaces and fabrics. *Nat. Rev. Chem.* 2021. № 5. P. 370–387.
14. Giannakoudakis D. A., Bandosz T. J. Detoxification of Chemical Warfare Agents. From WWI to Multifunctional Nanocomposites Approaches, 1st ed. Springer International Publishing, 2018. 150 p.
15. Ayoub G., Arhangelskis M., Zhang X., Son F., Islamoglu T., Frišćić T., Farha O. K. Air oxidation of sulfur mustard gas simulants using a pyrene-based metal–organic framework photocatalyst. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019. Vol. 10. P. 2422–2427.
16. Haddad R. Highly Reactive Heterogeneous Nanofibers Catalyst based on [Mo₁₅₄] Clusters for Green Aerobic Oxidation of Sulfur Mustard Analogues under Ambient Conditions. *Curr. Org. Synth.* 2022. Vol. 19(7). P. 808–818.
17. Ramakrishna C., Krishna R., Saini B., Gopi T., Swetha G., Chandra Shekar S. A simple and controlled oxidative decontamination of sulfur mustard and its simulants using ozone gas. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2016. Vol. 191(7). P. 965–970.
18. He Q., Song J., Li H., Zhao B., Zhang Y., Wang N., Zhong W. Chloroperoxidase-catalyzed oxidative degradation of sulfur mustard. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2021. Vol. 225. 112715.

19. Zhao, S., Xi, H., Zuo, Y., Wang, Q., Wang, Z., Yan, Z. (2018). Bicarbonate-activated hydrogen peroxide and efficient decontamination of toxic sulfur mustard and nerve gas simulants. *J. Hazard. Mater.*, 344, 136–145.
20. Zhao, S., Zhu, Y., Xi, H., Han, M., Li, D., Li, Y., Zhao, H. (2020). Detoxification of mustard gas, nerve agents and simulants by peroxomolybdate in aqueous H₂O₂ solution: Reactive oxygen species and mechanisms. *J. Environ. Chem. Eng.*, 104221.
21. Vakhitova, L., Bessarabov, V., Taran, N. et al. (2017). Decontamination of methylparathion in activated nucleophilic systems based on carbamide peroxisolvate. *East-Eur. J. Enter. Technol.*, 6 (10), 31–37.
22. Bessarabov, V., Vakhitova, L., Kuzmina, G., Zagoriy, G., Baula, O. (2017). Development of micellar system for the decontamination of organophosphorus compounds to clean technological equipment. *East-Eur. J. Enter. Technol.*, 1(6), 42–49.
23. Han, X., Balakrishnan, V. K., van Loon, G. W., Buncel, E. (2006). Degradation of the Pesticide Fenitrothion as Mediated by Cationic Surfactants and α -Nucleophilic Reagents. *Langmuir*, 22(21), 9009–9017.
24. Wagner, G. W., Yang, Y.-C. (2002). Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1(8), 1925–1928.
25. Vakhitova, L. N., Matvienko, K. V., Taran, N. A., Lakhtarenko, N. V., Popov, A. F. (2011). Nucleophilic oxidizing systems based on hydrogen peroxide for decomposition of ecotoxics. *Russ. J. Org. Chem.*, 47(7), 965–973.
26. Cabal, J. (2011). Primary Decontamination of Persons. In: *Chemical Weapons and Protection Against Them*, ed. Pitschmann V. Manus: Prague, Czech Republic, P. 162–170.
27. Capoun, T., Krykorkova, J. (2014). Comparison of Selected Methods for Individual Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Toxics.*, 2, 307–326.
28. Fakhraian, H., Valizadeh, F. (2010). Activation of hydrogen peroxide via bicarbonate, sulfate, phosphate and urea in the oxidation of methyl phenyl sulfide. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 333(1-2), 69–72.
29. Vakhitova, L. N., Lakhtarenko, N. V., Popov, A. F. (2015). Kinetics of the Oxidation of Methyl Phenyl Sulfide by Peroxoborate Anions. *Theor. Exp. Chem.*, 51(5), 307–313.
19. Zhao S., Xi H., Zuo Y., Wang Q., Wang Z., Yan Z. Bicarbonate-activated hydrogen peroxide and efficient decontamination of toxic sulfur mustard and nerve gas simulants. *J. Hazard. Mater.* 2018. Vol. 344. P. 136–145.
20. Zhao S., Zhu Y., Xi H., Han M., Li D., Li Y., Zhao H. Detoxification of mustard gas, nerve agents and simulants by peroxomolybdate in aqueous H₂O₂ solution: Reactive oxygen species and mechanisms. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. 104221.
21. Vakhitova L., Bessarabov V., Taran N. et al. Decontamination of methylparathion in activated nucleophilic systems based on carbamide peroxisolvate. *East-Eur. J. Enter. Technol.* 2017. Vol. 6 (10). P. 31–37.
22. Bessarabov V., Vakhitova, L., Kuzmina G., Zagoriy G., Baula O. Development of micellar system for the decontamination of organophosphorus compounds to clean technological equipment *East-Eur. J. Enter. Technol.* 2017. Vol. 1, Issue 6 (85). P. 42–49.
23. Han, X., Balakrishnan, V. K., van Loon, G. W., Buncel, E. Degradation of the Pesticide Fenitrothion as Mediated by Cationic Surfactants and α -Nucleophilic Reagents. *Langmuir*. 2006. Vol. 22(21). P. 9009–9017.
24. Wagner G. W., Yang Y.-C. Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 1(8). P. 1925–1928.
25. Vakhitova L. N., Matvienko K. V., Taran N. A., Lakhtarenko N. V., Popov A. F. Nucleophilic oxidizing systems based on hydrogen peroxide for decomposition of ecotoxics. *Russ. J. Org. Chem.* 2011. Vol. 47(7). P. 965–973.
26. Cabal J. Primary Decontamination of Persons. In: *Chemical Weapons and Protection Against Them*, ed. Pitschmann V. Manus: Prague, Czech Republic, 2011. P. 162–170.
27. Capoun T., Krykorkova J. Comparison of Selected Methods for Individual Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Toxics.* 2014. Vol. 2. P. 307–326.
28. Fakhraian H., Valizadeh F. Activation of hydrogen peroxide via bicarbonate, sulfate, phosphate and urea in the oxidation of methyl phenyl sulfide. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2010. Vol. 333(1-2). P. 69–72.
29. Vakhitova L. N., Lakhtarenko N. V., Popov A. F. Kinetics of the Oxidation of Methyl Phenyl Sulfide by Peroxoborate Anions. *Theor. Exp. Chem.* 2015. Vol. 51(5). P. 307–313.

VAKHITOVA LIUBOV

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher
Department of Nucleophilic Reactions Research,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and
Coal Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0003-1923-7895>
Scopus Author ID: 8443383300
Researcher ID: J-9402-2016;
E-mail: L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

KOROTKIKH MYKOLA

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Chemistry of Heterocyclic Compounds,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and
Coal Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0003-0774-6588>
Scopus Author ID: 56072453300
Researcher ID: X-7107-2018
E-mail: M.I.Korotkikh@nas.gov.ua

BESSARABOV VOLODYMYR

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Department of Nucleophilic Reactions Research,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and
Coal Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine;
Department of Industrial Pharmacy, Kyiv National
University of Technologies and Design, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0003-0637-1729>
Scopus Author ID: 36917184700
Researcher ID: D-3425-2017
E-mail: v.bessarabov@kyivpharma.eu

TARAN NADIYA

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher
Department of Nucleophilic Reactions Research,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and
Coal Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0003-1043-5596>
Scopus Author ID: 15119449100
E-mail: N.A.Taran@nas.gov.ua

VAKHITOV RAMIL

Postgraduate, Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-9657-5743>
Researcher ID: rid30607
E-mail: vahitov89@gmail.com

POPOV ANATOLIY

Doctor of Chemical Science, Academician
of NAS of Ukraine, Department of Nucleophilic
Reactions Research, L. M. Litvinenko Institute of
Physical-Organic and Coal Chemistry of the National
Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-5867-0598>
Scopus Author ID: 7402985501
E-mail: office.ipocc@nas.gov.ua

¹VAKHITOVA L. M., ¹TARAN N. A., ¹KOROTKIKH M. I.,
²VAKHITOV R. A., ^{1,2}BESSARABOV V. I., ¹POPOV A. F.

¹ L.M. Litvinenko Institute of Physical and Organic Chemistry and Coal Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

² Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

**OXIDATIVE-NUCLEOPHILIC SYSTEMS FOR
DECOMPOSITION OF TOXIC SUBSTANCES**

Purpose. To investigate the kinetics of nucleophilic decomposition of paraoxone by peroxide anion and oxidation of methylphenyl sulfide by hydrogen peroxide in water/alcohol, water/alcohol/detergent and “oil-in-water” microemulsions in the presence of ammonium bicarbonate and boric acid.

Methodology. The reactions of nucleophilic substitution of paraoxone and oxidation of methylphenyl sulfide with hydrogen peroxide in nanoscale aqueous-organic systems (water-alcohol, water-alcohol-detergent, “oil-in-water” microemulsion) were chosen as model systems. Paraaxon and methylphenyl sulfide are used as imitators of warfare agents with nerve and blistering effects. Three types of detergents were used to form detergent mixtures and microemulsions: cationic – cetylpyridinium chloride, anionic – sodium dodecyl sulfate, and neutral – 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenylpolyethylene glycol. Ammonium bicarbonate and boric acid were used as activators. The nucleophilic substitution of paraoxone was monitored spectrophotometrically at $\lambda = 405$ nm by the change in the absorbance of 4-nitrophenolate ion over time in the concentration conditions $[HOO^-] \gg [paraoxone]$. Oxidation was monitored by the decrease in methylphenyl sulfide absorbance over time at $\lambda = 250$ nm. under the condition $[H_2O_2] \gg [methylphenyl sulfide]$.

Findings. The kinetic parameters of the nucleophilic decomposition of paraoxone by hydrogen peroxide anion and the activated oxidation of methylphenyl sulfide by hydrogen peroxide in an “oil-in-water” microemulsion in the presence of ammonium bicarbonate and boric acid have been determined. It was found that in the microemulsion of water:ethylene glycol (4:1)/alcohol/hexane/detergent composition, the substrate binding constant increases 3–5 times compared to the same value in water-alcohol detergent and micellar solutions. The reactivity of hydrogen peroxide as an oxidant in its neutral form and as a nucleophilic reagent in the form of peroxide anion in the presence and absence of ammonium hydrogen carbonate and boric acid was compared. It was found that the rate of nucleophilic substitution in paraoxone and oxidation of methylphenyl sulfide decreases in an aqueous-alcohol medium, regardless of the alcohol chosen. The addition of detergents to the water-alcohol medium increases the rate of catalysed decomposition of methylphenyl sulfide by oxidative mechanisms by almost 10 times in the presence of cationic cetylpyridinium chloride and 5 times in the presence of neutral 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenylpolyethylene glycol and anine sodium dodecyl sulfate. At the same time, the acceleration of nucleophilic decomposition of paraoxone was observed, which suggests the dual oxidative-nucleophilic nature of peroxy carbonate and peroxy borate anions. The high reactivity of anions and oxidants in microemulsions has been demonstrated, which, together with the values of the binding constants of both substrates, allows us to consider microemulsion media of the selected formulation as effective degassers and solubilisers of hydrophobic poisonous substances. The results obtained allow us to state that microemulsions containing hydrogen peroxide, cationic detergent and activator can be considered as promising components of decontamination agents for the destruction of ecotoxic compounds by the oxidative-nucleophilic mechanism. The results obtained allow us to state that microemulsions containing hydrogen peroxide, cationic detergent and activator can be considered as promising components of decontamination agents for the destruction of ecotoxic compounds by the oxidative-nucleophilic mechanism.

Originality. The formulation of a microemulsion reaction medium with high solubilizing properties was developed for the simultaneous nucleophilic decomposition of paraoxon by peroxide anion and oxidation of methylphenyl sulfid by hydrogen peroxide at high rates.

Practical value. The investigated microemulsion can be used as a basis for decontamination formulations to remediate the effects of contamination with chemical weapons components of blistering and nerve effects.

Keywords: decontamination system; hydrogen peroxide; paraoxone; methylphenyl sulfide; oxidation; nucleophilic substitution.