

УДК 547.379.1:541.124.127/128:546.215/264

*Н.В. Лахтаренко^а, С.А. Коновалова^б***ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСИСОЛЬВАТОМ КАРБОНАТА НАТРИЯ**^а Донецкий национальный медицинский университет МОЗ Украины, г. Лиман^б Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

Актуальным является поиск экологически благоприятных окислительных систем для быстрого и необратимого разложения химически активных компонентов отравляющих веществ – производных сульфидов. Цель данной работы – оценить возможность использования пероксисольвата карбоната натрия (персоль) для окисления метилфенилсульфида в воде и в 30%-ном водном изопропанолем и подобрать модель, описывающую протекание данного процесса. На основе сравнительного анализа констант скорости окисления метилфенилсульфида пероксисольватом карбоната натрия, пероксисольватом карбамида и пероксидом водорода в различных условиях установлено, что окисление метилфенилсульфида персолью идет по двум параллельным направлениям – не только молекулой H_2O_2 (некаталитический маршрут), но и генерированным *in situ* HCO_4^- -ионом (каталитический маршрут). Это обеспечивает 100-кратное ускорение окисления метилфенилсульфида пероксисольватом карбоната натрия по сравнению с пероксидом водорода. Благодаря этому персоль, не нуждаясь в дополнительной активации, представляет собой удобный в дегазационной практике инструмент длительного безопасного хранения и транспортировки активных компонентов карбонат-содержащих дегазирующих систем на фоне относительно низкой «рабочей» концентрации растворов ($0,1-0,6$ моль·л⁻¹) и стабильного буферного действия (благодаря одновременному наличию в растворах гидрокарбонат- и карбонат-анионов). Таким образом, пероксисольват карбоната натрия может применяться в качестве эффективного экологически благоприятного окислителя при конструировании дегазирующих систем широкого спектра действия.

Ключевые слова: пероксисольват карбоната натрия, персоль, пероксид водорода, метилфенилсульфид, пероксомонокарбонат-анион, окисление.

Введение

На протяжении последних нескольких десятилетий актуальным остается поиск экологически благоприятных окислительных систем для быстрого и необратимого разложения химически активных компонентов отравляющих веществ – производных сульфидов. Такая необходимость продиктована вопросами экологической безопасности и защиты населения, ввиду существующих рисков неожиданных химических утечек из мест хранения, возможных террористических атак и/или боевых действий с применением химического оружия. Мягким и экологичным окислителем иприта и его аналогов в нейтральных и кислых средах является пероксид водорода (H_2O_2) [1,2]. Введение в окислительную систему, содержащую H_2O_2 , активаторов (карбонаты, бораты,

молибдаты, фталаты и др.) приводит к существенному увеличению скорости окисления, благодаря образованию эффективных окислителей – пероксоанионов [3,4]. Однако использование в прикладных целях концентрированных водных растворов H_2O_2 создает дополнительные риски при хранении, транспортировке и непосредственной работе с ними [5,6]. Поэтому актуальным становится скрининг относительно нетоксичных, стабильных при хранении, недорогих альтернативных источников H_2O_2 .

Ранее были предложены системы H_2O_2/OH^- и $H_2O_2/OH^-/HCO_3^-$ с использованием пероксисольватом карбамида и карбоната натрия в качестве источников гидропероксид-аниона (HO_2^-), как нуклеофильные дегазирующие рецептуры для разложения параоксона – модельного аналога фосфорорганических отравляющих веществ

[6]. Актуальным является исследование окислительной способности пероксисольватов карбамида и карбоната натрия по отношению к органическим сульфидам — модельным аналогам иприта, так как данные пероксисольваты могут стать перспективной основой при создании универсальных дегазирующих систем окислительно-нуклеофильного механизма действия.

В работах [3,4,7] было изучено действие окислительных систем на основе пероксида водорода (H_2O_2 и $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCO}_3^-$) в воде и в водно-спиртовых средах на ряд органических сульфидов, которые являются модельными аналогами иприта. В частности, в работе [5] в качестве источника пероксида водорода был рассмотрен пероксисольват карбамида, в то же время, пероксисольват карбоната натрия для аналогичных целей еще не изучался.

Пероксисольваты карбамида и карбоната натрия являются нетоксичными, стабильными при хранении, промышленно выпускаемыми кристаллическими продуктами [8], а их использование в качестве компонентов дегазирующих систем отвечает современным требованиям «green» технологий.

Цель настоящей работы — оценить возможность использования пероксисольвата карбоната натрия для окисления метилфенилсульфида в воде и в 30%-ном водном изопропанол и подобрать модель, описывающую протекание данного процесса.

Выбор метилфенилсульфида (МФС) в качестве модельного субстрата обусловлен тем, что он является близким аналогом иприта по реакционной способности и по гидрофобным свойствам (растворимость в г на 100 г воды: 0,02 (МФС); 0,049 (иприт)), а также детально изучен в окислительных процессах с участием H_2O_2 и пероксоанионов [3–5,7]. Среди активаторов гидрокарбонаты являются доступными и экологически безопасными соединениями, проявляющими максимальный активирующий эффект в слабощелочной среде [1,3–5,7]. Кроме того, система $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ является своеобразным «эталоном» в исследованиях бикарбонат-катализируемого окисления сульфидов пероксидом водорода [3–5,7]. Проведение реакций в 30%-ном водном изопропанол (ИПС) обусловлено наиболее оптимальным соотношением между повышением растворимости сульфидов и снижением скорости окисления [4,5,7], наряду с благоприятными экологическими характеристиками

такой среды.

Экспериментальная часть¹

С целью оценки возможности использования пероксисольвата карбоната натрия для нейтрализации аналогов иприта определены константы скорости окисления метилфенилсульфида пероксисольватом карбоната натрия (I) (персоль, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) в воде и в 30%-ном водном изопропанол и выполнен сравнительный анализ полученных значений с константами скорости окисления метилфенилсульфида пероксисольватом карбамида (II) (гидроперит, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) и пероксидом водорода (III) (H_2O_2), полученными ранее [5,7]. Для получения корректных результатов сравнительного анализа также определены константы скорости окисления метилфенилсульфида пероксисольватом карбамида (II) и пероксидом водорода (III) в присутствии активатора NH_4HCO_3 и Na_2CO_3 с соблюдением условия окислитель/активатор = 1,5:1, что соответствует условиям раствора пероксисольвата карбоната натрия (I).

Реактивы

Бикарбонат аммония (NH_4HCO_3 , «Aldrich»), карбонат натрия (Na_2CO_3 , «х.ч.»), гидроксид калия (KOH, «ч.д.а.»), соляную кислоту (HCl), метилфенилсульфид («Merck», 99%) использовали без предварительной очистки. Изопропанол («ч.д.а.») очищали по методике [9]. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Пероксид водорода («ч.д.а.») в виде 33%-го водного раствора предварительно перегоняли при пониженном давлении: 5 мм рт.ст. Пероксисольваты карбамида и карбоната натрия получали по методикам [8]. Содержание пероксида водорода в его растворах и в растворах пероксисольватов (I) и (II) определяли перманганатометрическим титрованием [10].

Общая методика приготовления растворов окислителей

Растворы реагентов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (II), и H_2O_2 (III) готовили непосредственно перед каждой серией кинетических измерений. Растворы реагентов (II) и (III) в комбинации с активатором NH_4HCO_3 или Na_2CO_3 выдерживали 20–30 мин с целью образования пероксомонокарбонат-аниона *in situ* и достижения равновесия в системе.

При определении зависимости константы скорости окисления МФС (IV) от pH среды концентрация реагентов (I–III) составляла 0,3 моль·л⁻¹. Кислотность растворов контроли-

¹ Экспериментальные исследования выполнены в 2008–2011 гг. на базе Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины (г. Донецк, Украина).

ровали с использованием рН-метра “Metrohm-827” (Швейцария) с точностью до 0,05 единиц рН. Требуемое значение рН устанавливали при 25°C добавлением малых количеств концентрированных растворов КОН или НСl.

При определении зависимости константы скорости окисления МФС (IV) от концентрации окислителя в воде и в 30%-ном водном изопропанолу концентрацию реагента (I) варьировали в пределах 0,1–0,6 моль·л⁻¹, что обусловлено растворимостью Na₂CO₃, концентрацию реагентов (II) и (III) – в пределах 0,1–1,0 моль·л⁻¹. Высокие концентрации солей (>0,1 моль·л⁻¹) приводят к эффектам насыщения растворов, что может сопровождаться осаждением активатора [3] и, соответственно, невозможностью проведения дальнейших кинетических исследований.

Концентрации активатора в сериях растворов реагентов (II) и (III), моделирующих раствор перосоли (I), варьировали с учетом условия [раствор (II) или (III)]₀: [NH₄HCO₃ или Na₂CO₃]₀=1,5: 1.

Для приготовления водно-спиртовой смеси к 7 мл водного раствора реагента (I) (или смеси – раствор (II) или (III) в присутствии NH₄HCO₃ или Na₂CO₃) добавляли 3 мл изопропанола и перемешивали. Концентрацию реагентов в смеси рассчитывали на суммарный объем водно-спиртовой смеси.

Общая методика окисления МФС (IV) пероксисольватами (I, II) и пероксидом водорода (III)

Из свежеприготовленного раствора окислителя отбирали аликвоту 2 мл и добавляли к ней раствор МФС (IV) в диоксане с концентрацией 2·10⁻³ моль·л⁻¹, перемешивали. Полученным раствором заполняли термостатируемую при 25°C кварцевую кювету толщиной 0,1 см и проводили кинетические измерения.

Состав продуктов реакции окисления МФС (IV) пероксисольватами (I), (II) и пероксидом водорода (III) подтверждали методом газовой хроматографии.

Кинетические измерения

Кинетику реакций изучали спектрофотометрически при длине волны 260 нм на приборе «Specord M-40 UV VIS» по убыли поглощения МФС (IV) во времени в концентрационных условиях, соответствующих реакции псевдопервого порядка: [МФС]₀ << [NH₄HCO₃]₀ < [H₂O₂]₀. В качестве раствора сравнения использовали тот же реакционный раствор, но без МФС (IV). Наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка относительно субстрата МФС (IV) (k_н, с⁻¹), рассчитанные по методу наименьших квадратов в соответствии с изменением опти-

ческой плотности во времени, сохраняли свое постоянство по ходу процесса, а степень превращения субстрата МФС (IV) превышала 80%.

Результаты и их обсуждение

Эксперимент показал, что окисление МФС (IV) в условиях реакции псевдопервого порядка с использованием окислительных систем на основе пероксисольвата (I), а также пероксисольвата (II) и H₂O₂ (III) в концентрационных условиях окислитель/активатор=1,5:1, сопровождается образованием единственного продукта – метилфенилсульфооксида (схема 1), также как и в работах [3–5,7]. Возможное окисление сульфоксида в токсичный сульфон не обнаружено, по крайней мере, в течение 24-х часов с начала окисления МФС (IV).

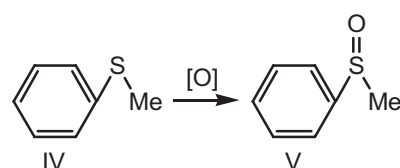


Схема 1

Для расчета наблюдаемых констант скорости (k_н⁰, с⁻¹) некаталитического процесса окисления МФС (IV) пероксисольватом (I) мы использовали следующее уравнение [5,7]:

$$k_n^0 = \frac{(k_{H_2O_2}[H^+] + k_{HO_2^-}K_a)[H_2O_2]_0}{[H^+] + K_a}, \quad (1)$$

где k_{H₂O₂} и k_{HO₂⁻} – константы скорости окисления нейтральной и анионной формами пероксида водорода, л·моль⁻¹·с⁻¹; K_a – константа ионизации пероксида водорода, равная 2,5·10⁻¹² моль·л⁻¹ [7].

На первом этапе мы изучили влияние рН-среды на скорость окисления МФС (IV) пероксисольватом (I) в воде и в водно-спиртовой среде (рис. 1, а и 1, б, кривая 1). В результате установлено, что скорость реакции практически не изменяется в области рН 7,5–9,0 и значительно снижается при рН > 9, что объясняется переходом H₂O₂ в анионную форму HO₂⁻, которая, в свою очередь, является менее реакционноспособной в окислительных процессах.

Следует отметить, что для области рН < 9 (K_a << [H⁺]) [5,7] уравнение (1) преобразовывается в уравнение (2):

$$k_n^0 = k_{H_2O_2}[H_2O_2]_0, \quad (2)$$

что полностью согласуется с экспериментом.

Сравнение полученных данных с рН-зависимостями некаталитического окисления МФС (IV) пероксисольватом (II) (рис. 1,а и 1,б, кривая 2) [5] и пероксидом водорода (III) (рис. 1,а и 1,б, кривая 3) [7], полученными ранее, показывает одинаковый характер зависимостей, но при этом, использование пероксисольвата карбоната натрия (I) в качестве источника окислителя значительно увеличивает скорость окисления МФС (IV) по сравнению с окислителями (II) и (III).

Также мы изучили влияние концентрации окислителя на скорость окисления МФС (IV) пероксисольватом (I) в воде и в 30%-ном водном изопропанол. При расчете констант скорости окисления МФС (IV) (k_n^0 , c^{-1}) по уравнению (2) в качестве исходной концентрации $[H_2O_2]_0$ мы рассматривали начальную концентрацию пероксида водорода в составе пероксисольвата (I). Сравнение полученных данных (рис. 2,а и 2,б, прямая 1) с результатами некаталитического окисления МФС (IV) пероксисольватом (II) [5] (рис. 2,а и 2,б, прямая 2) и пероксидом водорода (III) [7] (рис. 2,а и 2,б, прямая 3) показывает существенное увеличение скорости окисления МФС (IV) при использовании пероксисольвата (I).

Таким образом, эксперимент показал, что использование пероксисольвата карбоната натрия (I) для окисления МФС (IV) в воде и в 30%-ном водном изопропанол приводит к существенному увеличению скорости окисления по сравнению с пероксисольватом (II) и перок-

сидом водорода (III). Ускорение окисления, предположительно, является следствием участия в окислительном процессе иона HCO_4^- , который как было показано ранее [3–5,7], более чем в 100 раз превосходит по реакционной способности H_2O_2 , а водный раствор пероксисольвата (I) изначально содержит H_2O_2 и Na_2CO_3 , что предполагает непосредственное образование пероксомонокарбонат-аниона HCO_4^- *in situ*.

Активирующее влияние карбонатов (в частности наиболее изученного NH_4HCO_3) на пероксид водорода связано с образованием *in situ* пероксомонокарбонат-аниона HCO_4^- [3–5,7]:



где K – равновесная константа образования пероксомонокарбонат-аниона.

Равновесие (3) достигается в течение нескольких минут (некоторые исследователи считают временной интервал равным 30 мин [4,7]) в достаточно узкой области рН 7–9 как в воде, так и в водно-спиртовых смесях [3,4]. Стабильность равновесного процесса сохраняется, по крайней мере, на протяжении нескольких часов [3–5].

Согласно литературным данным [3] в воде и водно-спиртовых смесях переменного состава относительно быстрое установление равновесия (3) обусловлено химическими свойствами активатора и H_2O_2 , а именно – промежуточно образующимися CO_2 при рН<8 и HO_2^- при рН>8. Фактически это означает, что HCO_4^- образуется в результате взаимодействия CO_2 с пероксидом водорода при рН<8 или в результате взаимодействия HO_2^-

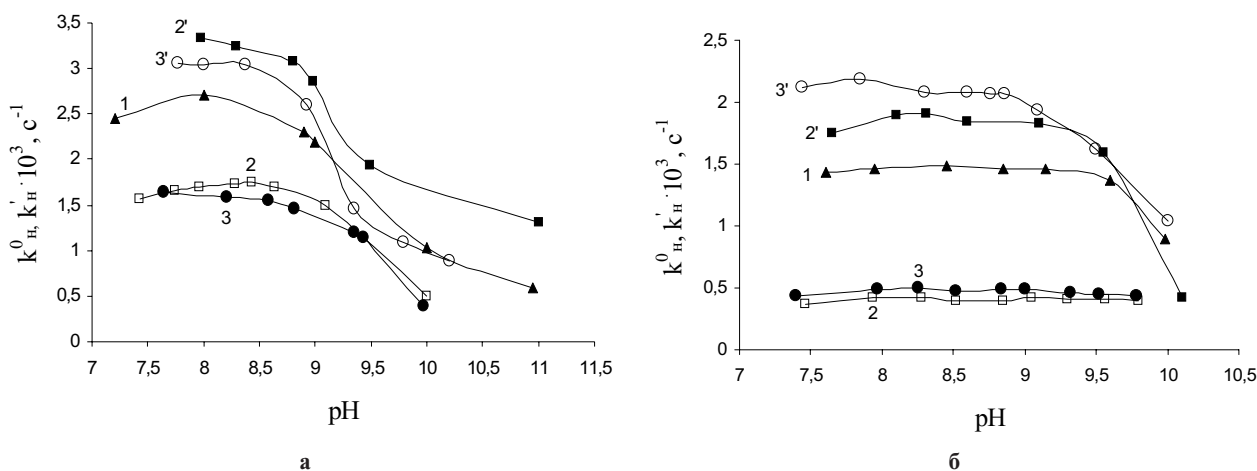


Рис. 1. Зависимости констант скорости некаталитического и каталитического окисления МФС (IV) (k_n^0 и k_n^1 , c^{-1}) от рН среды в воде (а) и в 30%-ном водном изопропанол (б) при 25 $^{\circ}C$: 1 – пероксисольватом карбоната натрия (I); 2 – пероксисольватом карбамида (II) [5]; 2' – пероксисольватом карбамида (II) в присутствии активатора $[NH_4HCO_3]=0,07$ моль·л $^{-1}$ [5]; 3 – пероксидом водорода (III) [7]; 3' – пероксидом водорода (III) в присутствии активатора $[NH_4HCO_3]=0,07$ моль·л $^{-1}$ [7]

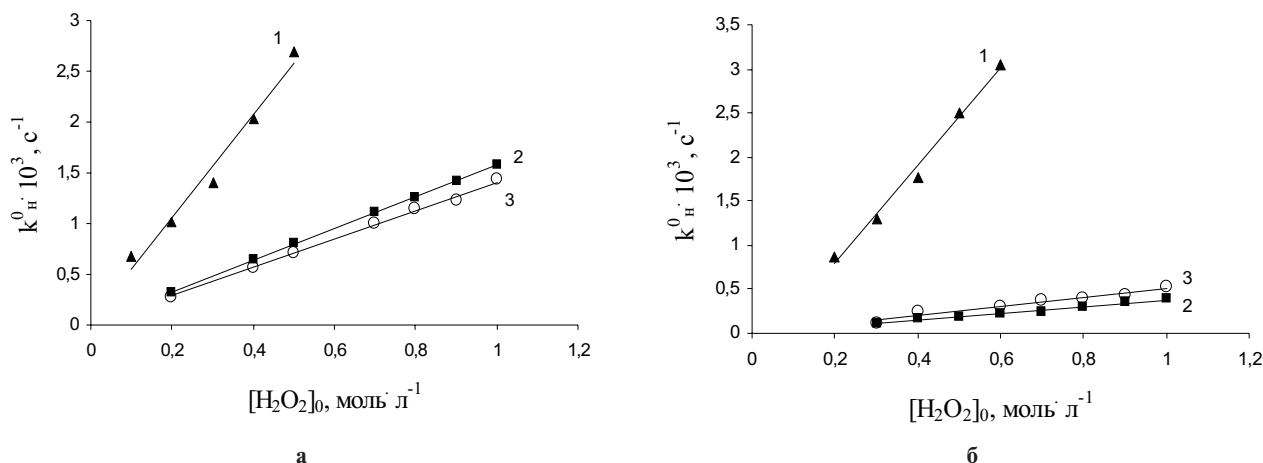


Рис. 2. Зависимости констант скорости некатализируемого окисления МФС (IV) (k_n^0 , s^{-1}) в воде (а) и в 30%-ном водном изопропанол (б) при pH 8,0–8,5 и 25°C от концентрации окислителя: 1 – пероксисольвата карбоната натрия (I); 2 – пероксисольвата карбамида (II) [5]; 3 – пероксида водорода (III) [7]

с HCO_3^- и H_2CO_3 при pH > 8 (схема 2) [3].

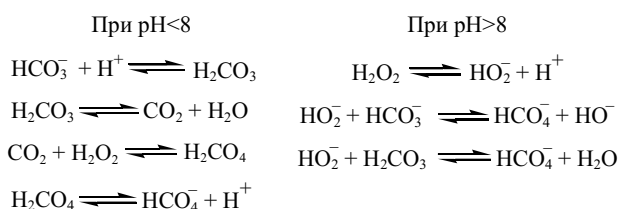
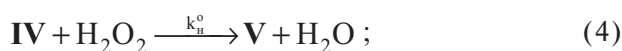


Схема 2

Следовательно, окисление МФС (IV) в каталитической системе H_2O_2/HCO_3^- протекает по двум параллельным маршрутам [3–5,7]:



а выражение для наблюдаемой константы скорости бикарбонат-катализируемого окисления МФС (IV) (k_n^i , s^{-1}) имеет вид [5,7]:

$$k_n^i = k_n - k_n^o = \frac{K k_{HCO_4^-} [HCO_3^-]_0 [H_2O_2]_0}{[H_2O] + K [H_2O_2]_0}, \quad (6)$$

где k_n – наблюдаемая константа скорости, которая характеризует суммарную скорость окисления сульфида (IV) молекулой H_2O_2 и частицей HCO_4^- , s^{-1} ; k_n^o – наблюдаемая константа скорости фоновой реакции окисления посредством H_2O_2 , s^{-1} ; $k_{HCO_4^-}$ – константа скорости второго порядка окисления МФС (IV) HCO_4^- -ионом, л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$; K – константа равновесия реакции (3), которая была определена ранее: для воды $K=18$, а для смеси ИПС/вода (30:70 об.%) $K=36$ [5].

Согласно нашему предположению, увеличение скорости окисления МФС (IV) пероксисольватом карбоната натрия (I), по сравнению с пероксисольватом карбамида (II) и пероксидом водорода (III), обусловлено наличием в системе иона HCO_4^- , поэтому мы сравнили скорости окисления МФС (IV) пероксисольватом карбоната натрия (I) со скоростями окисления МФС (IV) пероксисольватом карбамида (II) [5] и пероксида водорода (III) [7] при наличии в системе постоянной концентрации активатора NH_4HCO_3 .

Сопоставление констант скорости катализируемого окисления МФС (IV) (k_n^i , s^{-1}) пероксисольватом (I), полученных в настоящей работе (рис. 1,а и 1,б, кривая 1), с аналогичными величинами для катализируемого окисления МФС (IV) пероксисольватом (II) (рис. 1,а и 1,б, кривая 2') [5] и пероксидом водорода (III) (рис. 1,а и 1,б, кривая 3') [7], полученными ранее в условиях постоянства концентрации активатора в системе, показало их однотипную чувствительность к изменению pH водной фазы: при значениях pH выше 8,5–9,0 скорость катализируемого окисления снижается, что наиболее вероятно, связано с депротонированием HCO_4^- -иона ($pK_a=9,4$ [3]) и прогнозируемым образованием CO_4^{2-} -иона [3,4], который идентично HO_2^- , является менее реакционноспособным в окислительном процессе [5,7]. Наблюдаемая однотипность pH-зависимостей для всех рассмотренных окислителей – пероксисольватов (I) и (II), а также пероксида водорода (III), служит еще одним подтверждением образования пероксокарбонат-аниона в растворе пероксисольвата (I), который одновременно содержит H_2O_2 и его возможный активатор Na_2CO_3 в концент-

рациональном соотношении 1,5:1,0.

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 1, показывает, что константы скорости окисления МФС (IV) пероксисольватом (I) (рис. 1,а и 1,б, кривая 1) ниже, чем константы скорости каталитического окисления МФС (IV) пероксисольватом карбамида (II) (рис. 1,а и 1,б, кривая 2') и пероксидом водорода (III) (рис. 1,а и 1,б, кривая 3'), полученные ранее [5,7] при концентрации активатора в системе $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]=0,07$ моль·л⁻¹, как в воде, так и в водно-спиртовой среде. Но это может быть обусловлено тем, что в системах пероксисольвата карбамида (II) и пероксида водорода (III) концентрация активатора во всех исследуемых сериях была постоянной, а в растворах пероксисольвата (I) изменялась при варьировании концентрации исходного окислителя.

С целью выяснения причин более низкой скорости окисления МФС (IV) пероксисольватом (I) была исследована серия окислительных систем, моделирующих концентрационные условия раствора персоли (I): $[\text{H}_2\text{O}_2]_0:[\text{NH}_4\text{HCO}_3]_0=1,5:1$ с использованием в качестве окислителя пероксисольвата (II) и пероксида водорода (III), что позволяет нам провести корректное сравнение окислительной реакционной способности рассматриваемых окислителей. Полученные значения констант скорости окисления МФС (IV) полностью согласуются с результатами окисления МФС (IV) пероксисольватом (II) (рис. 1,а и 1,б, кривая 2') и пероксидом водорода (III) (рис. 1,а и 1,б, кривая 3'), полученными ранее [5,7] при постоянной концентрации активатора, что противоречит выдвинутому предположению о влиянии концентрации активатора на скорость окисления МФС (IV).

Еще одной причиной более низкой скорости окисления МФС (IV) пероксисольватом (I) может быть природа активатора – Na_2CO_3 . Эксперимент показал, что константы скорости окисления МФС (IV) в системах $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3=1,5:1,0$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3=1,5:1,0$ в широкой области изменения pH полностью соответствуют в пределах погрешности эксперимента константам скорости окисления МФС (IV) раствором персоли (I) (рис. 1,а и 1,б, кривая 1). Таким образом, наиболее вероятной причиной снижения скорости окисления МФС (IV) пероксисольватом (I) по сравнению с окислением пероксисольватом (II) и пероксидом водорода (III) в присутствии NH_4HCO_3 является тип активатора – Na_2CO_3 .

На основании проведенного сравнительного анализа констант скорости окисления МФС

(IV) окислителями (I, II, III) в различных условиях (рис. 1,2) можно сделать заключение, что активной частицей при окислении МФС (IV) пероксисольватом карбоната натрия (I) выступает анион HCO_4^- . Образование пероксомонокарбонат-аниона в воде и в водно-спиртовых растворах $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ (I), предположительно, должно протекать согласно приведенной выше схеме 2, в зависимости от кислотности среды. Реализация механизма, приведенного на схеме 2, обусловлена наличием в исходном растворе персоли (I) (pH 10,6 – в воде и pH≈11,5 – в ИПС/вода) ионов HO_2^- и CO_3^{2-} [8], а при pH<8 (в результате подкисления небольшим количеством HCl) становится вероятным образование и HCO_3^- -иона. В данном случае, предсказуемо, что HCO_4^- -ион, образующийся в растворе пероксисольвата (I) также формируется на основе CO_2 и HO_2^- . Поэтому, для описания процесса образования пероксомонокарбонат-аниона в растворе персоли (I) может быть применено общее уравнение (3), а для описания кинетики окисления МФС (IV) пероксисольватом (I) является закономерным использование модели бикарбонат-катализируемого окисления сульфидов и, в частности, – уравнения (6).

Тогда, в соответствии с математической моделью бикарбонат-катализируемого окисления, реакция МФС (IV) с $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ (I) осуществляется по двум параллельным маршрутам: с участием H_2O_2 и HCO_4^- согласно уравнениям (4) и (5). Это, в свою очередь, предполагает идентичность механизма окисления МФС (IV) как в системах $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ в условиях постоянства концентрации активатора, так и в растворе пероксисольвата карбоната натрия (I) в концентрационных условиях окислитель/активатор= $1,5:1$, что подтверждается однотипностью зависимостей констант скорости каталитического окисления МФС (IV) (k_n) от общей концентрации исходного окислителя, приведенных на рис. 3, как в воде, так и в водно-спиртовой среде. В этом случае при $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 > [\text{CO}_3^{2-}]_0 > [\text{МФС}]_0$ кинетика окисления МФС (IV) пероксисольватом (I) могла бы удовлетворительно описываться уравнением (6), если бы концентрация активатора в системе оставалась постоянной, как того требует применяемая модель бикарбонат-катализируемого окисления. Данная проблема была решена путем преобразования уравнения (6) к виду (7) с целью определения равновесной константы образования HCO_4^- (K) в соответствии с концентрационными условиями раствора персоли (I):

$$\frac{1}{k'_H} = \frac{1}{K} \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCO}_3^-]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 k_{\text{HCO}_4^-}} \right) + \left(\frac{1}{[\text{HCO}_3^-]_0 k_{\text{HCO}_4^-}} \right) \quad (7)$$

Линеаризация экспериментальных данных (рис. 3,а и 3,б, прямая 1) в рамках уравнения (7) с допущением замены члена $[\text{HCO}_3^-]_0$ на $[\text{CO}_3^{2-}]_0$ в случае реакций с пероксисольватом карбоната натрия (I), позволяет рассчитать константы равновесия K с достаточно высокими коэффициентами корреляции $r > 0,98$. Последнее обстоятельство указывает на то, что использование значений констант скорости второго порядка бикарбонат-катализируемого окисления МФС (IV) пероксидом водорода (III) в воде и в 30%-ном водном изопропанолe, взятые из работы [7], является полностью обоснованным, так как это не сказывается на точности расчетов K по уравнению (7).

Наличие равновесных констант образования пероксомонокарбонат-аниона в растворе персоли (I) позволяет рассчитать непосредственно и концентрацию HCO_4^- в растворе персоли (I), согласно выражению, полученному из уравнения (3) в рамках применяемой математической модели бикарбонат-катализируемого окисления МФС (IV):

$$[\text{HCO}_4^-] = \left(\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} \right) [\text{HCO}_3^-]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (8)$$

Последующая линеаризация экспериментальных данных (рис. 3,а и 3,б, прямая 1), в координатах « $k'_H - [\text{HCO}_4^-]$ » дает возможность определения констант скорости второго порядка ($k_{\text{HCO}_4^-}$, л·моль⁻¹·с⁻¹) окисления МФС (IV) посредством HCO_4^- -иона в концентрационных условиях, соответствующих раствору пероксисольвата карбоната натрия (I) (т.е. окислитель/активатор=1,5:1), в воде и в 30%-ном водном изопропанолe (таблица).

Анализ данных таблицы показывает, что найденные значения констант $k_{\text{HCO}_4^-}$ для пероксисольвата карбоната натрия (I) в 3–6 раз ниже аналогичных величин для реакционных серий $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ или $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ независимо от среды (вода или ИПС/вода), что обусловлено типом активатора и снижением его концентрации при последовательном разбавлении исходного раствора окислителя. Типом активатора обусловлена и максимально возможная концентрация рабочего раствора.

Таким образом, на основании представленных результатов и литературных данных [3–5,7] можно сделать вывод, что окисление МФС (IV) пероксисольватом (I) так же, как и, пероксисольватом (II) и пероксидом водорода (III) в концентрационных условиях $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 : [\text{NH}_4\text{HCO}_3]_0 = 1,5:1$, протекает по схеме 3. При окислении пероксисольватом (II) и пероксидом водорода (III) в качестве окислителя выступает молекула пероксида водорода ($Y=H$). В то же время, окисление пероксисольватом (I), а также пероксисольватом (II) и пероксидом водорода (III) в

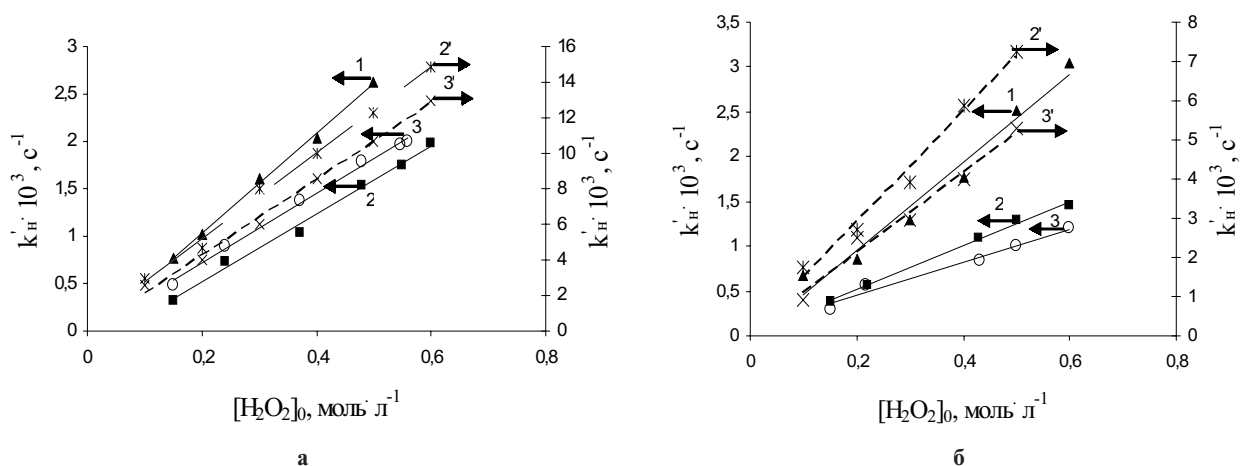


Рис. 3. Зависимости констант скорости каталитического окисления МФС (IV) (k'_H , с⁻¹) в воде (а) и в 30%-ном водном изопропанолe (б) при pH 8,0–8,5 и 25°C от общей концентрации исходного окислителя: 1 – пероксисольвата карбоната натрия (I); 2 – пероксисольвата карбамида (II), $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]=0,07$ моль·л⁻¹ [5]; 3 – пероксида водорода (III), $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]=0,07$ моль·л⁻¹ [7]; 2' – пероксисольвата (II)/ $\text{NH}_4\text{HCO}_3=1,5:1$; 3' – пероксида водорода (III)/ $\text{NH}_4\text{HCO}_3=1,5:1$

Константы скорости окисления метилфенилсульфида (IV) пероксисольватами (I) и (II) и пероксидом водорода (III) в присутствии активаторов в воде и в 30%-ном водном изопропанол, температура 25°C

№	Окислитель	Вода		ИПС/вода	
		$k' \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_{\text{HCO}_3^-} \cdot 10^2$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k' \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_{\text{HCO}_4^-} \cdot 10^2$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
[H ₂ O ₂] ₀ : [Na ₂ CO ₃] ₀ = 1,5:1					
1	(I)	50,0	5,00	47,0	1,40
[H ₂ O ₂] ₀ : [NH ₄ HCO ₃] ₀ = 1,5:1					
2	(II)	240	27,6	141	5,40
3	(III)	210	29,0	100	4,60

Примечание: величины k' (л·моль⁻¹·с⁻¹) рассчитаны для наиболее полной оценки окислительной способности и включают в себя общую концентрацию активатора в системе.

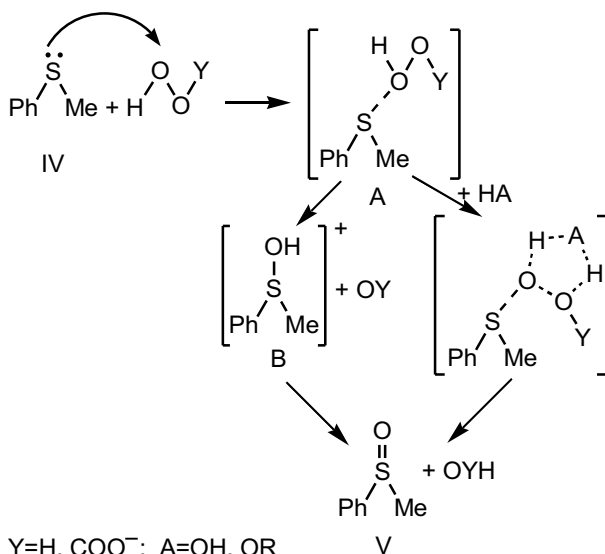


Схема 3

присутствие активатора NH₄HCO₃, протекает по двум маршрутам – 1) некаталитическому: молекулой H₂O₂ (Y=H); и 2) каталитическому: HCO₄⁻-ионом (Y=COO⁻).

Первый этап процесса окисления включает нуклеофильную атаку неподеленной пары атома серы МФС (IV) на электрофильный кислород в пероксиде с образованием переходного состояния (A). Последующий уход группы YO⁻ с образованием интермедиата (B) и отщепление протона водорода от последнего приводят к образованию конечного продукта (V). При увеличении кислотности среды в протонных растворителях (H₂O₂, ROH) скорость пероксидного окисления увеличивается вследствие того, что уходящей группой в переходном состоянии (A) является не YO⁻, а группа YO⁻H. При этом сразу же (одновременно) образуется конечный сульфоксид (V).

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что персоль (Na₂CO₃·1,5H₂O₂), не нуждаясь в дополнительной активации, пред-

ставляет собой удобный в дегазационной практике инструмент длительного безопасного хранения и транспортировки активных компонентов карбонат-содержащих дегазирующих систем. Стократное ускорение окисления по сравнению с молекулой H₂O₂ (благодаря реализации каталитического направления окисления с участием HCO₄⁻-иона) в изученных средах на фоне относительно низкой «рабочей» концентрации растворов (0,1–0,6 моль·л⁻¹) и стабильного буферного действия (благодаря одновременному наличию в растворах гидрокарбонат- и карбонат-анионов) позволяют рассматривать пероксисольват карбоната натрия в качестве безопасной и экологичной основы окислительных дегазирующих систем, имеющих широкий спектр действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner G. W., Yang Y.-C. Rapid nucleophilic/oxidative decontamination of chemical warfare agents // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – Vol.41. – No. 8. – P.1925-1928.
2. Oxidation of thioanisole by peroxomolybdate in assemblies of cetylpyridinium chloride and methyltri-n-octylammonium chloride / Chiarini M., Cerichelli G., Forouidian H.J., Gillitt N.D., Yunes S.F., Bunton C.A. // *Langmuir.* – 2004. – Vol.20. – P.5201-5208.
3. Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: oxidation of sulfides by peroxydicarbonate / Richardson D.E., Yao H., Frank K.M., Bennett D.A. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol.122. – No. 8. – P.1729-1739.
4. Лобачев В.Л., Савёлова В.А., Прокопьева Т.М. Катализ бикарбонат- и силикат-анионами реакции окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в водных и водно-спиртовых средах // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2004. – Т.40. – № 3. – С.157-161.
5. Окисление метилфенилсульфида гидроперитом в присутствии активаторов / Вахитова Л.Н., Лахтаренко Н.В., Скрыпка А.В., Матвиенко К.В., Таран Н.А., Попов А.Ф. //

Теорет. и эксперим. химия. – 2010. – Т.46. – № 5. – С.308-311.

6. Пероксисольваты карбамида и карбоната натрия в реакциях нуклеофильного расщепления параоксона / Вахитова Л.Н., Лахтаренко Н.В., Скрыпка А.В., Кайда Е.Ю., Таран Н.А., Попов А.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т.47. – № 4. – С.217-223.

7. Окисление метилфенилсульфида пероксидом водорода в присутствии гидрокарбонат-аниона / Вахитова Л.Н., Скрыпка А.В., Савелова В.А., Попов А.Ф., Панченко Б.В. // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т.41. – № 2. – С. 94-99.

8. Вольнов И.И., Антоновский В.Л. Пероксидные производные и аддукты карбонатов. – М.: Наука, 1985. – 180 с.

9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.-Л.: Мир, 1976. – 439 с.

10. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – М.: Высшая школа, 1968. – 340 с.

Поступила в редакцию 07.06.2017

ОКИСЛЕННЯ МЕТИЛФЕНІЛСУЛЬФІДУ ПЕРОКСИСОЛЬВАТОМ КАРБОНАТУ НАТРІЮ

Н.В. Лахтаренко, С.О. Коновалова

Актуальним є пошук екологічно сприятливих окислювальних систем для швидкого і незворотного розкладання хімічно активних компонентів отруйних речовин – похідних сульфідів. Мета даної роботи – оцінити можливість використання пероксисольвата карбонату натрію (персіль) для окислення метилфенілсульфіду у воді та у 30%-ному водному ізопропанолі та підібрати модель, яка описує протікання даного процесу. На основі порівняльного аналізу констант швидкості окислення метилфенілсульфіду пероксисольватом карбонату натрію, пероксисольватом карбаміду та пероксидом водню у різних умовах встановлено, що окислення метилфенілсульфіду персіллю перебігає за двома паралельними напрямками – не лише молекулою H_2O_2 (некаталітичний маршрут), а й генерованим *in situ* HCO_4^- -іоном (каталітичний маршрут). Це забезпечує 100-кратне прискорення окислення метилфенілсульфіду пероксисольватом карбонату натрію у порівнянні з пероксидом водню. Завдяки цьому персіль, не потребуючи додаткової активації, являє собою зручний у дегазаційній практиці інструмент довготривалого безпечного зберігання та транспортування активних компонентів карбонатомісних дегазуючих систем на фоні відносно низької «робочої» концентрації розчинів (0,1–0,6 моль·л⁻¹) та стабільної буферної дії (завдяки одночасній наявності у розчинах гідрокарбонат- та карбонат-аніонів). Таким чином, пероксисольват карбонату натрію може використовуватися у якості ефективного екологічно сприятливого окисника при конструюванні дегазуючих систем широкого спектра дії.

Ключові слова: пероксисольват карбонату натрію, персіль, пероксид водню, метилфенілсульфід, пероксомонокарбонат-аніон, окислення.

OXIDATION OF METHYL PHENYL SULFIDE WITH PEROXISOLVATE OF SODIUM CARBONATE

N.V. Lakhtarenko^a, S.O. Konovalova^b

^a Donetsk National Medical University, Lyman, Ukraine

^b Donbass State Engineering Academy, Kramatorsk, Ukraine

A topical problem is the search for environmentally friendly oxidation systems for rapid and irreversible decomposition of derivatives

of sulfides, which are chemically active components of toxic substances. The purpose of this work is to assess the capabilities of the oxidation methyl phenyl sulfide by peroxisolvate of sodium carbonate (persalt) in water and in 30% aqueous isopropanol and select a model correctly describing this process. On the basis of comparative analysis of the rate constants of methyl phenyl sulfide oxidation by peroxisolvate of sodium carbonate, peroxisolvate of carbamide and hydrogen peroxide under different conditions, we established that methyl phenyl sulfide oxidation by persalt proceeds in two following concurrent ways: not only with the participation of H_2O_2 molecule (non-catalytic route) but also with *in situ* generated HCO_4^- -ion (catalytic route). This provides the hundredfold acceleration of the oxidation of methyl phenyl sulfide by peroxisolvate of sodium carbonate as compared with hydrogen peroxide. Owing to this fact, the persalt without any additional activation is convenient for degassing practice as it ensures long-term safe keeping and transportation of active components of carbonate-containing decontaminating systems. The solutions of peroxisolvate of sodium carbonate are characterized by a relatively low operating concentration (0.1–0.6 M) and stable buffer action (due to the simultaneous presence of hydrocarbonate and carbonate anions in solutions). Thus, peroxisolvate of sodium carbonate can be used as an effective environmentally friendly oxidant in the design of broad-spectrum degassing systems.

Keywords: peroxisolvate of sodium carbonate; persalt; hydrogen peroxide; methyl phenyl sulfide; peroxomonocarbonate anion; oxidation.

REFERENCES

1. Wagner G.W., Yang Y.-C. Rapid nucleophilic/oxidative decontamination of chemical warfare agents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol. 41, no. 8, pp. 1925-1928.
2. Chiarini M., Cerichelli G., Foroudian H.J., Gillitt N.D., Yunes S.F., Bunton C.A. Oxidation of thioanisole by peroxomolybdate in assemblies of cetylpyridinium chloride and methyltri-*n*-octylammonium chloride. *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 13, pp. 5201-5208.
3. Richardson D.E., Yao H., Frank K.M., Bennett D.A. Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: oxidation of sulfides by peroxy-monocarbonate. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, vol. 122, no. 8, pp. 1729-1739.
4. Lobachev V.L., Savelova V.A., Prokop'eva T.M. Catalysis by hydrogen carbonate and silicate anions of the oxidation of diethyl sulfide with hydrogen peroxide in aqueous and aqueous-alcoholic media. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2004, vol. 40, no. 3, pp. 161-166.
5. Vakhitova L.N., Lakhtarenko N.V., Skrypka A.V., Matvienko K.V., Taran N.A., Popov A.F. Oxidation of methyl phenyl sulfide by carbamide peroxide in the presence of activators. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2010, vol. 46, no. 5, pp. 317-321.
6. Vakhitova L.N., Lakhtarenko N.V., Skrypka A.V., Kaida E.Yu., Taran N.A., Popov A.F. Peroxysolvates of carbamide and sodium carbonate in the nucleophilic decomposition of paraoxon. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2011, vol. 47, pp. 225-231.
7. Vakhitova L.N., Skrypka A.V., Savelova V.A., Popov A.F., Panchenko B.V. Kinetics of the oxidation of methyl phenyl sulfide by hydrogen peroxide in the presence of hydrocarbonate anion. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2005, vol. 41, no. 2, pp. 98-104.
8. Vol'nov I.I., Antonovskii V.L., *Peroksidnye proizvodynye i addukty karbonatov* [Peroxide products and carbonate adducts]. Nauka, Moscow, 1985. 180 p. (in Russian).
9. Gordon A.J., Ford R.A., *The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques, and references*. Wiley, New York, 1973. 560 p.
10. Babko A.K., Pyatnitskii I.V., *Kolichestvennyi analiz* [Quantitative analysis]. Vysshaya Shkola, Moscow, 1968. 340 p. (in Russian).