

УДК 547:66.08

Рецензент:

Шендрик Т.Г. — д.х.н., професор

Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

В.І. Бессарабов — к.х.н., пров. наук. співроб., Київський національний університет технологій та дизайну (КНУТД)

Л.М. Вахітова — к.х.н., пров. наук. співроб., Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України (ІнФОВ), м. Київ

Г.І. Кузьміна — к.х.н., ст. наук. співроб., КНУТД

О.П. Баула — к.х.н., доцент, КНУТД

Т.А. Пальчевська — к.х.н., доцент, КНУТД

К.В. Матвієнко — мол. наук. співроб., ІнФОВ

О.П. Фокіна — магістрант, КНУТД

Г.В. Тарасенко — к.х.н., доцент, КНУТД

ОКИСНЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ В СИСТЕМАХ ДЕКОНТАМІНАЦІЇ ЗАСТАРІЛИХ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ

Проведено аналіз власних експериментальних результатів та літературних даних щодо стану дослідження та оцінки окиснювальної здатності пероксиду водню в системах деконтамінації застарілих фосфорорганічних пестицидів. Показано універсальність пероксиду водню та його похідних в якості окиснювачів і нуклеофільних агентів, які використовуються під час створення деконтамінаційних композицій для знезараження матеріалів, забруднених фосфорорганічними естерами і органічними сполуками сірки. Зроблено висновок, що окиснювальні властивості пероксиду водню в каталітичних системах, що активовані натрій бікарбонатом або борною кислотою, дають підстави вважати його ефективною складовою міцелярних систем деконтамінації застарілих пестицидів фосфорорганічної природи.

Проведен анализ собственных экспериментальных результатов и литературных данных о состоянии исследования и оценки окислительной способности пероксида водорода в системах деконтаминации устаревших фосфорорганических пестицидов. Показана универсальность пероксида водорода и его производных в качестве окислителей и нуклеофильных агентов, которые используются при создании деконтаминационных композиций для обеззараживания материалов, загрязненных фосфорорганическими эфирами и органическими соединениями серы. Сделан вывод, что окислительные свойства пероксида водорода в каталитических системах, активированных бикарбонатом натрия или борной кислотой, дают основания считать его эффективной составляющей мицелярных систем деконтаминации устаревших пестицидов фосфорорганической природы.

Для України, як і для розвинених країн Європи і Північної Америки, проблеми відходу фосфорорганічних пестицидів в основному пов'язані із стічними водами, рециркуляцією або ліквідацією упаковки після використання пестицидів, а також з ремедіацією забруднених ґрунтів. З іншого боку — важливою проблемою є ліквідація некондиційних (тих, що прийшли в непридатність) та заборонених пестицидів.

Невжиття заходів щодо вирішення цієї проблеми може привести країну до складної некеруваної ситуації, яка загрожуватиме здоров'ю сотень тисяч жителів. У зв'язку з цим вирішення питань, пов'язаних з ліквідацією накопичених запасів заборонених пестицидів, з недопущен-

ням утворення запасів нових непридатних пестицидів та забезпеченням встановленого управління і поводження з відходами пестицидів, є вельми актуальним.

Не менш важливим є впровадження ефективних систем знезараження, які дозволять розробити "зелені" технології для запобігання забрудненню водних ресурсів країни фосфорорганічними сполуками (ФОС).

Нові сучасні системи швидкої дії для деконтамінації фосфорорганічних пестицидів необхідні на хімічних і хіміко-фармацевтичних підприємствах, у сільському господарстві, системі охорони здоров'я населення, організаціях цивільної оборони та служби медицини катастроф.

Головними технологіями деструкції фосфорорганічних пестицидів сьогодні можна вважати хімічні, термічні та біологічні, які на цей час використовуються в промислових масштабах [1].

Недоліками методів хімічної детоксикації є періодичність, велике корозійне навантаження на обладнання, утворення значної кількості забруднених стічних вод [2]. Реагенти для промислової деконтамінації ФОС (луги, алкоголяти лужних металів) виявляють невисоку реакційну здатність по відношенню до естерів фосфорних і фосфонових кислот [2, 3]. Нерозчинність фосфорорганічних пестицидів у воді потребує проведення процесів за високих температур і значних концентрацій деконтамінаційних композицій для скорочення часу їх проведення. Тому пошук нових ефективних деконтамінаційних систем для знищення ФОС на основі м'яких реагентів і середовищ з високим ступенем екологічної надійності є актуальним [2, 3].

Мета роботи полягала в аналізі стану дослідження та оцінці окиснювальної здатності пероксиду водню в системах деконтамінації застарілих фосфорорганічних пестицидів.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Огляд результатів власних досліджень та літературних джерел, аналіз виявлених тенденцій та закономірностей.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Необхідність застосування пестицидів призвела до того, що всі агропромислові країни стикаються з проблемами ліквідації залишків цих речовин і заражень в результаті аварійних випадків. У розвинених країнах проблеми ліквідації забруднень фосфорорганічними пестицидами в основному включають заражені стічні води, рециркуляцію або ліквідацію упаковки після використання пестицидів, а також ремедіацію забруднених ґрунтів. Методи знезараження отруйних фосфорорганічних пестицидів тісно пов'язані і мають спільні риси з методами знищення хімічної зброї нервово-паралітичного типу (VX, GB і GD) [4].

В якості основних технологічних підходів для руйнування фосфорорганічних сполук хімічними методами використовуються гідроліз у водних розчинах лугів, окиснення сумішшю хлорного вапна і кальцій гіпохлориту, алкоголіз моноетаноламіном або калій бутилатом [5–7] з подальшим термічним бітумінуванням сольових концентратів та їх складуванням.

Внаслідок гідрофобного характеру отруйних речовин оптимальна система деконтамінації фосфорорганічних пестицидів повинна забезпечувати солюбілізацію і одночасно сприяти підвищенню швидкості розкладання субстратів. Саме тому перспективним напрямом під час створення екологічно чистих деконтамінаційних композицій є використання організованих нанорозмірних систем — міцелярних розчинів [8, 9], у яких відбувається концентрування реаген-

тів, а також створюються сприятливі умови для нуклеофільної атаки на електрофільні центри субстратів-екотоксикантів. Пероксид водню, у силу своєї подвійної природи (ефективний окиснювач по відношенню до аналогів іприту і реакційноздатний α -нуклеофіл у реакціях нуклеофільного заміщення у фосфорорганічних естерах), може розглядатися як універсальний агент під час створення рецептур "м'яких" і екологічно безпечних деконтамінаційних систем.

Універсальність пероксиду водню та його похідних в якості окиснювачів і нуклеофільних агентів використовується в процесі конструювання деконтамінаційних композицій для знезараження матеріалів, забруднених фосфорорганічними естерами та органічними сполуками Сульфору, наприклад параоксоном, метилпаратіоном [10]. Такі композиції являють собою водні розчини пероксиду водню, перборатів та перкислот з додаванням поверхнево-активної речовини.

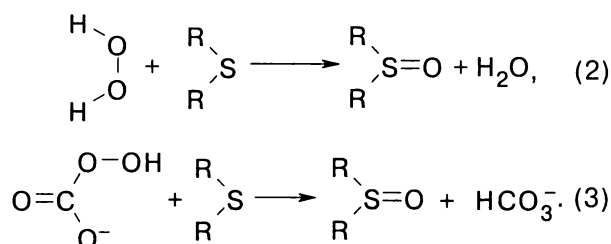
Розглядаючи окиснювальні властивості пероксиду водню в подібних системах, слід зазначити, що ця речовина в нейтральній формі є слабким окиснюючим агентом і тому його активують [11], використовуючи гідрокарбонати [10], молібдати [12, 13], фталати [14], нітрити [15] та інші сполуки, які утворюють в реакції з H_2O_2 високоактивні пероксикислоти.

Серед активаторів особливо привабливими є гідрокарбонати як доступні і екологічно безпечні сполуки, що виявляють максимальний активуючий ефект у слаболужному середовищі [10, 16, 17].

Дослідження активованого бікарбонатом окиснення арилсульфідів пероксидом водню [18] показали, що активним електрофільним окиснювачем є пероксомонокарбонат-аніон (HCO_4^-), який утворюється відповідно до рівняння (1) [10, 19]:

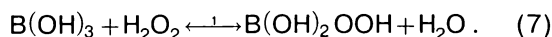
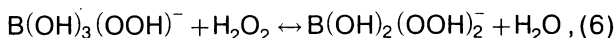
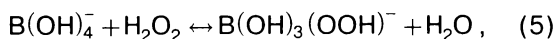


У нечисленних роботах останніх років наведені результати дослідження процесу окиснення деяких модельних субстратів (метилфенілсульфіду [20], діетилсульфіду [17], 2-гідроксоетилфенілсульфіду і етилфенілсульфіду [18]) пероксидом водню як за відсутності, так і в присутності бікарбонату амонію в якості активатора:



Незалежно від структури вивчених субстратів процеси за участю пероксомонокарбонату аніону HCO_4^- перебігають більш ніж на два порядки швидше в порівнянні з окисненням пероксидом водню. Загальною для досліджених сульфідів виявилася і тенденція зниження швидкості як каталітичного, так і некаталітичного окиснення за $\text{pH} > 9$ [20]. Останнє можна пов'язати [10, 17] зі зменшенням концентрації активної форми окиснювача за рахунок дисоціації аніону HCO_4^- до аніону CO_4^{2-} (величина pK_a HCO_4^- близька до 9,4 [10]), вважаючи, що аніон CO_4^{2-} , аналогічно HOO^- , має меншу окиснювальну здатність, ніж його протонувана форма. З урахуванням того факту, що HOO^- -йон (pK_a HOO^- дорівнює 11,6 [21]) реагує з високими швидкостями в області високих $\text{pH} > 11$, особливого значення набуває проблема підбору універсальної системи деконтамінації з оптимальними кислотними властивостями, що забезпечить максимальні швидкості як нуклеофільного (за участю HOO^- -йона), так і окисного (за участю H_2O_2 і HCO_4^- -йона) шляхів розкладання екоотоксикантів.

Одним із перспективних активаторів може служити борна кислота ($\text{V}(\text{OH})_3$), яка під час взаємодії з пероксидом водню утворює пероксборати — монопероксборати, дипероксборати, а також пероксборну кислоту [21, 22]:



Співвідношення сполук, що утворюються відповідно до рівнянь (4)–(7), залежить від співвідношення вихідних концентрацій $\text{V}(\text{OH})_3$, H_2O_2 та pH середовища [21]. За відносно низьких концентрацій $\text{V}(\text{OH})_3$, H_2O_2 (< 1 М) в області pH 6–14 основні продукти — аніони монопероксборату $\text{V}(\text{OH})_3(\text{OON})^-$ і дипероксборату $\text{V}(\text{OH})_2(\text{OON})_2^-$, за більш високих концентрацій реагентів — поліпероксборати структури $\text{V}_2(\text{O}_2)_2(\text{O}_2\text{H})_n(\text{OH})_{4-n}$ ($n = 0, 2$ або 4) [11]. З цієї причини чітко розмежування маршрутів окиснення з визначенням реакційної здатності генерованих у системі пероксборатів часто буває складним, а кількість кінетичних досліджень з цього питання вкрай обмежена.

Встановлено, що при $\text{pH} < 7$ основним маршрутом окиснення діетилсульфіду є реакція з H_2O_2 [11]. В області pH 8–9 швидкість каталітичного маршруту вже в 3–8 разів вище, ніж некаталітичного, причому внески реакцій з монопероксборатом і дипероксборатом співмірні. У разі проведення процесу у більш лужному середовищі зростає внесок реакції з $\text{V}(\text{OH})_3\text{OON}^-$, а

внески реакцій з H_2O_2 і $\text{V}(\text{OH})_2(\text{OON})_2^-$ зменшуються. Константи швидкості другого порядку реакцій діетилсульфіду з монопероксборатом і дипероксборатом приблизно в 2,5 і 100 разів вище, ніж з пероксидом водню. За своєю окиснювальною здатністю дипероксборат близький до монопероксокарбонату: константи швидкості реакції діетилсульфіду з $\text{V}(\text{OH})_2(\text{OON})_2^-$ і HCO_4^- дорівнюють 2,4 [11] і 2,3 [17] $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ відповідно.

Порівняння окиснювальної реакційної здатності ряду пероксидів по відношенню до 4-нітрофенілметилсульфіду в рамках бренстедовської залежності демонструє, що пероксборати менш реакційноздатні, ніж пероксикарбокислотні кислоти, але більш реакційноздатні, ніж пероксомонокарбонат [22]. Ця перевага в сукупності з тією обставиною, що максимальні швидкості окиснення сульфідів пероксборатами спостерігаються в більш лужних середовищах (pH 10), ніж під час окиснення пероксомонокарбонатом (pH 8,5), дозволяє розглядати активацію пероксиду водню боратами більш вдалою, ніж карбонатами, у разі конструювання універсальних деконтамінаційних систем.

Необхідно відзначити, що в літературі відсутні відомості щодо нуклеофільної реакційної здатності пероксборатів, але є повідомлення про те, що пероксоаніони HCO_4^- і CO_4^{2-} можуть виступати в ролі типових нуклеофільних реагентів [23]. У водному середовищі константи швидкості другого порядку для реакції HCO_4^- і CO_4^{2-} з 4-нітрофеніловим естером діетилфосфонові кислоти дорівнюють 0,01 $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ і 0,105 $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ відповідно. Це дає підставу припустити, що активування H_2O_2 боратами і карбонатами створює додаткові маршрути розкладання ФОС за нуклеофільним механізмом за допомогою утворених у системах $\text{V}(\text{OH})_3\text{--H}_2\text{O}_2$ і $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ пероксоаніонів.

Оптимізувати значення pH деконтамінації середовища для руйнування субстратів-екотоксикантів за окисно-нуклеофільним механізмом дозволяє використання катіонних мицелярних систем. Раніше досліджені кінетичні закономірності окиснення метилфенілсульфіду [24], який є модельним аналогом іприту і метилпаратіону як за гідрофобними властивостями, так і за реакційною здатністю [20], пероксидом водню (H_2O_2) і пероксогідрокарбонат-аніоном (HCO_4^-) у водних розчинах цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ). Кінетика окиснення метилфенілсульфіду в присутності ЦТАБ в системах H_2O_2 і $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCO}_3^-$ була вивчена при pH 8,2 і 9,4, де процеси окиснення МФС пероксидом водню і пероксогідрокарбонат-аніоном перебігають з максимальними швидкостями [20].

Встановлено зниження швидкості окиснення за участю H_2O_2 при $[\text{ЦТАБ}] > 1 \cdot 10^{-4}$ М, що відпо-

відає значенню критичної концентрації міцелотворення (ККМ). Інгібування в цьому випадку є наслідком тривіального роз'єднання реагентів, коли один із них (гідрофобний субстрат) пов'язаний з міцелами ЦТАБ, а гідрофільний окиснювач (H_2O_2) знаходиться переважно у водній фазі. У разі ж окиснення аніоном HCO_4^- спостерігається незначний міцелярний каталіз: після досягнення ККМ швидкість реакції зростає, проходячи через максимум, а потім різко знижується в міру зростання концентрації детергенту [24].

Можна припустити, що водний розчин H_2O_2 – HCO_3^- – HOO^- в присутності ЦТАБ є універсальною окиснювально-нуклеофільною системою, тому що в цих умовах проявляється і міцелярний каталіз реакцій нуклеофільного заміщення HOO^- -аніону з електрофільними субстратами, що дозволить одночасно руйнувати субстраті-екотоксиканти різної хімічної природи. Можливість проведення окиснення за участю аніону HCO_4^- при рН 9,4 робить цю окиснювальну систему ще більш привабливою. У разі переходу від рН 8,2 до рН 9,4 зниження концентрації активного окиснювача HCO_4^- всього в 2 рази призводить водночас до підвищення концентрації HOO^- -аніону практично в 10 разів [24].

ВИСНОВОК

Окиснювальні властивості пероксиду водню в каталітичних системах, що активовані натрій бікарбонатом або борною кислотою, дають підстави вважати його ефективною складовою міцелярних систем деконтамінації застарілих пестицидів фосфорорганічної природи.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ держ. реєстр. НДР 0116U004574).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Жданов В.А.* Методы уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ / В.А. Жданов, В.М. Кошелев, В.К. Новиков [и др.] // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. — 1993. — Т. 37. — № 3. — С. 22-25.
2. *Петров С.В.* Основные проблемы уничтожения химического оружия / С.В. Петров // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. — 1993. — Т. 37. — № 3. — С. 5-7.
3. *Агаджанов Г.Л.* Международные соглашения в области химического разоружения и проблема обеспечения безопасного уничтожения химического оружия / Г.Л. Агаджанов, Е.Н. Коновалов, П.Ф. Кушнир [и др.] // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. — 1993. — Т. 37. — № 3. — С. 8-10.
4. *Sharma N.* Recent advancements on warfare agents / metal oxides surface chemistry and their simulation study / N. Sharma, R. Kakkar // Review Article Adv. Mat. Lett. — 2013. — Vol. 4. — № 7. — P. 508–521.
5. *Kallekleiv Valle A.* Microporous polymer beads for chemical decontamination of organophosphorus nerve agents: Master's Thesis / Valle Anette Kallekleiv. — Oslo, 2014. — 91 p.
6. *Kim K.* Destruction and detection of chemical warfare agents / K. Kim, O.G. Tsay, D.A. Atwood, D.G. Churchill // Chem. Rev. — 2011. — Vol. 111. — P. 5345–5403.
7. *Singh B.* Decontamination of chemical warfare agents / B. Singh, G.K. Prasad, K.S. Pandey [et al.] // Defence Sci. J. — 2010. — Vol. 60. — P. 428–441.
8. *Hayat A.* Nanoceria particles as catalytic amplifiers for alkaline phosphatase assays / A. Hayat, S. Andreescu // Anal. Chem. — 2013. — Vol. 85. — № 21. — P. 10028–10032.
9. *Manoj K. Ram.* Nanotechnology for environmental decontamination / Ram Manoj Kumar, Silvana Andreescu and Hanming Ding // New York: McGraw-Hill Education, 2011. — 448 p. — ISBN: 9780071702799.
10. *Richardson D.E.* Equilibria, Kinetics and Mechanism in the Bicarbonate Activation of Hydrogen Peroxide: Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate / D.E. Richardson, Y. Huirong, K.M. Frank, D.A. Bennett // J. Am. Chem. Soc. — 2000. — Vol. 122. — № 8. — P. 1729–1739. — DOI: 10.1021/ja9927467.
11. *Aubort J.D.* The α -effect of hydroxamic acids / J.D. Aubort, R.F. Hudson // J. Chem. Soc. D: Chem. Commun. — 1970. — № 15. — P. 937-939.
12. *Bunton C.A.* Oxidation of thioanisole by peroxomolybdate ions: direct oxygen transfer from tetraperoxomolybdate ion / C.A. Bunton, N.D. Gillitt // J. Phys. Org. Chem. — 2002. — Vol. 15. — № 1. — P. 29–35.
13. *Chiarini M.* The oxidation of thioanisole by peroxomolybdate in micelles of cetylpyridinium chloride / M. Chiarini, N.D. Gillitt, C.A. Bunton // Langmuir. — 2002. — Vol. 18. — № 10. — P. 3836–3842.
14. *Seques B.* Decontamination chimique. I. Dephosphorylation des composés organophosphorés / B. Segues, E. Perez, I. Rico-Lattes [et al.] // Bull. Soc. Chim. Fr. — 1996. — Vol. 133. — P. 3836–3842.
15. *Лобачев В.Л.* Окисление диэтилсульфида в водных растворах пероксинитритом и системой H_2O_2 – NO_2^- / В.Л. Лобачев, Г.П. Зимцева, Е.С. Рудаков // Теорет. и эксперим. химия. — 2005. — Т. 41. — № 5. — С. 290–295.
16. *Balagam B.* The mechanism of carbon dioxide catalysis in the hydrogen peroxide N-oxidation of amines / B. Balagam, D.E. Richardson // Inorg. Chem. — 2008. — Vol. 47. — № 3. — P. 1173–1178.
17. *Лобачев В.Л.* Кинетика окисления диэтилсульфида в системе $\text{V}(\text{OH})_3$ – H_2O_2 / H_2O / В.Л. Лобачев, Г.П. Зимцева, Я.В. Матвиенко [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. — 2007. — Т. 43. — № 1. — С. 38–42.
18. *Вахитова Л.Н.* Кинетика окисления метилфенилсульфида пероксидом водорода в присутствии гидрокарбонат-аниона / Л.Н. Вахитова, А.В. Скрыпка, В.А. Савелова [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. — 2005. — 41. — № 2. — С. 94–99.
19. *Richardson D.E.* Methionine oxidation by peroxy-monocarbonate, a reactive oxygen species formed from CO_2 /bicarbonate and hydrogen peroxide /

- D.E. Richardson, C.A.S. Regino, H. Yao [et al.] // *Free Radical Biol. Med.* — 2003. — Vol. 35. — № 12. — P. 1538–1550.
20. *Jencks W.P.* Physical and chemical data / W.P. Jencks, J. Regenstein; Ed. G.D. Fasman // *Handbook of biochemistry and molecular biology.* — CRC Press, Cleveland, 1976. — Vol. 1. — P. 305–351.
21. *Симаненко Ю.С.* Супернуклеофильная реакционная способность гипобромит-иона по отношению к 4-нитрофенилдиэтилфосфонату в воде и мицеллах цетилтриметиламмоний бромида / Ю.С. Симаненко, Т.М. Прокопьева, К.А. Бантон [и др.] // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2004. — Т. 40. — № 3. — С. 150–156.
22. *Лобачев В.Л.* Кинетика окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и пероксимонокарбонатом в присутствии ПАВ / В.Л. Лобачев, Т.М. Прокопьева, В.А. Савелова // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2004. — Т. 40. — № 6. — С. 368–372.
23. *Fountain K.R.* The α -effect in benzyl transfers from benzylphenylmethyl sulfonium salts to N-methylbenzohydroxamate anions / K.R. Fountain, D.B. Tad-Y, T.W. Paul [et al.] // *J. Org. Chem.* — 1999. — Vol. 64. — № 18. — P. 6547–6553.
24. *Fendler E.J.* Micellar catalysis in organic reactions: kinetic and mechanistic implications / E.J. Fendler, J.H. Fendler // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1970. — Vol. 8. — P. 271–406.

*Стаття надійшла до редакції
28 листопада 2016 р.*