

УДК 623.459.4:542.92

## Применение организованных молекулярных систем для химического разложения боевых отравляющих веществ\*

А. Латт, И. Рико-Латт, Э. Перез, В. И. Крутиков, Б. Амада

**АРМАН ЛАТТ (ARMAND LATTES)** — заслуженный профессор Университета им. Поля Сабатые (Тулуза, Франция), президент Французского химического общества, автор более 400 научных публикаций. Область научных интересов: физическая органическая химия, химия организованных молекулярных систем, поверхностно-активные соединения.

**ИЗАБЕЛЬ РИКО-ЛАТТ (ISABELLE RICO-LATTES)** — доктор философии по химии, руководитель группы организованных молекулярных систем лаборатории молекулярных взаимодействий, реакционной способности и фотохимии Университета им. Поля Сабатые (Тулуза, Франция). E-mail hbcj@chimie.ups-tlse.fr

**ЭМИЛЬ ПЕРЕЗ (EMILLE PEREZ)** — доктор философии по химии, научный сотрудник лаборатории молекулярных взаимодействий, реакционной способности и фотохимии Университета им. Поля Сабатые (Тулуза, Франция).

**ВИКТОР ИОСИФОВИЧ КРУТИКОВ** — доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии синтетических биологически активных веществ Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технический университет) (СПбГТИ (ТУ)). Область научных интересов: биологически активные вещества, лекарственные препараты, элементоорганические и гетероциклические соединения, механизм действия органических веществ на биомишени.

**БУДЖЕМА АМАДА (BUJEMA HAMADA)** — профессор, руководитель кафедры нефтехимического синтеза факультета углеводов и химии Университета им. Мухаммеда Бугара (Бумердес, Алжир). Область научных интересов: нефтехимия и катализ, коллоидная химия. E-mail bhamada@wissal.dz

198013 Россия, Санкт-Петербург, Загородный проезд, 49, СПбГТИ (ТУ), факс 7(812)112-77-91

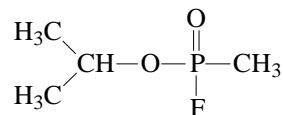
20 марта 1995 г. в токийском метро, вблизи дверей вагона, были оставлены предварительно продырявленные упаковки, похожие на те, что используются для безалкогольных напитков. Вытекавшая из них жидкость быстро произвела болезненное действие на людей, оказавшихся вблизи этих упаковок. Это была террористическая атака заринном, чрезвычайно токсичным фосфорорганическим соединением. В итоге погибли 12 и получили отравления разной степени тяжести еще 5500 человек [1].

Угроза, которую представляет применение отравляющих веществ, заставляет задуматься об опасности хранения огромных запасов химического оружия. Учитывая необходимость избавления от этих запасов, мы объединили усилия трех лабораторий, чтобы найти технические решения, которые отвечают требованиям Договора о запрещении химического оружия.

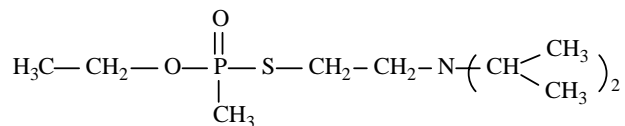
### Боевые отравляющие вещества

Наиболее распространенные боевые отравляющие вещества относятся к двум категориям [2].

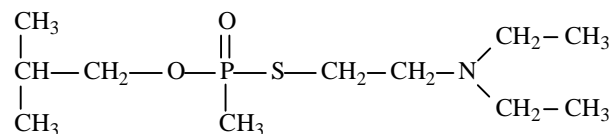
1. Нейротоксины (табун, зарин и др.) — фосфорорганические сложные эфиры, например: зарин:



американский VX газ:



VX<sub>N</sub> газ советского производства:



\* Перевод с французского М. Г. Гольдфельда

Эти соединения структурно очень близки к некоторым пестицидам, так что всякий метод их разложения будет равным образом применим для защиты окружающей среды. В этой связи мы исследуем условия быстрого гидролиза соединений подобной структуры.

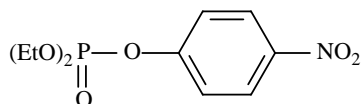
2. Боевые отравляющие вещества кожно-нарывного действия, везиканты типа иприта  $S(CH_2CH_2Cl)_2$ , — сераорганические соединения, для разложения которых могут быть использованы реакции селективного окисления.

Вследствие гидрофобного характера этих двух групп соединений, их разложение затрудняется слабой растворимостью в воде. Именно по этой причине мы используем организованные молекулярные системы (мицеллярные растворы и микроэмульсии), чтобы добиться сначала их растворения, а затем и разложения.

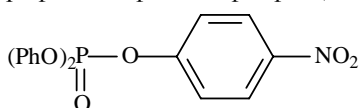
### Дефосфорилирование фосфорорганических соединений

В наших экспериментах [3] все реакции проводились на модельных соединениях, которые гораздо менее токсичны, чем собственно боевые отравляющие вещества:

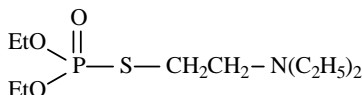
Параоксон:



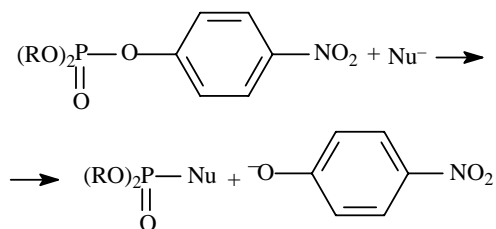
*para*-Нитрофенилдиэноксифосфат (ПНДФ):



Модель VX:



Оптимальная система обезвреживания ОВ (деконтаминации) должна обеспечить коллоидное растворение (солюбилизацию) и одновременно способствовать реакции разложения. Последняя всегда представляет собой замещение нуклеофилом  $Nu^-$  *para*-нитро-фенильной группы:



Выбор мицеллярного раствора или микроэмульсии определяется максимально возможной степенью солюбилизации соединения, его концентрированием на границе раздела между мицеллярной фазой и водой и благоприятной ориентацией молекул, открывающей для атаки реагентом положительно заряженный центр.

Чтобы повысить растворимость и реакционную способность, мы разработали новые смешанные среды, содержащие органические растворители [4]. В наших предыдущих работах [5] показано, что в этих средах, так же как и в воде, имеет место мицеллообразование. В настоящей статье приведены результаты, которые были получены в мицеллярных системах.

### Сочетание мицеллярных эффектов и смешанных растворителей

Кинетика гидролиза фосфорных эфиров описывается уравнением второго порядка. Заряд, первоначально сосредоточенный на нуклеофильном реагенте, распределяется более широко в переходном комплексе. Это обстоятельство сообщает всему процессу совершенно отчетливую чувствительность к полярности среды, причем скорость реакции возрастает по мере снижения полярности [6].

В случае мицеллярных растворов ситуация более сложна, поскольку для образования мицелл и мицеллярного катализа необходимо наличие достаточно полярной и структурированной среды [7]. Чтобы были выполнены оба эти противоречащие друг другу условия, пришлось использовать смеси растворителей, причем в таких смесях, при определенных условиях, возможно образование коллоидных частиц [8].

Чтобы понизить полярность мицеллярной системы, в особенности границы раздела между мицеллярной фазой и растворителем, на которой по всей вероятности и происходит гидролиз, использовали смеси вода/этиленгликоль, вода/глицерин, вода/диметилсульфоксид (ДМСО). Эти среды имеют то преимущество, что в них не нарушается сольватация полярных головок поверхностно-активных соединений, которые и создают реакционную среду пониженной, по сравнению с чистой водой, полярности.

### Щелочной гидролиз ПНДФ в мицеллярных растворах в смесях глицерин/вода

В присутствии  $K_2CO_3$  в мицеллярном растворе, образованном хлористым цетилпиридинием (ЦПХ) в смеси вода/глицерин, удалось существенно ускорить процесс гидролиза. Так, в оптимальных условиях при концентрациях 0,5 М  $K_2CO_3$ , 0,008 М ЦПХ, 0,00025 М ПНДФ время полупревращения в воде составило 76 с, тогда как в смеси глицерин/вода при объемном соотношении 1,7 оно понизилось до 48 с. Это был один из лучших результатов, полученных в таких сравнительно простых системах для реакций рассматриваемого типа.

В стационарных условиях образование мицелл способствует ускорению реакции (рис. 1). Рис. 2 показывает влияние объемного отношения глицерин/вода на кинетику реакции. Сольватация полярных головок детергента глицерином подтверждается результатами измерений, проведенных с помощью весов Ленгмюра. Данные, полученные для детергента с такой же полярной группой, что и в ЦПХ, показаны на рис. 3 (бромистый докозилпиридиний  $C_{22}H_{45}Py^+Br^-$ ).

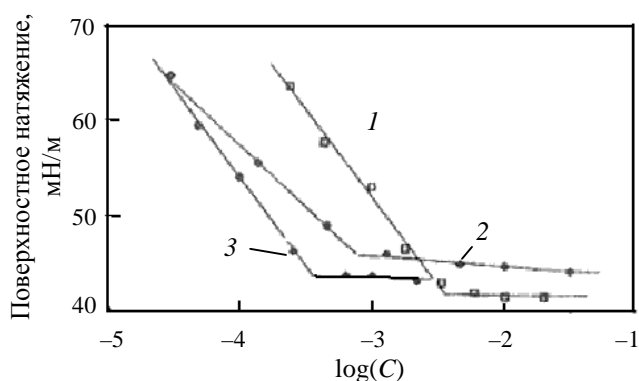


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ЦПХ при различных концентрациях карбоната калия:

25 °С; глицерин/вода = 1,7; 1 — без  $K_2CO_3$ ; 2 — 0,0237 М  $K_2CO_3$ ; 3 — 0,5 М  $K_2CO_3$

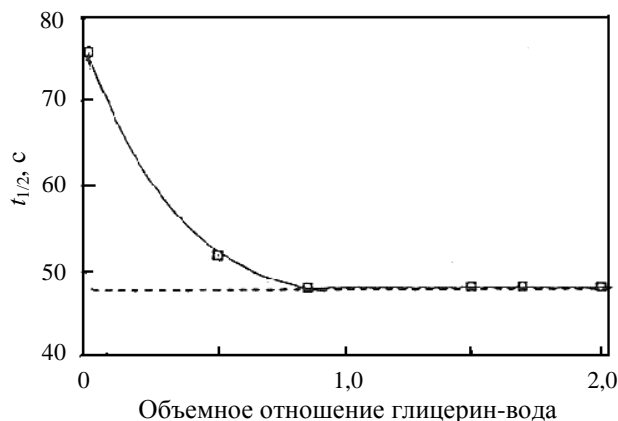


Рис. 2. Зависимость времени полупревращения  $t_{1/2}$  от объемного отношения глицерин/вода:

0,008 М ЦПХ; 0,5 М  $K_2CO_3$ ;  $2,5 \cdot 10^{-5}$  М ПНДФ



Рис. 3. Изотерма Ленгмюра водного раствора  $C_{22}H_{45}Py^+Br^-$

Из приведенных изотерм рис. 3, 4 следует, что в чистой воде площадь, занимаемая одной молекулой в слое, является монотонной функцией поверхностного давления, тогда как для раствора в смеси глицерин/вода = 0,1 по объему (рис. 4) имеется излом, указывающий на вытеснение глицерина, сольватирующего пиридиновые головки. Полярность границы раздела, определяемая присутствием второго растворителя, ускоряет гидролиз ПНДФ.

#### Щелочной гидролиз ПНДФ в мицеллярных растворах в смесях вода/ДМСО

Ионеску [9] исследовал гидролиз ПНДФ в присутствии соды, катализируемый мицеллярными растворами диэтилгептадецилимидазолийэтилсульфата (ДЭГИЭС) в системах вода/ДМСО. Высокополярный ДМСО слишком слабо структурирован и потому препятствует образованию мицелл. Из-за этого смешанные системы с ДМСО несколько не улучшают кинетику реакций по сравнению с чистой водой.

*Активирующий реагент.* Описанные ранее эксперименты проводились в отсутствие активирующих реагентов, обычно используемых при ликвидации отравляю-



Рис. 4. Изотерма Ленгмюра раствора  $C_{22}H_{45}Py^+Br^-$  в смеси глицерин/вода

щих веществ: 2-иодобензойной кислоты (ИБК), производных имидазола, супернуклеофилов и т.д. [10]. Чтобы изучить влияние агентов этого типа, мы использовали имидазольные производные, поскольку имидазол известен как нуклеофильный агент [11]. Заметим, что в опытах Ионеску это преимущество имидазола не могло быть использовано, поскольку в ДЭГИЭС имидазол присутствует в виде четвертичного катиона.

В наших опытах использовался *транс*-додецилуроанат (ДУ), который мы предварительно получали алкилированием додецилбромидом урокановой кислоты [12]. Применение этого производного в качестве активатора гидролиза имеет то преимущество, что он хорошо встраивается в мицеллы. Мы проверили, что сам ДУ не образует мицелл и не позволяет выявить никакой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), и более того, в отсутствие детергентов это соединение не растворяется ни в воде, ни в смесях воды с другими испытанными растворителями. Сохраняя уже приведенные выше оптимальные условия для смесей глицерин/вода (см. выше) мы наблюдали в отсутствие ДУ гораздо более высокую скорость деградации в смесях, чем в чистой воде. При 25 °С время полупревращения в

воде составило 76 с, в смеси глицерин/вода = 1,7 оно уменьшается до 48 с, а в смеси ДМСО/вода = 0,5 — до 31 с. При соотношении ДМСО/вода = 0,5 достигается максимально возможное количество ДМСО, при котором не наблюдается осаждения карбоната калия при его концентрации 0,5 М.

В отличие от работ Ионеску, смешанная система ДМСО/вода в данном случае способствует процессу гидролиза. Это различие несомненно связано со сложной комбинацией ряда факторов: природой противоиона, избирательной сольватацией пиридиниевой соли, коэффициентом распределения между непрерывной и мицеллярной фазами. Данные табл. 1 показывают, что в использованных нами смешанных системах имеет место мицеллообразование.

Таблица 1

Значения ККМ при 25 °С в воде и в смешанных системах.

Среда	ККМ (М)
Вода	$1 \cdot 10^{-3}$
Вода + ДУ*	$8 \cdot 10^{-4}$
Глицерин/вода = 1,7 по объему	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Глицерин/вода = 1,7 + ДУ	$3,8 \cdot 10^{-3}$
ДМСО/вода = 0,5	$4 \cdot 10^{-3}$
ДМСО/вода = 0,5 + ДУ	$1,4 \cdot 10^{-3}$

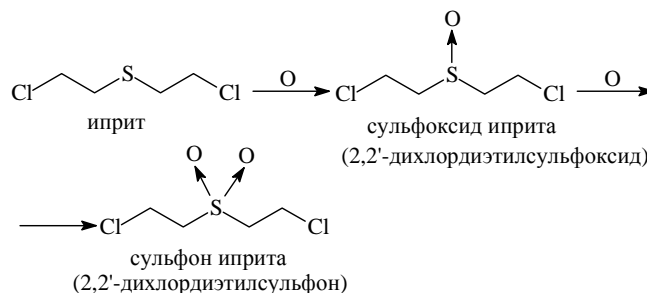
\* Концентрация ДУ —  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М

ПНДФ не растворим в воде и в смеси глицерин/вода = 1,7, но он достаточно хорошо растворим в системе ДМСО/вода = 0,5, что позволило проследить за реакцией гидролиза и определить время полупревращения в этой среде, оказавшееся равным 380 с. Эта растворимость по всей вероятности определяет неупорядоченный характер изотермы Ленгмюра, полученной для этой системы в тех же условиях, что были приведены ранее.

В присутствии додецилуроканата ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  М), при прочих равных условиях времена полупревращения заметно уменьшаются, однако использование смешанных систем не дает преимуществ. Если время полупревращения в воде составило 20 с, то в смеси глицерин/вода = 1,7 оно было 27 с, а в смеси ДМСО/вода = 0,5 — 21 с.

### Окисление серных производных

Теоретически иприт, или горчичный газ, 2,2'-дихлордиэтилсульфид,  $S(CH_2CH_2Cl)_2$ , может быть разрушен гидролизом, однако в действительности гидролиз осложняется образованием агрегатов сульфониевых ионов и накоплением ядовитых и стойких продуктов [13]. Поэтому разложение основывается на другом типе реакций — на окислении, притом только на селективном окислении [14]. Задача химика состоит в том, чтобы остановить окисление на стадии образования сульфоксида.



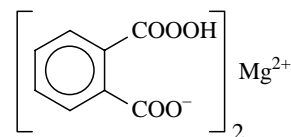
Работая со смешанными мицеллярными системами и используя липофильные модели, родственные иприту, нам удалось добиться практически полного разложения этих моделей с очень высокой избирательностью [15].

**Выбор моделей.** Ввиду высокой токсичности иприта опыты проводились на модельных соединениях. Поскольку растворимость в воде играет важную роль, модели подбирались с учетом липофильности сульфированных производных и соответствующих сульфоксидов. Параметр липофильности  $\log P$  — результат измерений коэффициента распределения соединения в системе вода/октанол-1 [16]. В действительности здесь использованы значения, рассчитанные по оксфордской программе TSAR, Oxford Molecular (метод атомных инкрементов).

Два соединения *n*-метокситиоанизол (1) и тиоанизол (2) были подробно изучены, поскольку они по липофильности близки к иприту, как это видно из значений  $\log P$ .

	$\log P$	$\log P$ сульфоксида
<chem>ClCCSCC(Cl)Cl</chem> (иприт)	1,9	0,7
<chem>COc1ccc(S)cc1</chem> (1)	1,9	0,7
<chem>CSc1ccccc1</chem> (2)	2,1	1,0
<chem>ClCCSc1ccccc1</chem> (3)	2,8	1,7

В качестве окислителя, как обычно, использовали монопероксифталат магния (МПФ)



Мицеллярный раствор получали с ЦПХ или в воде, или в двойной смеси воды с формамидом (1:1 по объему). Формамид использовали, поскольку он допускает, так же как и вода, образование мицеллярных растворов и микроэмульсий с детергентами различной природы.

Кроме того, в системе МПФ/формаид возможно образование надмуравьиной кислоты по аналогии с данными работы [17], в которой была показана высокая активность системы  $H_2O_2$ /формаид при окислении алкенов.

ЦПХ имеет то преимущество, что он позволяет сконцентрировать реагенты на границе раздела между мицеллярной и непрерывной фазами. Применительно к МПФ это достигается за счет замены противоиона хлора на перфталат, в формаиде это происходит благодаря преимущественной сольватации (сравнительно с водой) пиридиновой головки, как уже было показано ранее [18].

**Окисление в мицеллярной среде.** Мицеллярная среда оказывает значительное влияние на окисление модельных соединений, причем это проявляется в двух основных направлениях:

1) усиление чувствительности гидрофобных субстратов (соединения **1** и **2** лишь незначительно растворимы в среде, не содержащей детергентов);

2) повышение селективности окисления в нужном направлении. Высокая селективность достигается в системе вода/формаид, в которой коэффициент селективности равен 11,5 для соединения **1** и 24 для тиоанизола **2**. Нам даже удалось исследовать так называемый полуиприт №3, который отличается от предыдущих модельных соединений более высокой липофильностью и часто используется в качестве модели иприта. И в этом случае достигнута превосходная селективность (99%).

Во всех случаях окисление идет преимущественно до сульфоксида. Эти результаты можно объяснить несколькими причинами: преимущественной локализацией на границе раздела окислителя и формаида (с заменой хлорида на перфталат в качестве противоиона) и сольватацией формаидом полярной пиридиновой головки; вероятным участием надмуравьиной кислоты; локализацией субстратов одновременно в объеме мицеллы и на ее поверхности, где и происходит реакция окисления; вытеснением более гидрофильного сульфоксида в непрерывную фазу.

**Микроэмульсионная среда** [16]. Предыдущие результаты указывают на то, что организованные молекулярные системы представляют интерес для уничтожения горчичного газа. Между тем, этот продукт часто бывает «загущен» добавкой от 5 до 10% полимера-загустителя. Загущенный продукт обладает более высокой вязкостью, прочнее прилипает к поверхностям, чем сам горчичный газ, и потому в этой форме он труднее поддается разрушению. Наличие загустителя вносит дополнительные осложнения в проблему уничтожения иприта. В связи с этим для уничтожения больших запасов отравляющих веществ, были разработаны новые микроэмульсионные системы деконтаминации.

Микроэмульсия представляет собой изотропную прозрачную систему. Это может быть эмульсия типа «масло в воде» (М/В) или «вода в масле» (В/М), причем термин «масло» означает углеводород или любой другой органический растворитель, не смешивающийся с водой.

Такие системы образуются самопроизвольно, когда воду (структурированный растворитель) или смесь других полярных структурированных растворителей (глицерин, формаид и т.д.) смешивают в определенных пропорциях с детергентом (ДТ) и кодетергентом (Н/коДТ).

Микроэмульсии, образованные капельками размером 50—500 Å, диспергированными в жидкой среде, остаются прозрачными неопределенно долго. Микроэмульсии обеспечивают более высокую степень сольubilизации нерастворимых в воде органических соединений, в том числе и боевых отравляющих веществ, по сравнению с мицеллярными растворами. Кроме того, наличие в микроэмульсиях органического растворителя позволяет переводить в коллоидную форму также и загуститель.

#### Разработка состава микроэмульсии для уничтожения запасов отравляющего вещества

**Состав А.** Ингредиенты микроэмульсии таковы:

- непрерывная фаза — вода или двойная система вода/формаид в объемном соотношении 1:1;
- детергент — хлористый цетилпиридиний (ЦПХ);
- бутанон в качестве кодетергента.

Следуя «принципу молекулярной экономии», выдвинутому в нашей лаборатории [19], мы используем органические компоненты, которые одновременно выполняют несколько функций. Сульфированные производные **1**, **2** и **3**, являются субстратом окислительной реакции, и одновременно играют роль «масла» в микроэмульсии.

Чтобы использовать тройную фазовую диаграмму для определения ожидаемой зоны реакции, мы рассматривали в качестве псевдокомпонента смесь детергента и кодетергента постоянного массового состава 2:1.

С тиоанизолом в качестве масла, для системы вода/формаид в объемном соотношении 1:10, тройная фазовая диаграмма представлена на рис. 5. В опытах по окислению поддерживался следующий состав системы, отвечающий точке А на диаграмме: 60% псевдокомпонента с со-

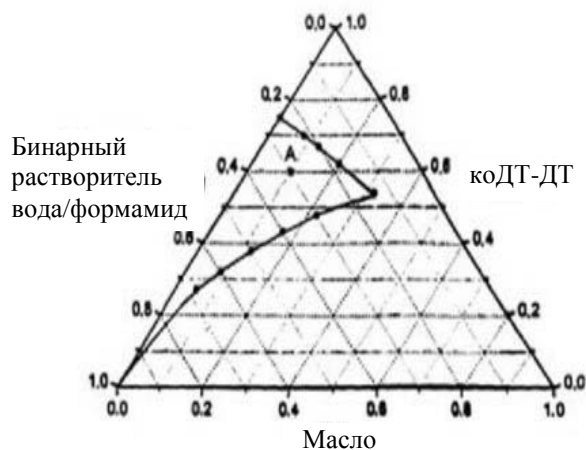


Рис. 5. Фазовая диаграмма псевдотройной системы ЦПХ/бутанон—бинарный растворитель—масло

Окисление модельных субстратов в микроэмульсионной среде

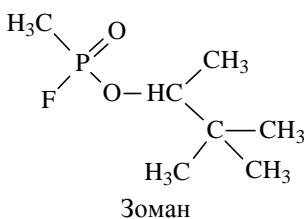
Модельные субстраты	Растворитель			
	Вода		Вода/формаид	
	Выход, %	Селективность	Выход, %	Селективность
$n\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-S-CH}_3$	100	95 : 5	99	94 : 6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-CH}_3$	100	96 : 4	100	99 : 1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	98	96 : 4	98	95 : 5

отношением КоДТ/ДТ = 2; 30% бинарного растворителя вода/формаид и 10% модельного соединения.

Три модельных субстрата стехиометрически окислялись в этой системе монопероксифталатом (МПФ). Молярное отношение сульфопроизводного к МПФ сохранялось постоянным на уровне 0,55. Наши результаты суммированы в табл. 2. Все реакции проводили при 25 °С в течение 1 ч при постоянном мольном отношении МПФ/субстрат, равным 0,55. Состав продуктов определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (калибровка по внутреннему стандарту, разброс данных в пределах ±2%); селективность — как мольное отношение сульфоксида к сульфону в продуктах реакции.

Очевидно, что состав А обеспечивает исключительно высокую эффективность. Кроме того, все использованные реактивы коммерчески доступны, сравнительно недороги, производятся в промышленных масштабах и не требуют никаких специальных условий для своего применения.

Состав В представляет собой микроэмульсии для деконтаминации отравляющего вещества в растворе с загустителем. Горчичный газ и зоман (пинаколиновый эфир метилфторфосфоновой кислоты) часто изготавливались в виде смесей, содержащих 5—10%(масс.) органического полимера. Например, это может быть сополимер метил-, этил-, бутилметакрилата (К125) высокой молекулярной массы, который служит загустителем.



Поэтому мы также исследовали реакции в смесях модельного субстрата, с добавкой полимера К125 (например, к полуиприту 3 добавляли 10% полимера по массе).

Полимер выполняет несколько функций: определяет реологию продукта, рассеянного взрывом химического снаряда; благодаря высокой вязкости состав лучше прилипает к поверхностям, его труднее удалить и затрудняется дегазация. Органическая природа загустителя предотвращает солиubilization водными дегазирующими растворами. Чтобы возможно более приблизить модель к настоящему боевому отравляющему веществу, был

использован полуиприт 3, в котором сохраняется характерная структура 2-хлорэтилфенилсульфида. Поведение растворов полуиприта и иприта с полимером аналогично.

Чтобы обеспечить эффективную дегазацию, микроэмульсия должна содержать два наиболее важных компонента: органический растворитель, способный солиubilization одновременно иприт (или его модель) и полимер и химический реагент для нейтрализации отравляющего вещества (это опять таки окислитель бис-монопероксифталат магния (МПФ)).

Таким образом, микроэмульсия имеет следующий состав:

- цетилпиридиниевый детергент;
- кодетергент *n*-бутанол, который обеспечивает более широкие пределы стабильности микроэмульсии, чем, например, бутанон;
- вода, как удобный и нетоксичный растворитель;
- бензилхлорид в качестве масла. Этот растворитель эффективно растворяет до 5,8%(масс.) полимера. Бензилхлорид плавится в интервале от -43 до -39 °С и обладает невысокой токсичностью. Его, однако, невозможно использовать для удаления отравляющего вещества с поверхности кожи пораженных людей.

Фазовая диаграмма этой псевдотройной системы показана на рис. 6.

На этой диаграмме имеется обширная область стабильности микроэмульсии, что позволяет использовать систему как в форме «вода в масле», так и «масло в воде». Преимущество системы состоит в том, что она одновременно содержит большие количества «масла» и воды (15% хлористого бензила и 50% воды).

Чтобы оставаться в пределах состава, основанного на воде, окисление проводили в точках Е, Н и К, используя в качестве модели стехиометрическое к полуиприту количество окислителя МПФ. Результаты получены в тех же условиях, что и при использовании мицеллярного состава А и приведены в табл. 3.

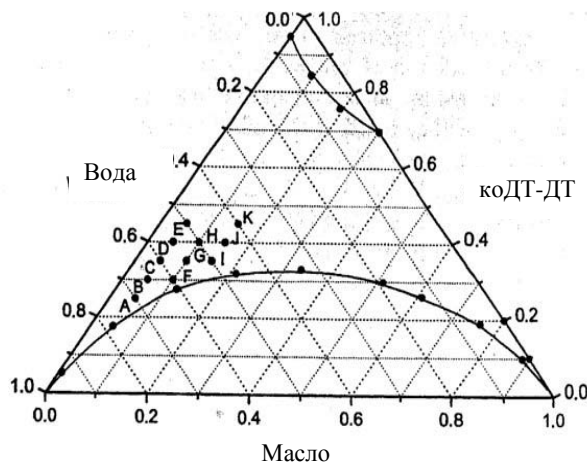


Рис. 6. Фазовая диаграмма псевдотройной системы ЦПХ/*n*-бутанол—бензилхлорид—вода

Окисление полуиприта в комбинации с полимерным загустителем К 125

Состав		Полуиприт без загустителя	Полимер К125
Е (5% масла)	Выход, %	96	81
	Селективность	95 : 5	80 : 20
Н (10% масла)	Выход, %	95	86
	Селективность	91 : 10	84 : 16
К (15% масла)	Выход, %	97	84
	Селективность	97 : 3	87 : 13

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. При окислении полуиприта без загустителя получены примерно такие же данные, как и при использовании состава А.

2. В случае систем с полимерным загустителем выход сераорганического соединения уменьшается на 10—15%, причем доля сульфоксида в продуктах конверсии также снижается на 10—15%, соответственно повышается выход сульфона. Такое поведение объясняется конкуренцией между окислением образующегося сульфоксида и переходом тиоэфира в полимер, что делает его менее доступным для окисления.

Отметим также, что процент масла в микроэмульсии слабо влияет на выход и селективность реакции, 5—10% (масс.) органического растворителя достаточно для экстракции полуиприта из полимерной фазы в микроэмульсию.

Эти результаты показывают, что микроэмульсии прекрасно подходят для окислительной деструкции токсинов, загущенных полимерами. Несмотря на экспериментальные трудности, в микроэмульсии, содержащей 10% «масла», удалось добиться окисления более 85% субстрата, причем 85% окисленного продукта составляет сульфоксид.

#### Экспериментальная часть

**Реагенты.** В работе использовали моногидрат цетилпиридиния (99%) и формамид (99,5%) фирмы АК-РОС, глицерин и карбонат калия фирмы Prolabo. Сульфированные соединения и окислитель ММФ получены из фирмы ALDRICH, так же как и дифенилхлорфосфат. Бутанон, хлористый бензил и паранитрофенол получены из FLUKA. Полимерный загуститель Paraloid К 125 был великодушно предоставлен фирмой Rohm et Haas (Франция). Додецилуоканат был синтезирован в нашей лаборатории по ранее опубликованному способу [12].

**Методы и аппаратура.** Элементный состав определялся службой микроанализа Высшей национальной школы химии в Тулузе (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse) и во всех случаях отвечал химической формуле, в пределах, соответствующих степени очистки. Для динамического контроля использовали Ленгмюровские весы системы DFC фирмы Balance de Langmuir, модель KSV 2200.

**Расчет липофильности logP.** Значения log P рассчитаны с использованием пакета программного обеспечения TSAR (Tool for Structure Activity Relationship), разработанного Oxford Molecular, по методу атомных инкрементов [20]. Измерения критической концентрации мицеллообразования проводили с помощью тензиометра Tensimat PROLABO n° 3.

Высокоэффективная жидкостная хроматография проводилась с бензофеноном и антраценом в качестве стандартов. Использовали колонки Spherisorb ODS2 для анализа субстратов 1 и 2 и Lichrosorb для соединения 3.

**Синтез ПНДФ.** К 13,9 г паранитрофенола (0,1 моль), растворенного в триэтилаmine (15,3 мл) добавляли по капле раствор 26,9 г дифенилхлорфосфата (0,1 моль) в эфире (20 мл). Спустя 5 минут осадок хлоргидрата триэтиламина удаляли фильтрованием на воронке Бюхнера. Фильтрат промывали водой, высушивали над сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Конечный продукт дважды перекристаллизовывали из 40 мл горячего этанола. Выход составил 28,6 г ПНДФ (8% от теоретического).

#### Кинетика гидролиза на примере бинарной системы глицерин/вода

Были приготовлены две 10 мл порции растворов, один содержал ПНДФ с детергентом (ЦПХ) в бинарной системе глицерин/вода (например, 0,0014 г ( $3,7 \cdot 10^{-4}$  М) ПНДФ, 0,0430 г ( $12 \cdot 10^{-3}$  М) ЦПХ. Второй раствор готовили добавлением карбоната калия (например: 2 г (1,4 М)  $K_2CO_3$ , 10 мл бинарного растворителя).

Желаемые концентрации ПНДФ,  $K_2CO_3$  и цетилпиридиний хлорида получали смешением двух растворов в кювете спектрофотометра. В приведенном выше примере смешивали 2 мл первого раствора с 1 мл второго раствора.

За кинетикой при 25 °С следили по оптическому поглощению образующегося паранитрофенолята на длине волны  $\lambda = 440$  нм в максимуме поглощения с 15-секундными интервалами.

#### Окисление в мицеллярных растворах (пример смешанных сред)

Смесь  $5,67 \cdot 10^{-3}$  моль модельного субстрата и  $3,27 \cdot 10^{-4}$  моль детергента (ЦПХ) перемешивали в 40,5 мл растворе смеси вода/формамид (1:1 по объему). Через 10 минут быстро добавляли  $3,9 \cdot 10^{-3}$  моль монопероксифталата (МПФ) и оставляли на час, а затем ней-

трализовали остаточный МПФ бикарбонатом натрия. Продукты реакции экстрагировали хлороформом (3×50 мл) и упаривали растворитель при пониженном давлении. Продукт растворяли в 50 мл хлороформа. Анализ проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

#### Фазовые диаграммы псевдотройной системы

*Состав А.* Модельные соединения при построении диаграммы рассматривали как «масло», причем в качестве псевдокомпонента использовали смесь кодетергента с детергентом постоянного массового состава 2:1. Диаграмму строили по данным титрования множества смесей псевдо-компонента с «маслом» смесью вода/формаид (1:1 по объему) до образования прозрачной жидкости. Эта методика ранее была описана более подробно [16].

*Состав В.* Использовали ту же самую методику, но смесь кодетергента с детергентом титровали водой.

#### Примеры окисления

*Состав А: на примере тиаоанизола.* Перемешивали смесь 0,703 г тиаоанизола (1 эквивалент), 2,812 г бутанола, 1,406 г ЦПХ и 2,109 г бинарного растворителя. В эту гомогенную систему добавляли 1,928 г ММРР. Спустя час проводили нейтрализацию бикарбонатом натрия и экстрагировали хлороформом (3×50 мл). Растворитель упаривали, продукт снова растворяли в хлороформе и анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

*Состав Б: на примере полуиприта.* Перемешивали в течение 10 минут 0,409 г полуиприта (соединение 3) и 0,049 г полимера К 125. Добавляли 5,380 г микроэмульсии (состав Н на фазовой диаграмме) и 0,964 г окислителя ММРР; спустя час смесь обрабатывали и анализировали, как описано выше для состава А.

#### Заключение

Использование организованных молекулярных систем дает хороший способ химического уничтожения боевых отравляющих веществ как путем гидролиза фосфорных эфиров, так и окислением серных производных. Улучшение параметров процесса в присутствии мицеллярной фазы или в микроэмульсиях показывает, что эти системы представляют значительный практический интерес в силу их высокой эффективности, управляемости и удобства применения.

Особо следует отметить преимущества бинарных растворителей по сравнению с чистой водой. В бинарных растворителях достигается возможность контроля степени гидрофобности системы, а тем самым и расширяются пределы составов модельных растворов.

Недавние попытки уничтожения VX газов путем сжигания пришлось прекратить из-за неприемлемо вы-

соких выбросов полихлорированных бифенилов: этим путем никогда не удавалось добиться требуемой степени разложения 99,9999%. Наши первые опыты на модельных соединениях, описанные в этой статье, показали, что нейтрализация соединений типа VX совместима с их утилизацией. Высокая степень гидрофобности этих ядовитых соединений затрудняет их уничтожение, однако описанные нами пути целенаправленного варьирования состава реакционной среды позволяют надеяться на улучшение в будущем показателей этих процессов.

Авторы выражают благодарность Отделу науки НАТО за поддержку, позволившую им наладить контакты и совместную работу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lattes A. Academia Nazionale dei Lincei- Atti dei Convegni Lincei, XIV International Amaldi, Conference on Problems of Global security, 2003, № 190, p. 141—158.
2. Lattes A., Lavrentiev A., Krutikov V., Hamada B. Bull. Union phys., 2005, № 871. p. 193—204.
3. Segues B., Perez E., Rico-Lattes I., Riviere M., Lattes A. Bull. Soc. Chim. Fr, 1996, № 133, p. 925.
4. Rico-Lattes I. Organized Solutions, Surfactants in Science and Technology. Ed. S.E. Friberg, B. Lindman. N.Y., 1992, p. 115.
5. Lattes A., Rico-Lattes I. C. R. Acad. Sci., 1997, Sér. II b, 324. 575.
6. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry, 2<sup>nd</sup> ed. VCH, Weinheim, 1998.
7. Dack M.R.J. Chem. Soc. Rev., 1975, v. 4(2), p. 211.
8. Auvray X., Perche T., Petipas C., Anthore R., Marti M.J., Rico-Lattes I., Lattes A. Langmuir, 1992, №8, p. 267.
9. Ionescu L.G., de Souza E.F. SBJ Chem., 1993, v. 1, № 1, p. 75.
10. Simarenko Y.S., Karpichev E.A., Prokop'eva T.M., Popov A.F., Lattes A., Savyolova V.A., Belousova I.A. Journal russe de chimie organique, 2004, v. 40, № 2, p. 234.
11. Brown J.M., Buntton C.A., Diaz, Yimara S. J. Org. Chem., 1980, № 45, p. 4169.
12. Monje M.C., Lattes A., Riviere M. Bull. Soc. Chim. Fr., 1990, №127, p. 292.
13. Yang Y.C., Baker J.A., Ward J.R. Chem. Rev., 1992, № 92, p. 1729.
14. Gonzaga F., Perez E., Rico-Lattes I., Lattes A. C.R. Acad. Sci., 1998, Sér. IIc, ... p. 209.
15. Gonzaga F., Perez F., Rico-Lattes I., Lattes A. New J. Chem., 2001, № 25, p. 151.
16. Gonzaga F., Perez F., Rico-Lattes I., Lattes A. Langmuir, 1999, № 15, p. 8328.
17. Chen Y., Reymond J.C. Tetrahedron Lett., 1995, № 23, p. 4015.
18. Eychenne P., Rico-Lattes I., Perez E., Lattes A. New J. Chem., 1995, № 19, p. 193.
19. Rico-Lattes I., Lattes A., K.P. das, Lindman B. J. Am. Chem. Soc., 1989, v. III, p. 7266.
20. Viswanadman V.N., Ghose A.K., Renankar G.R., Robins R.K. J. Chem. Inf. Comput., 1989, № 29, p. 163.