

УДК 620.3;547.1-536.18/.19

*Л.М. Вахітова^а, Н.А. Таран^а, В.І. Бессарабов^{а, б}, Р.А. Вахітов^б, Г.Ф. Раєнко^а,
А.Ф. Попов^а*

РЕОЛОГІЧНО УДОСКОНАЛЕНА МІКРОЕМУЛЬСІЯ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ СИМУЛЯТОРІВ ШКІРНО-НАРИВНИХ ТА НЕРВОВО-ПАРАЛІТИЧНИХ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН

^а Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна
^б Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ, Україна

На прикладі нуклеофільного розкладення параоксону (О,О-діетил-О-4-нітрофенілфосфату) та окиснення метилфеніл сульфідом досліджена ефективність деконтамінації шкірно-наривних та нервово-паралітичних отруйних речовин. Як реакційні дегазаційні системи було вивчено розчини пероксиду водню у мікроемulsії типу «олія у воді», що додатково містять синтетичну наноглину Laponite EP та полівінілпіролідонний полімер. Основа мікроемulsії складається з водної фази, кодетергенту – ізо-пропанолу, олії – гексану, з варіацією детергенту – цетилпіридиній хлориду, додецилсульфату натрію, Triton X-100. Показано, що в досліджених мікроемulsіях розчинність параоксону та метилфеніл сульфідом зростає у середньому від 100 разів та більше в порівнянні з розчинністю у воді, а константи зв'язування субстрату у 2–3 рази перевищують константи зв'язування в аналогічних мікроемulsійних середовищах. Встановлено, що присутність в мікроемulsії наноглини забезпечує каталітичний ефект – підвищення швидкості розкладення параоксону та метилфеніл сульфідом мінімум у 2 рази. Крім того, наноглина загущує мікроемulsію і разом з полімером збільшує в'язкість реакційного середовища. Визначені кінетичні параметри деконтамінації і розчинності субстратів дозволяють констатувати, що застосування дослідженої мікроемulsійної системи забезпечує прискорення реакції нуклеофільного заміщення та окиснення у 150–350 разів порівняно зі швидкістю реакції, що здійснюється у воді.

Ключові слова: деконтамінаційна система, пероксид водню, параоксон, метилфеніл сульфід, окиснення, нуклеофільне заміщення.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-151-6-44-52

Вступ

Деактивація хімічних бойових отруйних речовин (БОР) у разі забруднення навколишнього середовища набуває особливого інтересу в останній час через посилення проблем внутрішньої безпеки, реальних терористичних атак і загроз із використанням хімічного озброєння [1,2]. Актуальність досліджень у напрямку конструювання ефективних реактивних систем для розкладання компонентів хімічної зброї продиктована й наявністю широкомасштабної війни в Україні з великою ймовірністю застосування во-

рогом хімічної зброї для фізичного знищення як військових, так і мирного населення. Зафіксовані випадки використання нервово-паралітичних та інших бойових отруйних агентів в ході воєнних дій в Сирії (2017 р.), в Солсбері (2018 р.), при отруєнні Навального в РФ (2020 р.), не виключеною вважається також хімічна атака в обложеному Маріуполі (2022 р.). За даними міжнародних експертів [1] в РФ накопичені в значній кількості іприт, зоман, люїзит, зарин, V-газ тощо, які біля 300 раз були використані в сирійській війні. Тому існує ре-

© Л.М. Вахітова, Н.А. Таран, В.І. Бессарабов, Р.А. Вахітов, Г.Ф. Раєнко, А.Ф. Попов, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

L.M. Vakhitova, N.A. Taran, V.I. Bessarabov, R.A. Vakhitov, G.F. Rayenko, A.F. Popov

альна загроза зараження наших територій фосфорорганічними сполуками (ФОС) нервово-паралітичної дії (VX, GB та GD-тип) та гірчичними агентами шкірно-наривного спектра (HD-тип).

ФОС у випадку перевищення гранично-допустимих концентрацій пригнічують естерази, особливо ацетилхолінестерази в синапсах і в нервово-клітинних мембранах, а також бутирилхолінестеразу у плазмі крові, негативно впливають на репродуктивну функцію [3]. З іншого боку, хімічні речовини, які діють безпосередньо на шкіру, наприклад, сірчаний іприт та люїзит порушують цілісність клітинних мембран, що призводить до руйнування епідермального бар'єру, значно підвищує токсичне ураження й супроводжується критичною втратою рідини організмом [4]. Щоб запобігти серйозним нервово-паралітичним, дермальним або іншим системним ефектам, критичним для здоров'я людини, необхідне швидко (до 30 хв [5]) знезараження спеціальними засобами індивідуальної деконтамінації, які мають вироблятися промислово й бути елементом оснащення підрозділів хімічного захисту [6].

Хімічне розкладання екотоксикантів в межах індивідуальної дегазації змушує шукати такі технічні рішення, що відповідали б наступним умовам: комерційна доступність, висока реакційна здатність реагентів і максимально повна нейтралізація БОР; універсальність хімічної дії деконтамінаційної системи за відношенням до різних класів отруйних сполук; відсутність спеціальних умов застосування та експлуатаційна практичність; високий ступінь екологічної безпеки як за хімічним складом системи, так і за продуктами розкладання екотоксикантів; низька корозійна активність та можливість видалення отруйної речовини з поверхні шкіри уражених людей; хімічна стабільність деконтамінаційної системи у процесі зберігання та транспортування [6]. За виконання цих умов актуальними залишаються збереження високої ефективності та керованості процесами деконтамінації, створення умов для розчинення гідрофобних токсичних субстратів з максимальним контактом між дегазатором і токсином [7].

Одним із універсальних дегазаторів, що відповідає вимогам до систем індивідуальної деконтамінації, є пероксид водню (H_2O_2), перш за все через високу ефективність у окислювально-нуклеофільних процесах за відношенням до VX, GB, GD та HD-сполук, відсутність корозійних впливів та екологічні характеристики [6,8,9]. Пероксид водню активно використовується

у деконтамінаційних пакетах, що випускаються у промислових масштабах для військових і рятувальних команд НАТО [10] в складах систем Decop Green, M291, DS2, DF-200 [4], які протягом тривалого часу зарекомендували себе як ефективні дегазатори за окислювально-нуклеофільним механізмом. Тим не менш, до суттєвих обмежень щодо застосування універсального агента H_2O_2 слід віднести такі обставини: низька розчинність гідрофобних субстратів у водних середовищах, найбільш сприятливих за вимогами «зелених» технологій, відмінності в кислотності реакційних середовищ, що відповідають максимальним швидкостям окиснення та нуклеофільного заміщення; незадовільна реакційна здатність пероксиду водню в реакції сульфоксидації аналогів іприту [10].

Метою даного дослідження є вивчення кінетики нуклеофільного розкладання пероксид-аніоном (HO_2^-) 4-нітрофенілового естеру діетилфосфорної кислоти (параоксон, PO) та окиснення пероксидом водню метилфенілсульфіду (MPhS) в мікроемульсії (ME) типу «олія у воді» (о/в) у присутності наноглини (Laponite EP) та полівінілпіролідону (PVP).

Поставлена мета передбачає вирішення таких завдань:

- визначити оптимальні умови для сумісного перебігу реакцій нуклеофільного заміщення та окиснення в мікроемульсійному середовищі;
- дослідити вплив наноглини та полівінілпіролідону на швидкість окислювально-нуклеофільних процесів і на в'язкість деконтамінаційної системи.

Вибір параоксону як модельного субстрату обумовлений тим, що він є аналогом пестицидів фосфорорганічної природи та бойових отруйних речовин, таких як ефіри фосфорної та фосфонової кислот (GB і VX), а також детально вивчений у нуклеофільних процесах за участю пероксид-аніона [4,11]. Метилфенілсульфід, у свою чергу, використовувався, як симулятор іприту, бо він є близьким аналогом іприту за реакційною здатністю і гідрофобними властивостями [12].

Як реакційне середовище для кінетичних вимірювань використовували ME «о/в» за участю іонних і нейтральних детергентів, які проявляють високу солюбілізацію до гідрофобних субстратів PO та MPhS. Для утворення мікроемульсії використовували детергенти трьох типів: катіонний – цетилпіридиній хлорид (CPCl), аніонний – додецилсульфат натрію (SDS) та нейтральний – 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенілполіетиленгліколь, Triton X-100 (X-100).

PVP та Laponite EP додавали у МЕ з метою підвищення в'язкості деконтамінаційної системи задля зниження стікання засобу після нанесення на поверхні й створення умов для перебігу реакцій дезактивації субстратів-екотоксикантів.

Експериментальна частина

Матеріали та реактиви

Для проведення досліджень використовували реактиви, одержані з комерційних джерел без додаткового очищення: параоксон та метилфенілсульфід, додецилсульфат натрію, 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенілполіетиленгліколь (Sigma-Aldrich, Inc., Німеччина), цетилпіридиній хлорид (Dishman Pharmaceuticals and Chemicals, Індія), наноглину у вигляді продукту Laponite EP – синтетичний силікат магнію, аналог гекториту $\text{CaO}_3(\text{Cr}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ВУК Additives & Instruments, Німеччина).

Для приготування розчинів використовували високочисту воду 1 класу. Пероксид водню («чда») у вигляді 33% водного розчину попередньо переганяли в вакуумі (5 мм рт. ст.). Концентрацію H_2O_2 в розчинах контролювали перманганатометричним титруванням. Ізо-пропіловий спирт (iPrOH), етиленгліколь та гексан (Hex) очищували за загальноприйнятими методиками.

Методи досліджень

Для здійснення кінетичних досліджень використовували УФ-спектрофотометр Optizen POP (Mecasys, Південна Корея). Для досліджень реологічних властивостей деконтамінаційних систем застосовували ротаційний реометр Brookfield DV-III. Кислотність розчинів контролювали з використанням рН-метра Metrohm-827 (Metrohm, Швейцарія) з точністю до 0,05 одиниць рН. Необхідне значення рН встановлювали при 25°C додаванням малих кількостей концентрованих розчинів КОН або НСІ. Налаштування рН-метра виконувалось за стандартними буферними розчинами для рН-метрії.

Приготування реакційних середовищ

МЕ отримували шляхом змішування інгредієнтів у порядку: розчин реагентів заданої концентрації у водній фазі, детергент, полімер, спирт, органічний розчинник. Водна фаза є сумішшю води та етиленгліколю у співвідношенні 85:15 (об.). Після змішування реагентів прозора МЕ утворюється при струшуванні суміші протягом не більше 1 хв. У разі додавання монтморилоніту утворювалася непрозора суспензія.

У водну фазу додавали КОН і H_2O_2 (для вивчення кінетики реакції пергідролізу або окиснення) з точно встановленими концентраціями обох реагентів. Концентрацію окислювачів і нуклеофілів у суміші розраховували виходячи з сумарного обсягу реакційного середовища. Склади досліджених реакційних середовищ – деконтамінаційних систем (DS) наведено у табл. 1.

Визначення розчинності та константи зв'язування субстратів (PO та MPhS)

В термостатовану при 25°C пробірку поміщали 0,05 г РО чи 0,1 г MPhS та додавали 10 мл відповідної МЕ. Суміш ретельно струшували та одержували непрозору рідину. Потім в суміш додавали МЕ у кількості 0,5–1 мл, та знову струшували. Додавання МЕ продовжували до одержання прозорої рідини, що фіксували як повне розчинення субстрату. Значення об'єму доданої МЕ використовували для визначення концентрація розчиненого субстрату у МЕ – $[\text{S}]_m$, М. Розрахунок констант зв'язування субстратів здійснювали за формулою:

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

де $[\text{S}]_w$, М – розчинність (концентрація) субстрату у воді; $[\text{D}]$, М – концентрація детергенту у системі.

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

Таблиця 1

Склад реакційних середовищ (мас.%)

Назва	Водна фаза	iPrOH	Hex	CPCl	X-100	SDS	PVP	Laponite EP
Вода	–	–	–	–	–	–	–	–
DS1	80	10	4	6	–	–	–	–
DS2	80	10	4	–	6	–	–	–
DS3	80	10	4	–	–	6	–	–
DS4	80	10	4	–	4	2	–	–
DS5	78	10	4	–	4	2	2	–
DS6	76	10	4	–	4	2	–	4
DS7	76	10	4	–	4	2	2	2

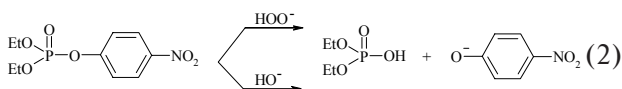
Методика кінетичних вимірювань

Контроль за швидкістю процесів в прозорих МЕ описано в роботах [12,13]. Контроль за перетворенням субстратів у непрозорих середовищах, що містять наноглину Laponite EP (DS6 та DS7, табл. 1), здійснювали методом відбору проб з визначенням 4-нітрофенолят-іона та MPhS після розведення проб у воді та у гексані, відповідно. Для відбору проби використовували тefлонові шприцеві фільтри з діаметром пор 0,45 мкм.

Константи швидкості псевдопершого порядку, що спостерігалися, для нуклеофільного заміщення k_{nu} (c^{-1}) та для окиснення k_o (c^{-1}) визначалися відповідно до кінетичної моделі реакції псевдопершого порядку [12,13].

Результати та обговорення

Перетворення параоксону в розчині H_2O_2 - HO^- у всіх вивчених середовищах здійснюється за двома напрямками – пергідроліз за участю генерованого HOO^- -аніону ($H_2O_2 + HO^- \rightleftharpoons H_2O + HOO^-$) та лужний гідроліз HO^- -аніоном:

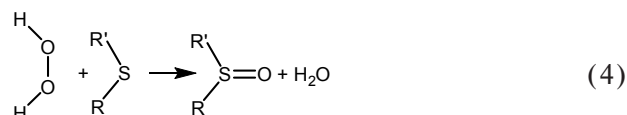


При цьому внесок лужного гідролізу є мінімальним, не перевищує 1–5% від загальної швидкості витрачання субстрату й у цьому дослідженні обговорюватися не буде. Величина K_a (константа іонізації пероксиду водню) дорівнює $2,5 \cdot 10^{-12} M^{-1}$, що передбачає утворення аніона HOO^- у значних кількостях в інтервалі високих значень рН. Саме HOO^- -аніон є відповідальним за константу швидкості псевдопершого порядку розкладання параоксону k_{nu} (c^{-1}) в системі H_2O_2 - HO^- згідно з рівнянням:

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

де $[HOO^-]_o$ – початкова концентрація гідро пероксид-аніона; k_{HOO} ($M^{-1} \cdot c^{-1}$) – константа швидкості другого порядку нуклеофільного заміщення; K_a – константа кислотно-основної іонізації H_2O_2 ; a_{H^+} – активність іонів водню.

Селективність окиснення в умовах вимірювання швидкості процесів ($[MPhS]_o = 2,0 \cdot 10^{-3} M$, $[H_2O_2]_o \approx 1,0 M$ була підтверджена методом газової хроматографії [12]. Встановлено, що переважним продуктом окиснення є метилфенілсульфоксид:



З урахуванням кислотно-основної рівноваги H_2O_2 рівняння для розрахунку спостережуваної константи швидкості k_o (c^{-1}) окиснення MPhS пероксидом водню для умов $pH < 10$ ($K_a \ll [H^+]$) має вигляд:

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

де $k_{H_2O_2}$ ($M^{-1} \cdot c^{-1}$) – константа швидкості другого порядку окиснення MPhS нейтральною формою пероксиду водню; $[H_2O_2]_o$ – початкова концентрація H_2O_2 у реакційному середовищі.

Слід зазначити, що наведені в даному дослідженні константи швидкості другого порядку k_{HOO} та $k_{H_2O_2}$ є позірними величинами, тому що розраховані, виходячи із загальних концентрацій HOO^- аніона та H_2O_2 , що знаходяться в системі, без урахування їх розподілу за псевдофазами (у воді, міцелі детергенту чи краплі «олії»).

В мікроемulsії «о/в» перетворення субстратів PO та MPhS через їх нерозчинність у водній фазі найбільш ймовірно відбуваються на поверхні або всередині мікрокраплі (псевдофази), в утворенні якої бере участь детергент, органічний розчинник та кодетергент (ізопропіловий спирт). Тому за інших рівних умов швидкість хімічного процесу перебуватиме у прямій залежності від концентрування (розчинності) субстрату в об'ємі псевдофази, за кількісну міру якого в детергентних системах (міцелах, МЕ) приймають константу зв'язування субстрату K_s (M^{-1}). В табл. 2 наведені значення K_s для МЕ, що досліджуються. Методика визначення K_s описана в експериментальній частині.

Дані табл. 2 демонструють, що деконтамінаційні системи DS1–DS5 проявляють за відношенням до PO та MPhS підвищену сольобілізаційну здатність – розчинність цих субстратів зростає у середньому від 100 разів та більше в порівнянні з розчинністю у воді.

Розраховані за рівнянням (1) константи зв'язування субстратів демонструють, що вони мають вищі значення ніж для PO та MPhS в міцелярних системах та в аналогічних мікроемulsійних середовищах [13]. Особливо це збільшення проявляється для MPhS, де у присутності нейтрального (X-100) та аніонного (SDS) детер-

Таблиця 2

Константи зв'язування субстратів (K_s) і константа швидкості другого порядку нуклеофільного заміщення в PO (K_{HOO}) та окиснення MPhS ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$)

Назва	D (M)	Нуклеофільне заміщення (PO)			Окиснення (MPhS)		
		K_s (M^{-1}), PO	$[S]_m \cdot 10^3$ (M)	k_{HOO} ($M^{-1} \cdot c^{-1}$)	K_s (M^{-1}), MPhS	$[S]_m \cdot 10^4$ (M)	$k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^3$ ($M^{-1} \cdot c^{-1}$)
Вода		–		0,553	–	–	2,23
DS1	0,176	570	1,31	1,43	650	4,58	4,80
DS2	0,096	720	0,898	1,19	930	3,57	3,70
DS3	0,26	950	3,21	0,760	1100	11,4	3,00
DS4	0,133	920	1,59	1,68	1020	5,43	3,91
DS5	0,133	850	1,47	1,56	970	5,16	4,51
DS6		–	–	9,37	–	–	19,9
DS7		–	–	6,78	–	–	14,2
ME ¹ [13]		350	–	0,740	400	–	0,677
Міцела ²		250	–	6,02	300	–	0,472

Примітки: ¹ – склад ME: водний розчин реагентів H_2O_2 – HO^- (89 мас.%), цетилтриметиламоній бромід (5 мас.%), бутиловий спирт (5 мас.%), гексан (1 мас.%). ² – водний розчин реагентів H_2O_2 – HO^- та цетилтриметиламоній броміду $(0-5) \cdot 10^{-3}$ M.

гентів спостерігається підвищення K_s більше, ніж у три рази (табл. 2). Цей факт має одне з вирішальних значень при виборі деконтамінаційної системи, бо, як правило, бойові отруючі речовини є сполуками, що практично не розчиняються у водних розчинах.

На основі даних табл. 2 можна зробити висновки, що найбільшу солюбілізацію демонструють системи, що містять у своєму складі SDS, а розчинність обох субстратів знижується у ряду SDS>X-100>CPCI.

На рис. 1 надані залежності спостережуваних констант швидкості нуклеофільного заміщення PO (k_m) та окиснення MPhS (k_o) від концентрації HOO^- -аніону та H_2O_2 , відповідно, при рН 10 в DS1–DS3, які містять різні детергенти. Розраховані згідно з рівняннями (3) і (5)

константи швидкості другого порядку k_{HOO} і $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ наведені у табл. 2.

Отримані значення k_{HOO} узгоджуються з уявленнями про електростатичні взаємодії аніона HOO^- із зарядженою поверхнею мікрокраплі: величини констант пергідролізу прогнозовано зменшуються у ряду CPCI>X-100>SDS (DS1–DS3, нуклеофільне заміщення, табл. 2). Такий же порядок констант другого порядку спостерігається і для окиснення MPhS нейтральною молекулою H_2O_2 . В цілому можна констатувати, що мікроемульсійне середовище практично не забезпечує суттєвого збільшення реакційної здатності HOO^- чи H_2O_2 в порівнянні з реакційною здатністю цих агентів у воді. Найбільші прискорення нуклеофільного заміщення PO та окиснення MPhS складають в середньому 2–3 рази,

Рис. 1. Залежність спостережуваних констант швидкості нуклеофільного заміщення PO () і окиснення MPhS (k_o) від концентрації HOO^- -аніону і пероксиду водню H_2O_2 , рН 10, температура 25°C:
1 – DS1 (CPCI); 2 – DS2 (X-100); 3 – DS2 (SDS)

за виключенням систем DS6 та DS7, що містять наноглину.

Тим не менш, ефект концентрування субстратів у гідрофобних мікрокраплях МЕ, який оцінюється значеннями K_S (табл. 2), робить МЕ дуже привабливими середовищами для розкладання PO та MPhS. Розрахунок швидкостей реакцій (2) та (4) із залученням значень констант зв'язування K_S та констант швидкостей другого порядку демонструє, що використання мікроемульсійного середовища дозволяє забезпечити прискорення обох реакцій в 150–350 разів (зростання у ряду CPC1<X-100<SDS) порівняно зі

швидкістю реакції, що здійснюється у воді. Крім того, відомим є і той факт, що проведення реакції окиснення аналогів іприту в МЕ сприяє переважному утворенню нетоксичного продукту реакції – сульфоксиду. Подальше окиснення утвореного сульфоксиду в токсичний сульфон обмежене через структурну організацію реакційного середовища. З одного боку, МЕ забезпечує повну солюбілізацію модельного субстрату у гідрофобній фазі, на поверхні якої відбувається контакт з окислювачем H_2O_2 на етапі окиснення до сульфоксиду. З іншого боку, більш гідрофільний сульфоксид транспортується у без-

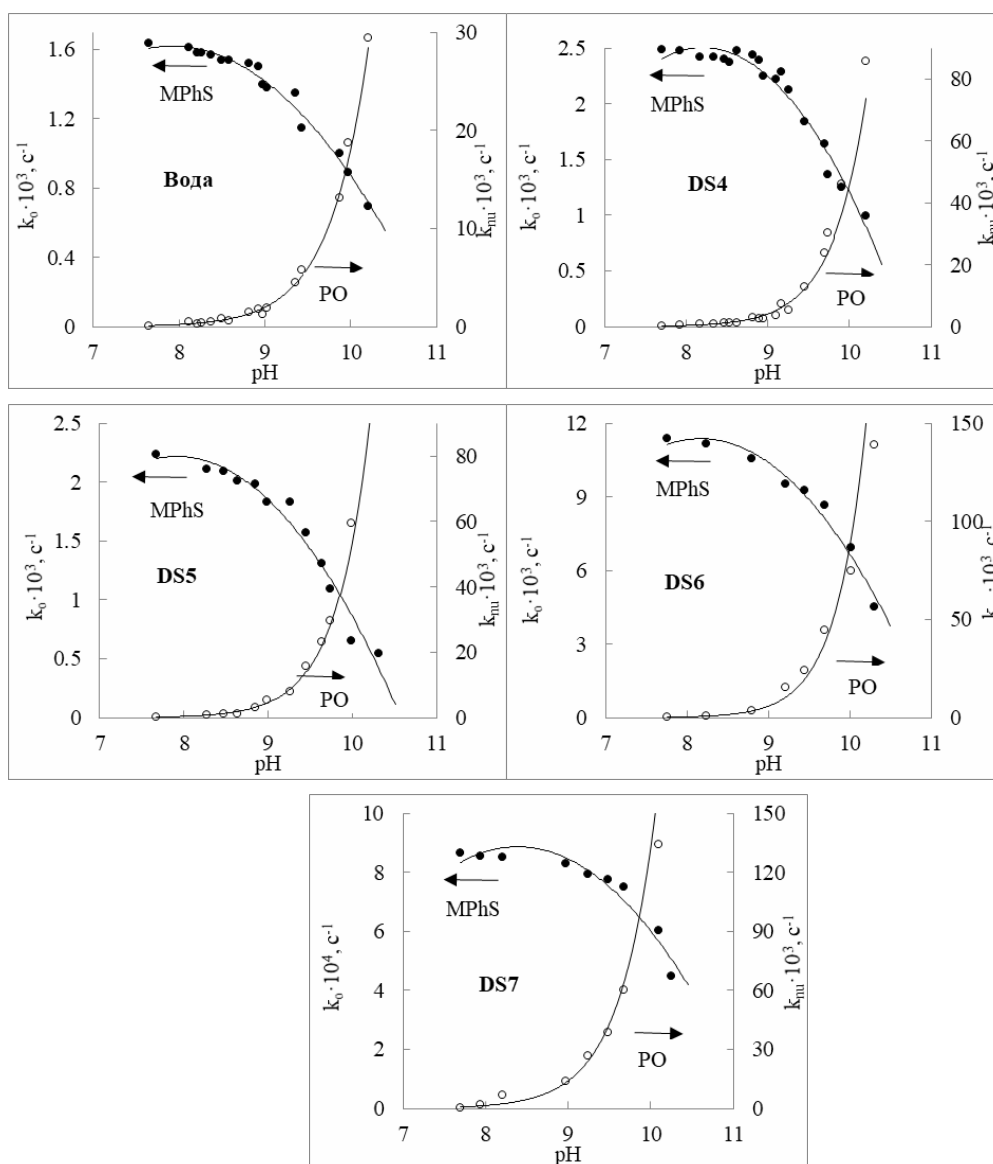


Рис. 2. Залежність спостережуваних констант швидкості процесів нуклеофільного заміщення в параоксоні та окиснення метилфенілсульфіду перексидом водню від pH середовища, температура 25°C: вода – $[H_2O_2]_0 = 1,12$ М; DS4 – $[H_2O_2]_0 = 1,09$ М; DS5 – $[H_2O_2]_0 = 1,16$ М; DS6 – $[H_2O_2]_0 = 1,09$ М (окиснення), $[H_2O_2]_0 = 0,5$ М (нуклеофільне заміщення); DS7 – $[H_2O_2]_0 = 1,10$ М (окиснення), $[H_2O_2]_0 = 0,51$ М (нуклеофільне заміщення)

перервну водну фазу, чим і запобігається подальше окиснення до сульфону.

Системи DS, що досліджуються, розглядаються як декомінаційні засоби універсальної дії, що мають розкладати субстрати за окислювально-нуклеофільним механізмом. В зв'язку з цим постає проблема узгодження значення рН, при якому обидва процеси – окиснення й нуклеофільного заміщення будуть перебігати з помітними швидкостями.

На рис. 2 наведено залежності спостережуваних констант швидкості розкладання РО (k_{nu}) і окиснення MPhS (k_o) в DS4–DS7 від значення рН. Загальною тенденцією наданих залежностей є зниження швидкості окиснення МФС пероксидом водню при підвищенні лужних властивостей МЕ (рН > 10). Якісно такий характер рН-залежностей може бути пояснений таким чином: у реакції окиснення беруть участь дві форми пероксиду водню (H_2O_2 та HO_2^-), причому аніон, кількість якого зростає в лужних середовищах, менш реакційноздатний, ніж нейтральна молекула. Залежність k_{nu} має традиційний характер: поява більш-менш значущого маршруту нуклеофільного заміщення при рН 10 і подальше зростання швидкості зі збільшенням лужних властивостей МЕ. В цілому, найбільш результативними для одночасного виконання знешкодження отруйних речовин шляхом нуклеофільного розкладання та окиснення є МЕ, що мають значення рН близьке до 10.

В табл. 2 наведені константи швидкості другого порядку k_{HO_2} і $k_{H_2O_2}$, розраховані за рівняннями (3) та (5) з отриманих кінетичних результатів (рис. 2). Важливою є та обставина, що домішки полімеру PVP (табл. 2, DS5), який розглядається нами як модифікатор реології, не зменшують швидкість процесів нуклеофільного заміщення та окиснення (табл. 2, DS4). Звертають також на себе увагу значення k_{HO_2} і $k_{H_2O_2}$ в МЕ, де присутня глина Laponite EP (табл. 2, DS6 і DS7), які майже на порядок перевищують відповідні значення для реакцій у воді. Таке прискорення можна розглядати як каталітичний ефект шаруватих силікатів в реакціях, що досліджуються.

Звичайно, це питання потребує додаткового вивчення й подальшого розвитку. Тим не менш, каталіз, що спостерігається, можна пояснити

молекулярними взаємодіями активних центрів шаруватих силікатів (центри Бренстеда-Льюїса) з утворенням Н-зв'язків стабільних інтермедіатів (характерні для S_{N2} механізму). Крім того, наноглина може приймати участь у структурованні об'єму МЕ та організації контакту між реагуючими речовинами. Laponite EP складається із кристалічних стопок, що перетворюються на ізольовані диски діаметром близько 25 нм і товщиною 0,92 нм при диспергуванні у воді. Диски містять позитивні заряди на краях і негативні заряди на поверхні, що призводить до електростатичної самозбирання наночастинок з утворенням гелевої структури типу [14]. Відомо також, що наноглина Laponite EP утворює з полімером PVP стійкі гідрогелеві наноконpozити, які застосовуються як ефективний сорбент для очищення води чи поверхонь, забруднених шкідливими речовинами [14,15]. Таким чином, наноглина, окрім прискорення реакцій з розкладання РО та MPhS, має ще одне функціональне призначення в деконтамінаційній мікроемульсійній системі, а саме удосконалення її реологічних властивостей за рахунок збільшення в'язкості водних розчинів.

В табл. 3 наведені значення в'язкості досліджених DS, виміряні на ротаційному реометрі Brookfield DV-III при швидкості 30 об/хв із застосування шпинделю № 3. Ці дані демонструють підвищення в'язкості системи DS6, де присутня наноглина, в середньому у 3–4 рази. Наявність у системі с Laponite EP полімеру PVP збільшує ефект загушення DS7 майже у 5 разів.

Таким чином, здійснені дослідження дозволяють визначити переваги проведення деконтамінації симуляторів шкірно-наривних та нервово-паралітичних отруйних речовин у запропонованій мікроемульсії: збільшення розчинності субстратів; додаткове підвищення швидкості розкладання РО та MPhS за рахунок каталітичного ефекту наноглини; універсальність дії обраної деконтамінаційної системи до нервово-паралітичних отруйних речовин і до агентів шкірно-наривної дії, які розкладаються шляхом окиснення; підвищена в'язкість реакційного середовища, що очікувано удосконалив технологічність проведення деконтамінації та зменшить витрату засобу.

В підсумку слід підкреслити, що досліджене реакційне середовище для здійснення окислюваль-

Таблиця 3

Значення динамічної в'язкості декомінаційних систем

Назва системи	DS1	DS2	DS3	DS4	DS5	DS6	DS7
Динамічна в'язкість, η , (мПа·с)	27	32	21	24	39	94	121

но нуклеофільних процесів реагентами $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HO}^-$ не є завершеною деконтамінаційною системою. З огляду на те, що окислення МPhS пероксидом водню в розглянутих умовах є дуже повільною реакцією, то необхідно дослідити каталітичний ефект активаторів (наприклад: гідрокарбонатів, боратів, молібдатів, тощо), які продукують пероксоаніони з підвищеною окислювальною ефективністю до сульфідів – аналогів іприту. Вивчення впливу мікроемulsії, що містить наноглину і полімер у якості реакційного середовища для проведення окислювально нуклеофільних процесів в системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HO}^-$, планується як предмет майбутніх досліджень у напрямку створення ефективних систем деконтамінації.

Висновки

На прикладі розкладання в мікроемulsії «о/в» параоксону та метилфеніл сульфиду, як симуляторів бойових отруйних речовин, визначені кінетичні параметри реакцій нуклеофільного заміщення та окиснення в інтервалі значень рН 7–10. Показано, що застосування запропонованої мікроемulsійної системи збільшує розчинність субстратів у середньому у 2 рази в порівнянні з аналогічними мікроемulsіями та дозволяє забезпечити прискорення реакцій нуклеофільного заміщення та окиснення у 150–350 разів порівняно зі швидкістю реакції у воді. Для одночасного ефективного проведення знешкодження отруйних речовин шляхом нуклеофільного розкладання та окиснення рН реакційного середовища повинно мати значення близьке до 10. Присутність в мікроемulsії наноглини забезпечує каталітичний ефект в окислювально-нуклеофільних реакціях, а також підвищує в'язкість реакційного середовища, що удосконалює технологічні властивості деконтамінаційної системи. Визначені кінетичні параметри деконтамінації, розчинності субстратів, а також удосконалені реологічні характеристики дозволяють рекомендувати досліджені мікроемulsійні середовища як перспективні для індивідуальної дезактивації отруйних сполук.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *NATO's chemical, biological, radiological and nuclear (CBRN) defense policy*. – 2022. – Available from: https://www.nato.int/cps/en/natohq/official_texts_197768.htm.
2. *Development of chemical methods for individual decontamination of organophosphorus compounds* / Vakhitova L., Bessarabov V., Taran N., Kuzmina G., Deryupa V., Zagoriy G. et al. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2019. – Vol.2(6). – P.6-14.
3. *Ranjan A., Jindal T. Toxicology of organophosphate poisoning*. – Switzerland: Springer Nature, 2022.
4. *Blanc P.D. Acute responses to toxic exposures*. Murray and Nadel's Textbook of Respiratory Medicine. – 2016. – P.1343-1353.e7.
5. *Decomposition of chemical warfare agent simulants utilizing pyrolyzed cotton balls as wicks* / Lagasse B.A., McCann L., Kidwell T., Blais M.S., Garcia C.D. // *ACS Omega*. – 2020. – No. 5. – P.20051-20061.
6. *Capoun T., Krykorkova J. Comparison of selected methods for individual decontamination of chemical warfare agents* // *Toxics*. – 2014. – Vol.2. – No. 2. – P.307-326.
7. *Bicarbonate-activated hydrogen peroxide and efficient decontamination of toxic sulfur mustard and nerve gas simulants* / Zhao S., Xi H., Zuo Y., Wang Q., Wang Z., Yan Z. // *J. Hazard. Mater.* – 2018. – Vol.344. – P.136-145.
8. *Decontamination of mustard sulfur and VX by sodium percarbonate complexed with 1-acetylguanidine as a novel activator* / Qi L., Xiao B., Kong L., Xu Y. // *Water Sci. Technol.* – 2023. – Vol.87. – No. 1. – P.336-346.
9. *Wagner G.W. Hydrogen peroxide-based decontamination of chemical warfare agents* // *Main Group Chem.* – 2010. – Vol.9. – No. 3,4. – P.257-263.
10. *Wagner G.W., Yang Y.-C. Rapid nucleophilic/oxidative decontamination of chemical warfare agents* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – Vol.1. – No. 8. – P.1925-1928.
11. *Nucleophilic reactivity of the peroxide anion in microemulsions of the «oil-in-water» type in the decomposition of phosphate and toluenesulfonate esters* / Vakhitova L.N., Matvienko K.V., Skrypka A.V., Lakhtarenko N.V., Taran N.A., Rybak V.V., et al. // *Theor. Exp. Chem.* – 2010. – Vol.46. – No. 1. – P.1-7.
12. *Vakhitova L.N., Lakhtarenko N.V., Popov A.F. Kinetics of the oxidation of methyl phenyl sulfide by peroxoborate anions* // *Theor. Exp. Chem.* – 2015. – Vol.51. – No. 5. – P.307-313.
13. *Nucleophilic oxidizing systems based on hydrogen peroxide for decomposition of ecotoxicants* / Vakhitova L.N., Matvienko K.V., Taran N.A., Lakhtarenko N.V., Popov A.F. // *Russ. J. Org. Chem.* – 2011. – Vol.47. – No. 7. – P.965-973.
14. *Wang Y.M., Shang D.J., Niu Z.W. Removal of heavy metals by poly(vinyl pyrrolidone)/Laponite nanocomposite hydrogels* // *Adv. Mater. Res.* – 2013. – Vol.631-632. – P.291-297.
15. *Poly(N-vinylpyrrolidone)-Laponite XLG nanocomposite hydrogels: characterization, properties and comparison with divinyl monomer-crosslinked hydrogels* / Podaru I.A., Stanescu P., Gingham R., Stoleriu S., Trica B., Somoghi R., et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. – No. 19. – Art. No. 4216.

Надійшла до редакції 22.03.2023

RHEOLOGICALLY IMPROVED MICROEMULSION FOR DEACTIVATION OF SIMULANTS OF BLISTER AND NERVE AGENTS

L.M. Vakhitova ^{a, *}, N.A. Taran ^a, V.I. Bessarabov ^{a, b},
R.A. Vakhitov ^b, G.F. Rayenko ^a, A.F. Popov ^a

^a L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^b Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, Ukraine

* e-mail: lubovvakhitova@gmail.com

The efficiency of decontamination of blister and nerve agents was studied using the example of nucleophilic decomposition of paraoxone (O,O-diethyl-O-4-nitrophenyl phosphate) and oxidation of methylphenyl sulfide. Hydrogen peroxide solutions in an oil-in-water microemulsion containing synthetic nanoclay Laponite EP and polyvinylpyrrolidone polymer were studied as reactive decontamination systems. The base of the microemulsion consisted of an aqueous phase, a codetergent (isopropanol), oil (hexane), with a variation of detergent (cetylpyridinium chloride, sodium dodecyl sulfate, and Triton X-100). It was shown that the solubility of paraoxone and methylphenyl sulfide in the studied microemulsions increases by an average of 100 times or more compared to the solubility in water, and the substrate binding constants are 2–3 times higher than the binding constants in similar microemulsion media. It was found that the presence of nanoclay in the microemulsion provides a catalytic effect, i.e. an increase in the rate of decomposition of paraoxone and methylphenyl sulfide by at least 2 times. In addition, nanoclay thickens the microemulsion and, together with the polymer, increases the viscosity of the reaction medium. The determined kinetic parameters of decontamination and solubility of substrates allow us to conclude that the use of the investigated microemulsion system provides an acceleration of nucleophilic substitution and oxidation reactions by 150–350 times compared to the reaction rate in water.

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

REFERENCES

1. NATO's chemical, biological, radiological and nuclear (CBRN) defense policy [Internet]. [place unknown: publisher unknown]; [updated 2022 Jun 14; cited 2023 Feb 15]. Available from: https://www.nato.int/cps/en/natohq/official_texts_197768.htm.
2. Vakhitova L, Bessarabov V, Taran N, Kuzmina G, Derypapa V, Zagorij G. et al. Development of chemical methods for individual decontamination of organophosphorus compounds. *East Eur J Enterprise Technol.* 2019; 2(6): 6-14. doi: 10.15587/1729-4061.2019.161208.
3. Ranjan A, Jindal T. *Toxicology of organophosphate poisoning: new insights*. Switzerland: Springer Nature; 2022. 104 p. doi: 10.1007/978-3-030-79128-5.
4. Blanc PD. Acute responses to toxic exposures. In: *Murray and Nadel's textbook of respiratory medicine*. 2016; 2: 1343-1353.e7. doi: 10.1016/B978-1-4557-3383-5.00075-0.
5. Lagasse BA, McCann L, Kidwell T, Blais MS, Garcia CD. Decomposition of chemical warfare agent simulants utilizing pyrolyzed cotton balls as wicks. *ACS Omega.* 2020; 5: 20051-20061. doi: 10.1021/acsomega.0c01619.
6. Capoun T, Krykorkova J. Comparison of selected methods for individual decontamination of chemical warfare agents. *Toxics.* 2014; 2: 307-326. doi: 10.3390/toxics2020307.
7. Zhao S, Xi H, Zuo Y, Wang Q, Wang Z, Yan Z. Bicarbonate-activated hydrogen peroxide and efficient decontamination of toxic sulfur mustard and nerve gas simulants. *J Hazard Mater.* 2018; 344: 136-145. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.055.
8. Qi L, Xiao B, Kong L, Xu Y, Yang J, Zuo G. Decontamination of mustard sulfur and VX by sodium percarbonate complexed with 1-acetylguanidine as a novel activator. *Water Sci Technol.* 2023; 87(1): 336-346. doi: 10.2166/wst.2022.415.
9. Wagner GW. Hydrogen peroxide-based decontamination of chemical warfare agents. *Main Group Chem.* 2010; 9(3,4): 257-263. doi: 10.3233/MGC-2010-0028.
10. Wagner GW, Yang YC. Rapid nucleophilic/oxidative decontamination of chemical warfare agents. *Ind Eng Chem Res.* 2002; 41(8): 1925-1928. doi: 10.1021/ie010732f.
11. Vakhitova LN, Matvienko KV, Skrypka AV, Lakhtarenko NV, Taran NA, Rybak VV, et al. Nucleophilic reactivity of the peroxide anion in microemulsions of the «oil-in-water» type in the decomposition of phosphate and toluenesulfonate esters. *Theor Exp Chem.* 2010; 46: 1-7. doi: 10.1007/s11237-010-9112-7.
12. Vakhitova LN, Lakhtarenko NV, Popov AF. Kinetics of the oxidation of methyl phenyl sulfide by peroxoborate anions. *Theor Exp Chem.* 2015; 51: 307-313. doi: 10.1007/s11237-015-9430-x.
13. Vakhitova LN, Matvienko KV, Taran NA, Lakhtarenko NV, Popov AF. Nucleophilic oxidizing systems based on hydrogen peroxide for decomposition of ecotoxicants. *Russ J Org Chem.* 2011; 47: 965-973. doi: 10.1134/s1070428011070013.
14. Wang YM, Shang DJ, Niu ZW. Removal of heavy metals by poly(vinyl pyrrolidone)/Laponite nanocomposite hydrogels. *Adv Mater Res.* 2013; 631-632: 291-297. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.631-632.291.
15. Podaru IA, Stanescu P, Ginghina R, Stoleriu S, Trica B, Somoghi R, et al. Poly(N-vinylpyrrolidone)-Laponite XLG nanocomposite hydrogels: characterization, properties and comparison with divinyl monomer-crosslinked hydrogels. *Polymers.* 2022; 14: 4216. doi: 10.3390/polym14194216.