

УДК 547.379.1:541.124.127/128:546.215

Кинетика окисления метилфенилсульфида пероксоборат-анионами

Л. Н. Вахитова, Н. В. Лахтаренко, А. Ф. Попов

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины
Харьковское шоссе, 50, Киев 02160, Украина. E-mail: lu5005@mail.ru

Изучено окисление метилфенилсульфида пероксоборат-анионами $(\text{B}(\text{OH})_3(\text{OOH})^-$ и $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2^-$), генерируемыми из пероксида водорода и пероксисольвата карбамида в присутствии борной кислоты, в воде и в водно-изопропанольной смеси. Установлено, что реакционная способность пероксоборат-анионов значительно превосходит таковую для H_2O_2 . При замене воды на водно-спиртовую смесь скорость процессов снижается.

Ключевые слова: окисление, метилфенилсульфид, пероксисольват карбамида, пероксид водорода, борная кислота, пероксобораты, кинетика, деконтаминационные системы.

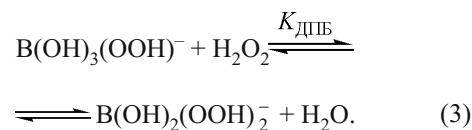
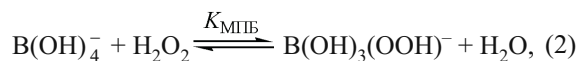
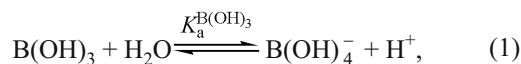
Деконтаминационные системы на основе пероксида водорода (H_2O_2) в силу своих экологических свойств и простоты технологического оформления представляют особый практический интерес при разработке способов окисления иприта и его аналогов [1—3]. Для соответствия требованиям «зеленых» технологий в качестве альтернативного источника пероксида водорода, с нашей точки зрения, уместно использовать твердый (безводный) реагент — пероксисольват карбамида (гидроперит, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, (I)). Пероксисольват карбамида представляет собой нетоксичное, стабильное при хранении, промышленно выпускаемое кристаллическое вещество, которое широко применяется в промышленности и бытовой химии [3, 4]. Известны также примеры использования гидроперита для окисления органических сульфидов [3, 5], где установлено, что окислительная способность I является крайне низкой и сравнима с таковой для водных растворов H_2O_2 . Одним из подходов повышения активности пероксида водорода является проведение окислительных процессов в присутствии активаторов (карбонаты, бораты, молибдаты, фталаты и др.), которые способствуют образованию пероксоанионов [1, 3]. Поэтому задача активации пероксисольвата (I) путем превращения его в активные пероксоанионы представляет определенный научный и практический интерес при решении проблемы повышения реакционной способности деконтаминационных систем на основе пероксида водорода.

В настоящей работе исследованы кинетические закономерности окисления метилфенилсульфида (МФС) пероксидом водорода и пероксисольватом карбамида в воде и в смеси изопропанол (ИПС)/вода в присутствии борной кислоты ($\text{B}(\text{OH})_3$).

Метилфенилсульфид является модельным аналогом иприта как по гидрофобным свойствам, так и по реакционной способности [3, 5], а борная кислота известна как одно из экономичных, экологически чистых и эффективных соединений для генерации пероксоанионов [1, 6]. Водно-спиртовую смесь использовали с целью повышения растворимости МФС [3, 7].

Результаты и обсуждение

Образование пероксоборатов в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{B}(\text{OH})_3$. При совместном присутствии в растворе пероксида водорода и борной кислоты в области pH 6—14 происходит образование пероксоанионов [1, 6, 7] — монопероксобората (МПБ) $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OOH})^-$ и дипероксобората (ДПБ) $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2^-$:



Концентрации пероксоанионов [МПБ], [ДПБ], [НОО⁻], а также равновесную концентрацию пероксида водорода [H₂O₂]_p рассчитывали по уравнениям (4) — (7):

$$[\text{V}(\text{OH})_3(\text{OOH})^-] = \frac{K_{\text{МПБ}} K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} [\text{V}(\text{OH})_3]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_p}{K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} + [\text{H}^+]}, \quad (4)$$

$$[\text{V}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2^-] = \frac{K_{\text{МПБ}} K_{\text{ДПБ}} K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} [\text{V}(\text{OH})_3]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_p^2}{K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} + [\text{H}^+]}, \quad (5)$$

где [H₂O₂]_p — равновесная концентрация H₂O₂, определяемая по формуле

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_p = \frac{(K_a^{\text{H}_2\text{O}_2} + [\text{H}^+])(K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} + [\text{H}^+]) + K_{\text{МПБ}} K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} [\text{V}(\text{OH})_3]_0 [\text{H}^+]}{4K_{\text{МПБ}} K_{\text{ДПБ}} K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} [\text{V}(\text{OH})_3]_0 [\text{H}^+]} + \left[\frac{(K_a^{\text{H}_2\text{O}_2} + [\text{H}^+])(K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} + [\text{H}^+]) + K_{\text{МПБ}} K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} [\text{V}(\text{OH})_3]_0 [\text{H}^+]}{4K_{\text{МПБ}} K_{\text{ДПБ}} K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} [\text{V}(\text{OH})_3]_0 [\text{H}^+]} \right]^2 + \left[\frac{(K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} + [\text{H}^+]) [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2K_{\text{МПБ}} K_{\text{ДПБ}} K_a^{\text{B}(\text{OH})_3} [\text{V}(\text{OH})_3]_0} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

$$[\text{НОО}^-] = \frac{K_a^{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{K_a^{\text{H}_2\text{O}_2} + [\text{H}^+]}, \quad (7)$$

с привлечением известных констант равновесий (1) — (3) в воде и смеси ИПС/вода [6, 7]: в воде $pK_a^{\text{B}(\text{OH})_3} = 8,96$, $K_{\text{МПБ}} = 20$, $K_{\text{ДПБ}} = 2,0$; в смеси ИПС/вода $pK_a^{\text{B}(\text{OH})_3} = 10,3$, $K_{\text{МПБ}} = 30$, $K_{\text{ДПБ}} = 5,0$.

Рассчитанные по формулам (4) — (7) концентрации пероксоанионов для концентрационных условий [H₂O₂]₀ ([I]₀)^{*} = 0,02 моль·л⁻¹, [V(OH)₃]₀ = 0,2 моль·л⁻¹ при варьировании pH от 6 до 13 приведены на рис. 1.

Кинетика окисления МФС в присутствии V(OH)₃. Скорость катализируемого боратом окисления МФС была изучена в двух реакционных сериях — в растворах пероксида водорода и в растворах пероксисольвата карбамида (I) ([H₂O₂]₀ ([I]₀) = 0,02 моль·л⁻¹,

* Здесь и далее под концентрацией пероксида водорода в растворе [H₂O₂]₀ следует понимать и начальную концентрацию пероксида водорода в составе пероксисольвата (I).

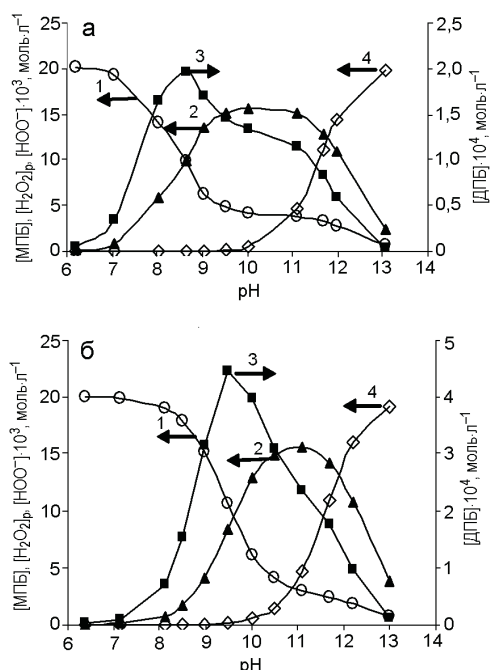


Рис. 1. Зависимость концентраций [H₂O₂]_p (1), [МПБ] (2), [ДПБ] (3), [НОО⁻] (4) от pH среды при 25 °С. [CO(NH₂)₂·H₂O₂]₀ = 0,02 моль·л⁻¹; [V(OH)₃]₀ = 0,2 моль·л⁻¹ в воде (а) и в 30 % об. водном изопропанол (б).

[V(OH)₃]₀ = 0,2 моль·л⁻¹) в интервале pH 6—13. Ранее [3, 5] при исследовании окислительной способности I в реакции с МФС в воде и в смеси ИПС/вода было установлено, что в водных растворах при диссоциации комплекса CO(NH₂)₂·H₂O₂ на исходные соединения отсутствует какое-либо содействие со стороны карбамида на процесс окисления МФС.

Зависимость наблюдаемых констант скорости окисления МФС ($k_{\text{н}}$, с⁻¹) в системе H₂O₂/V(OH)₃ от значения pH водной или водно-спиртовой среды имеет максимум при pH ≈ 10—11 (рис. 2). Такой характер зависимости согласуется с динамикой накопления активных пероксоанионов (V(OH)₃(OOH)⁻ и V(OH)₂(OOH)₂⁻) при варьировании pH раствора, которая представлена на рис. 1.

Сравнение реакционной способности H₂O₂ и I показывает, что скорости окисления МФС пероксидом водорода (рис. 2, кривая 1) очень близки к скоростям окисления пероксисольватом карбамида (рис. 2, кривая 2) в присутствии V(OH)₃ в воде (рис. 2, а) и в 30 %-ном водном изопропанол (рис. 2, б).

Значения наблюдаемых констант скорости окисления МФС ($k_{\text{н}}$, с⁻¹) в растворах пероксида водорода и в растворах I в интервале значений pH 6—13 представлены в табл. 1. В условиях максимального накопления анионов — V(OH)₃(OOH)⁻ и V(OH)₂(OOH)₂⁻ (pH 10—11) наблюдается существенное ускорение

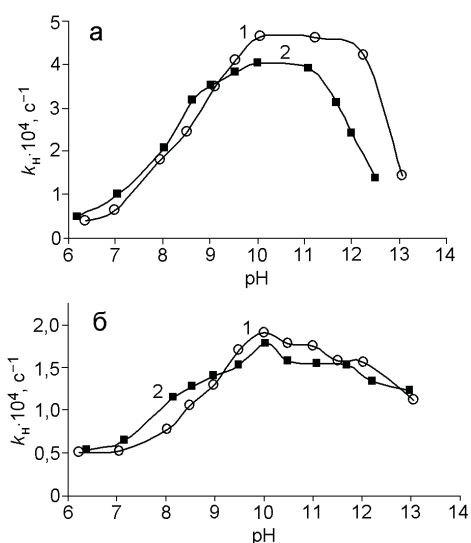


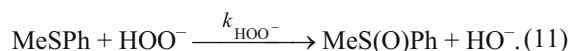
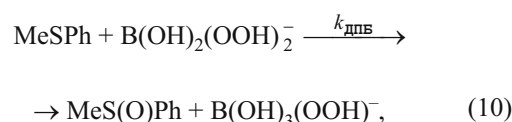
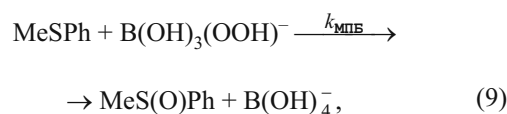
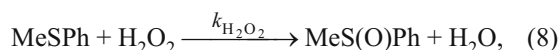
Рис. 2. Зависимость величин k_n от pH среды для процесса окисления метилфенилсульфида пероксидом водорода (1), пероксисольватом карбамида (2) в присутствии активатора $V(OH)_3$ в воде (а) и в 30 % об. водном изопропанол (б) при 25 °С. $[H_2O_2]_0 = [CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2]_0 = 0,02$ моль·л⁻¹; $[V(OH)_3]_0 = 0,2$ моль·л⁻¹.

окисления в присутствии $V(OH)_3$ по сравнению со скоростью окисления H_2O_2 ; k_n каталитического процесса в 10 раз превышает k_n некаталитической реакции в воде и в 5 раз — в водно-спиртовой среде. Как в воде, так и в 30 %-ном водном ИПС в системах с H_2O_2 и 1 максимальный каталитический эффект отмечается при $pH > 10$, а ощутимое снижение наблюдаемых констант скорости окисления (k_n , с⁻¹) наблюдается при $pH \approx 12$.

Следует отметить, что ранее нами [8, 9] было обнаружено увеличение скорости разложения 4-нитрофенилового эфира диэтилфосфорной кислоты (параоксона) пероксид-анионом в присутствии $V(OH)_3$ почти в 2 раза по сравнению со скоростью реакции без активатора. Одним из объяснений наблюдаемых приращений скорости разложения параоксона может быть участие образовавшихся пероксоанионов $V(OH)_3(OOH)^-$, $V(OH)_2(OOH)_2^-$ в реакции нуклеофильного замещения. Другими словами, пероксборат-анионы, вероятнее всего, обладают двойственной окислительно-нуклеофильной природой, что создает дополнительные приоритеты (помимо экономических и экологических) для использования боратного катализа при конструировании универсальных систем деконтаминации, в которых независимо осуществляется окисление аналогов иприта (отравляющие вещества типа HD), нуклеофильное разложение фосфоорганических отравляющих веществ (типа GB) или расщепление веществ типа VX (например, O-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)-этил-

метилтиолфосфонат) по окислительно-нуклеофильному механизму.

Реакционная способность пероксборат-анионов. Каталитическое действие борной кислоты на окисление МФС количественно описывается механизмом, включающим участие в реакции анионов МПБ и ДПБ. Однако в широкой области изменения pH (6—14) в катализируемом боратом окислении МФС могут участвовать также H_2O_2 и гидропероксид-анион HO_2^- :



Ранее [6] было установлено, что анион HO_2^- на порядок менее реакционноспособен, чем нейтральная молекула H_2O_2 , поэтому окисление МФС по маршруту (11) было исключено из построения кинетической модели катализируемого боратом окисления МФС. Это дает возможность, используя равновесия (8) — (10), упростить выражение для наблюдаемой константы скорости:

$$k_n = k_{H_2O_2} [H_2O_2] + k_{МПБ} [V(OH)_3(OOH)^-] + \\ + k_{ДПБ} [V(OH)_2(OOH)_2^-]. \quad (12)$$

С учетом уравнений (4) и (5) для расчета концентраций МПБ и ДПБ и уравнения (6), описывающего равновесную концентрацию H_2O_2 , выражение для k_n (уравнение (12)) можно представить в линейной форме:

$$N \equiv \frac{(k_n - k_{H_2O_2} [H_2O_2]_p)(K_a^{B(OH)_3} + [H^+])}{[H_2O_2]_p [V(OH)_3]_0} = \\ = k_{МПБ} K_{МПБ} K_a^{B(OH)_3} + \\ + k_{ДПБ} K_{МПБ} K_{ДПБ} K_a^{B(OH)_3} [H_2O_2]_p. \quad (13)$$

Обработка экспериментальных данных (табл. 1) в рамках линейной анаморфозы (13), представленной

Таблица 1

Вклады маршрутов катализируемого боратом окисления метилфенилсульфида пероксидом водорода и пероксисольватом карбамида в воде и в 30 %-ном водном изопропанол, 25 °С

H ₂ O ₂					CO(NH ₂) ₂ ·H ₂ O ₂				
pH	$k_H \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_{H_2O_2} [H_2O_2] \times 10^6, c^{-1}$	$k_{МПБ} [МПБ] \times 10^5, c^{-1}$	$k_{ДПБ} [ДПБ] \times 10^5, c^{-1}$	pH	$k_H \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_{H_2O_2} [H_2O_2] \times 10^6, c^{-1}$	$k_{МПБ} [МПБ] \times 10^5, c^{-1}$	$k_{ДПБ} [ДПБ] \times 10^5, c^{-1}$
Вода									
6,38	0,40	29,0	0,10	1,70	6,20	0,48	28,7	0,07	1,10
7,00	0,63	28,0	0,43	6,60	7,04	1,00	27,5	0,46	7,06
7,84	1,80	22,5	2,04	27,7	8,03	2,06	20,0	3,00	33,0
8,51	2,45	14,0	5,10	40,0	8,64	3,17	14,2	5,01	39,4
9,10	3,48	8,70	7,04	33,9	9,03	3,50	9,01	7,04	34,2
9,53	4,09	6,94	7,71	29,5	9,52	3,82	6,93	7,61	29,0
10,08	4,63	6,09	7,90	26,7	10,01	4,02	6,08	7,83	26,6
11,24	4,61	5,35	7,54	22,2	11,08	3,89	5,43	7,60	23,0
12,26	4,20	3,05	4,31	7,20	11,68	3,10	4,64	6,51	16,8
13,06	1,44	0,87	1,24	0,60	11,98	2,40	3,90	5,54	11,8
					13,05	1,36	0,87	1,21	0,60
ИПС/вода									
6,23	0,51	8,00	0,01	0,03	6,39	0,54	8,00	0,01	0,05
7,05	0,52	7,96	0,03	0,21	7,15	0,65	7,96	0,04	0,28
8,02	0,77	7,71	0,29	1,81	8,16	1,15	7,64	0,32	2,40
8,48	1,06	7,25	0,78	4,54	8,55	1,28	7,18	0,72	5,10
8,98	1,29	6,10	2,00	9,82	8,98	1,40	6,13	1,75	10,4
9,48	1,70	4,30	4,04	13,9	9,48	1,53	4,25	3,52	14,7
10,01	1,91	2,53	6,20	12,6	10,03	1,77	2,46	5,41	13,1
10,48	1,78	1,68	7,30	9,90	10,48	1,58	1,65	6,30	10,2
11,00	1,75	1,27	7,83	8,02	11,08	1,54	1,21	6,60	7,80
11,50	1,57	1,19	7,94	7,61	11,68	1,53	0,99	5,97	5,80
12,03	1,55	1,15	7,98	7,44	12,20	1,33	0,73	4,52	3,20

на рис. 3, позволила определить константы скорости второго порядка $k_{МПБ}$ и $k_{ДПБ}$, соответствующие катализируемому боратом окислению МФС монопероксоборатом и дипероксоборатом в водной и водно-спиртовой средах (табл. 2).

Результаты расчета вклада маршрутов (8) — (10) в общую скорость разложения МФС, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о достаточно высокой сходимости результатов для систем с пероксидом водорода и I, что и предопределяет практически неотличимые по величине константы скорости второго порядка окисления МФС анионами МПБ и ДПБ, генерированными, соответственно, из H₂O₂ и I как в воде, так и в смеси ИПС/вода (табл. 2). Реакционная способность генерированных пероксоборат-анионов значительно превосходит таковую для

H₂O₂ (МПБ в ~10 раз, а ДПБ в ~1000 раз) с сохранением тенденции снижения скорости процессов при переходе от воды к водно-спиртовой смеси [3].

Примечательно, что константа скорости второго порядка $k_{ДПБ}$ (2,05 л·моль⁻¹·с⁻¹) окисления МФС гидроперитом почти в 10 раз выше аналогичной величины для катализируемого карбонатом окисления — $k_{HCO_4^-} = 0,24$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [3]. Помимо большей реакционной способности, пероксобораты проявляют максимальную окислительную активность в интервале pH 10—11, в отличие от перокси-карбонат-аниона, активного в области pH 7—9 [3, 8]. Этот факт имеет большое практическое значение, поскольку проведение окисления HD-соединений при сдвиге значений pH в щелочную область делает

Таблица 2

Значения констант скорости окисления метилфенилсульфида монопероксоборат- ($k_{МПБ}$) и дипероксоборат-анионами ($k_{ДПБ}$) в воде и в 30 %-ном водном изопропаноле при 25 °С

H_2O_2				$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$			
$k_{МПБ} \cdot 10^2, \frac{1}{л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}}$	$k_{ДПБ} \cdot 10^2, \frac{1}{л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}}$	$k_{МПБ}/k_{H_2O_2}$	$k_{ДПБ}/k_{H_2O_2}$	$k_{МПБ} \cdot 10^2, \frac{1}{л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}}$	$k_{ДПБ} \cdot 10^2, \frac{1}{л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}}$	$k_{МПБ}/k_{H_2O_2}$	$k_{ДПБ}/k_{H_2O_2}$
Вода							
0,50 ± 0,01	198 ± 6	3,6	1238	0,50 ± 0,08	205 ± 5	3,1	1281
30 % об. ИПС							
0,48 ± 0,07	31,0 ± 2,0	12	775	0,42 ± 0,02	33,0 ± 5,0	10,3	813

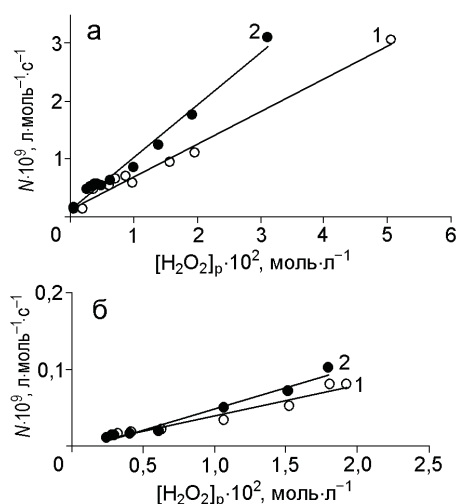


Рис. 3. Иллюстрация выполнения уравнения (13) для пероксида водорода (1) и пероксисольвата карбамида (2) в водной (а) и водно-спиртовой (б) средах.

возможным повышение скорости разложения GB и VX-соединений по нуклеофильному механизму, что является одним из основополагающих факторов при конструировании универсальных систем деконтаминации компонентов химического оружия.

Таким образом, проведенный кинетический эксперимент демонстрирует увеличение более чем в 1000 раз скорости окисления МФС пероксидом водорода в присутствии борной кислоты при значении pH среды 10—11, независимо от формы используемого пероксида — H_2O_2 или I. Эти результаты позволяют рассматривать систему I/B(OH)₃ в качестве универсальной, эффективной и экологически безопасной основы рецептур для разложения субстратов-экоотоксикантов различной химической природы.

Экспериментальная часть

Реактивы. В работе использовали борную кислоту (B(OH)₃, «х. ч.»), гидроксид калия (KOH, «ч. д. а.»), соляную кислоту (HCl), метилфенилсульфид (фирмы «Merck») без предварительной очистки. Изопропанол очищали по общепринятой методике [10]. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Пероксид водорода («ч. д. а.») в виде 33 %-ного водного раствора предварительно перегоняли в вакууме (5 мм рт. ст.). Пероксисольват карбамида получали по методике [3]. Содержание пероксида водорода в его растворах и в растворах пероксисольвата карбамида определяли перманганатометрическим титрованием [11].

Приготовление реакционных сред. Растворы реагентов готовили непосредственно перед кинетическими измерениями. Водно-спиртовые смеси состава вода : ИПС (70 : 30 % об.) получали сливанием необходимых объемов ИПС и водного раствора реагентов с точно установленными концентрациями и значением pH. Концентрацию реагентов в смеси рассчитывали на суммарный объем водно-спиртовой смеси. Кислотность растворов контролировали с использованием pH-метра «Metrohm-827» (Швейцария) с точностью до 0,05 единиц pH. Требуемое значение pH растворов устанавливали с помощью концентрированных растворов KOH или HCl.

Кинетические измерения. Кинетику реакций изучали спектрофотометрически при $\lambda = 260$ нм на приборе «Specord UV VIS» по убыли поглощения МФС во времени в концентрационных условиях $[MFC]_0 \ll [H_2O_2]_0 < [B(OH)_3]_0$. Начальная концентрация субстрата составляла $2 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹, а степень его превращения превышала 80 %. Константы скорости псевдопервого порядка ($k_n, с^{-1}$) сохраняли свое постоянство по ходу процесса.

Литература

1. Davies D. M., Deary M. E., Quill K. et al. // Chem. Eur. J. — 2005. — **11**, N 2. — P. 3552—3557.
2. Wagner G. W., Yang Y.-C. // Ind. Eng. Chem. Res. — 2002. — **41**, N 8. — P. 1925—1928.
3. Вахитова Л. Н., Лахтаренко Н. В., Скрыпка А. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2010. — **46**, № 5. — С. 308—311. — [Theor. Exp. Chem. — 2010. — **46**, N 5. — P. 317—321 (Engl. Transl.)].
4. Вольнов И. И., Антоновский В. Л. Пероксидные производные и аддукты карбонатов. — М. : Наука, 1985.
5. Вахитова Л. Н., Матвиенко К. В., Лахтаренко Н. В. и др. // Наук. праці Донец. нац. техн. ун-ту. — 2011. — **184**, № 16. — С. 71—78.
6. Лобачев В. Л., Зимцева Г. П., Матвиенко Я. В., Рудаков Е. С. // Теорет. и эксперим. химия. — 2007. — **43**, № 1. — С. 38—42. — [Theor. Exp. Chem. — 2007. — **43**, N 1. — P. 44—49 (Engl. Transl.)].
7. Лобачев В. Л., Дятленко Л. М., Зимцева Г. П. // Там же. — 2010. — **46**, № 3. — С. 177—183. — [Theor. Exp. Chem. — 2010. — **46**, N 3. — P. 182—189 (Engl. Transl.)].
8. Вахитова Л. Н., Матвиенко К. В., Таран Н. А. и др. // Журн. орг. химии. — 2011. — **47**, № 7. — С. 951—960.
9. Вахитова Л. Н., Лахтаренко Н. В., Скрыпка А. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — **47**, № 4. — С. 217—223. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 4. — P. 225—231 (Engl. Transl.)].
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.-Л. : Мир, 1976.
11. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. — М. : Высш. шк., 1968.

Поступила в редакцию 27 июля 2015 г.

В окончательном варианте 13 сентября 2015 г.

Кінетика окиснення метилфенілсульфіду пероксоборат-аніонами

Л. М. Вахитова, Н. В. Лахтаренко, А. Ф. Попов

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
Харківське шосе, 50, Київ 02160, Україна. E-mail: lu5005@mail.ru

Вивчено окиснення метилфенілсульфіду пероксоборат-аніонами ($B(OH)_3(OOH)^-$ та $B(OH)_2(OOH)^-$), які генеруються з пероксиду водню та пероксисольвату карбаміду у присутності борної кислоти, у воді та у водно-ізопропанольній суміші. Встановлено, що реакційна здатність пероксоборат-аніонів значно перевищує таку для H_2O_2 . При заміні води на водно-спиртову суміш швидкість процесів знижується.

Ключові слова: окиснення, метилфенілсульфід, пероксисольват карбаміду, пероксид водню, борна кислота, пероксоборати, кінетика, дегазуючі системи.

Kinetics of Methylphenyl Sulfide Oxidation by Peroxoborate Anions

L. N. Vakhitova, N. V. Lakhtarenko, A. F. Popov

L. M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Kharkivske Shose, 50, Kyiv 02160, Ukraine. E-mail: lu5005@mail.ru

Oxidation of methylphenyl sulfide by peroxoborate anions ($B(OH)_3(OOH)^-$ and $B(OH)_2(OOH)^-$) generated from hydrogen peroxide and carbamide peroxysolvate in water and in aqueous isopropanol was investigated. It is found that the reactivity of the peroxoborate anions significantly exceeds that of H_2O_2 . The process rate reduces when water is replaced by the water-alcohol mixture.

Key words: oxidation, methylphenyl sulfide, carbamide peroxysolvate, hydrogen peroxide, boric acid, peroxoborates, kinetics, decontaminating systems.