

УДК 547:66.08

БЕССАРАБОВ В.І.¹, ВАХІТОВА Л.М.², КУЗЬМІНА Г.І.¹,
БАУЛА О.П.¹, КУРИШКО Г.Г.¹, МАТВІЄНКО К.В.²

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ГІДРОПЕРОКСИД АНІОНУ В СИСТЕМАХ ДЕКОНТАМІНАЦІЇ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мета. Аналіз стану дослідження та оцінка реакційної здатності гідропероксид аніону в системах деконтамінації фосфорорганічних сполук, які діють за нуклеофільним механізмом.

Методика. Огляд літературних джерел, аналіз виявлених тенденцій та закономірностей.

Результати. На основі аналізу літературних джерел встановлено, що гідропероксид аніон володіє аномальною реакційною здатністю в реакціях нуклеофільного заміщення. Показано, що гідропероксид аніон може бути ефективною складовою систем деконтамінації фосфорорганічних сполук.

Наукова новизна. Описано аномальний характер реакційної здатності гідропероксид аніону в реакціях нуклеофільного заміщення. Зроблено висновок, що цей аніон є одним з найбільш активних нуклеофілів, які доступні для створення зелених систем деконтамінації.

Практична значимість. Застосування джерел гідропероксид аніону в новітніх системах деконтамінації токсичних фосфорорганічних сполук дасть змогу значно підвищити ефективність процесів знезараження та їх екологічність.

Ключові слова: реакційна здатність, деконтамінація, гідропероксид аніон, фосфорорганічні сполуки, пероксид водню, нуклеофіл.

Вступ. Проблема знищення фосфорорганічних сполук (ФОС) - активних фармацевтичних інгредієнтів, пестицидів, високотоксичних хімічних продуктів на сучасному етапі стає особливо актуальною, так як тісно пов'язана зі зростаючими вимогами до екологічної безпеки населення планети через наявність великої кількості отруйних речовин [1].

З значного різноманіття технологій розкладання і утилізації бойових отруйних речовин слід виділити три основні групи методів - хімічні, термічні і біологічні [7], які в даний час використовуються в промислових масштабах для знищення основних бойових отруйних речовин і пестицидів на основі ФОС.

В якості головних технологічних підходів при руйнуванні ФОС хімічними методами використовуються гідроліз у водних розчинах лугів, окисне хлорування сумішшю хлорного вапна і гіпохлориду кальцію, алкоголіз моноетаноламіном або бутилатом калію з наступним бітумінуванням сольових концентратів і їх складуванням [2, 3].

Спільними суттєвими недоліками наведених способів хімічної детоксикації є: періодичність застосовуваних технологій, значне корозійне навантаження на обладнання в силу агресивності дегазаційних середовищ, велика кількість забруднених стічних вод [2]. Необхідно також відзначити, що використовувані в промислових технологіях реагенти (луги, алкоголяти лужних металів, моноетаноламін) не відрізняються високою реакційною здатністю по відношенню до ефірів фосфорних і фосфонових кислот [2, 3]. Ця обставина в сукупності з нерозчинністю ФОС у водних середовищах вимагає проведення процесів при

високих температурах і значних концентраціях дегазуючого агента для скорочення часу деконтамінації.

Тому основним завданням досліджень, пов'язаних зі знищенням ФОС, є пошук нових нетрадиційних рішень для конструювання ефективних дегазаційних систем на основі м'яких реagentів і середовищ з високим ступенем екологічної надійності і економічної доцільності [2, 3].

Постановка завдання. Вивчення реакцій нуклеофільного заміщення у ненасичених електрондефіцитних центрів (ефіри карбонових, сульфонових кислот, галоїдангідриди фосфорної, фосфонові кислот та ін) відкрило цілі групи α -нуклеофілів - неорганічних іонів (HOO^- , ClO^- , N_3^- , NO_2^- , H_2NO^-), здатних швидко і незворотно розщеплювати стабільні у воді субстрати [1, 4-6]. Безсумнівним лідером в цьому ряду виступає HOO^- -іон і саме ця обставина обумовлює інтерес дослідників до вивчення реакційної здатності HOO^- -іону по відношенню до фосфорорганічних субстратів, які вдало моделюють пестициди, активні фармацевтичні інгредієнти та бойові отруйні речовини типу зарину, зоману та VX [6, 7].

Метою даної роботи є аналіз стану дослідження та оцінка реакційної здатності гідропероксид аніону в системах деконтамінації фосфорорганічних сполук, які діють за нуклеофільним механізмом.

Результати. Аналіз літературних джерел, в яких описано дослідження реакційної здатності гідропероксид аніону в системах деконтамінації фосфорорганічних сполук показав, що у випадку нуклеофільного механізму реакції автори часто застосовують поняття α -ефекту. Під цим ефектом розуміють аномально високу нуклеофільному реакційну здатність ряду сполук, яка проявляється як значне позитивне відхилення від залежності, описуваної рівнянням Бренстеда [8]:

$$\lg k = \beta \text{p}K + C. \quad (1)$$

Якщо виходити з визначення α -ефекту [9], то гідропероксид аніон відповідає всім вимогам, що пред'являються до α -нуклеофілів: наявність негативно зарядженого атома другого періоду (атом кисню) каталітично активної групи (HO^-), відсутність заступників, що здійснюють стеричні перешкоди атаці на електрофільний центр субстрату. І, нарешті, в молекулі пероксиду водню в α -положенні до реакційного центру знаходиться електронегативний атом кисню з неподіленою парою електронів, яка може дестабілізувати основний і стабілізувати перехідний стан реакції [10].

Для кількісної оцінки величини α -ефекту використовують два підходи: відношення $k_{\alpha\text{-Nu}}^2 / k_{\text{Nu}}^2$ або різниця $\lg k_{\alpha\text{-Nu}}^2 - \lg k_{\text{Nu}}^2$ констант швидкостей, що характеризують реакційну здатність α -нуклеофіла і «нормального» нуклеофіла. Зазвичай в реакціях з електрофільними субстратами точки для HOO^- іона на залежності Бренстеда (рівняння (1)), відхиляються в бік збільшення значення $\lg k_{\alpha\text{-Nu}}^2$ на 2 - 3 логарифмічні одиниці від значень $\lg k_{\text{Nu}}^2$ для «нормальних» аніонних reagentів, що містять кисень [1; 11].

Вивчення реакцій нуклеофільного заміщення у ненасичених електрондефіцитних центрів (ефіри карбонових, сульфонових кислот, галоїдангідриди фосфорної, фосфонові кислот та ін.) відкрило цілі групи α -нуклеофілів - неорганічних іонів (HOO^- , ClO^- , N_3^- , NO_2^- , H_2NO^-) здатних швидко і незворотно розщеплювати стабільні у воді субстрати [1, 4, 5, 6]. Безсумнівним лідером в цьому ряду виступає HOO^- - іон і саме ця обставина обумовлює

інтерес дослідників до вивчення реакційної здатності HOO^- - іона по відношенню до фосфорорганічних субстратів, вдало моделює пестициди, активні фармацевтичні інгредієнти та бойові отруйні речовини типу зарину, зоману і VX [6, 7].

Наочною демонстрацією супернуклеофільних властивостей HOO^- - іона є дані роботи, де показано, що реакційна здатність HOO^- - іона по відношенню до 4-нітрофенілових ефірів діетілфосфорної і діетілфосфонові кислот перевершує таку для BrO^- и HO^- , ClO^- , F^- - іонів в ~ 50 , ~ 100 і ~ 800 разів відповідно [5].

Результати, які свідчать про аномально високу нуклеофільну активність HOO^- - аніону, було отримано в роботах [12], присвячених моделюванню систем для дегазації зарину і його аналогів. Відношення констант швидкості другого порядку $k_{\text{HOO}^-}^2 / k_{\text{HO}^-}^2$, яке використовується для характеристики α -ефекту HOO^- - аніону [1, 10], показує, що в залежності від структури субстрату швидкість реакції пергідроліза в 50 - 200 разів вище швидкості реакції гідролізу, незважаючи на те, що основність HO^- - аніону практично на 4 порядки перевищує аналогічну величину для іона HOO^- .

Наявність α -ефекту ряду органічних і неорганічних іонів, в тому числі і HOO^- - аніону, при відсутності явної кореляції між швидкістю реакції та основністю нуклеофілів продемонстровано у великій кількості робіт при вивченні їх реакційної здатності по відношенню до електрофільних атомів фосфору, вуглецю і сірки [4, 5, 10, 12-14].

Детальне дослідження нуклеофільних реакцій за участю гідропероксид-іона і 4-нітро- і 4-метилбензоатів продемонструвало важливу роль природи групи, що відщеплюється. При досить хороших таких групах α -ефект проявляється в значній мірі, при зниженні електронегативності групи він різко зменшується і в разі розкладання 2-фторетілових і метилових ефірів має мінімальну величину [10].

Величини α -ефекту ефірів фосфорних і фосфонових кислот менш чутливі до структури субстрату в порівнянні з ефірами карбонових кислот: відмінності в значеннях складають всього один порядок.

На величину α -ефекту може впливати цілий ряд факторів, в тому числі, природа розчинника [15], чутливість реакційної здатності стандартної серії («нормальні» аніонні нуклеофіли) до основності нуклеофіла (β_{Nu}) [4, 15, 16, 17], основність α -нуклеофіла [1, 4], тип гібридизації електрофільного центру [15].

У ряді робіт було встановлено, що мінімальний α -ефект характерний для реакцій у sp^3 -гібридизованого атома вуглецю [15, 18], тоді як в реакціях у sp^2 -гібридизованого атома вуглецю зазвичай збільшення швидкості реакції за участю α -нуклеофілів досягає ~ 50 - 100 разів [15]. Найбільша величина α -ефекту спостерігається для реакцій з sp -гібридизованими атомами вуглецю. Порівняльна оцінка чутливості дігонального, тригонального і тетраедричного вуглецю до дії α -ефекту підтверджує значне падіння його величини в ряду гібридизації атома вуглецю $\text{sp} \gg \text{sp}^2 > \text{sp}^3$: величини α -ефекту складають 13, 77 і 1180 для бензильного, карбонільного і нитрильного вуглецю [19].

На підставі детального аналізу кінетичної поведінки широкого класу нуклеофільних агентів було встановлено і проаналізовано можливі причини α -ефекту [10], головні з яких:

- дестабілізація основного стану нуклеофіла, обумовлена електростатичним відштовхуванням між електронами суміжних електронегативний атомів [20];
- стабілізація перехідного стану внаслідок перекривання орбіталей неподілених пар електронів [10] і продуктів реакції [21];

- зменшення сольватації α -нуклеофілів в порівнянні з реагентами, які не виявляють α -ефекту [22];
- здатність до поляризації перехідного стану [22];
- утворення водневого зв'язку в перехідному стані для атаки на складні ефіри [23];
- внутрішньомолекулярний загальноосновний каталіз [24].

Висновки. Таким чином, дані щодо аномальної реакційної здатності HOO^- -аніону дають всі підстави вважати його одним з найактивніших нуклеофілів і підтверджують правильність вибору гідропероксид-аніону в якості ефективної складової дегазаційних систем, що діють по нуклеофільного механізму.

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

Список використаної літератури

1. Нуклеофильная реакционная способность HO^- , HO_2^- -анионов в водно-спиртовых смесях и HCO_4^- -аниона в воде [Текст] / В. А. Савелова, А. Ф. Попов, Л. Н. Вахитова [и др.] // Журн. орган. химии. – 2005. – Т. 41, вып. 12. – С. 1810–1818.
2. Методы уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ [Текст] / 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.
3. Бекер С. Безопасное уничтожение высокотоксичных веществ [Текст] / С. Бекер, Р. Дерре, Е. Штельт // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 1993. – Т. 37, № 3. – С. 29–33.
4. Неорганические анионные кислородосодержащие α -нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксиламин – «лидер» в ряду α -нуклеофилов [Текст] / Ю. С. Симаненко, А. Ф. Попов, Т. М. Прокопьева [и др.] // Журн. орган. химии. – 2002. – Т. 38, вып. 9. – С. 1341–1353.
5. The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids [Text] / Eds. Z. Rappoport, J. F. Liebmann. – John Wiley & Sons Ltd., England, 2009. – 1048 p.
6. Нуклеофильная реакционная способность пероксигидрокарбонат- и пероксокарбонат-ионов по отношению к 4-нитрофенилдиэтилфосфонату [Текст] / В. А. Савелова, Ю. С. Садовский, Т. Н. Соломойченко [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 98–104.
7. Kinetics of the reactions of β -Methoxy- α -nitrostilbene with methoxyamine and N-methylmethoxyamine. Direct observation of the intermediate in nucleophilic vinylic substitution [Text] / C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, I. Eventova [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117, № 6. – P. 1703–711.
8. Blasko A. Oxidative hydrolysis of phosphorus (V) esters of thiols by peroxymonosulfate ion. Reactions of peroxymonosulfate ion with phosphorus (V) esters of thiols [Text] / A. Blasko, C. A. Bunton, A. Kumar // J. Phys. Org. Chem. – 1997. – Vol. 10. – P. 427–434.
9. Borate-catalyzed reactions of hydrogen peroxide: kinetics and mechanism of the oxidation of organic sulfides by peroxoborates [Text] / D. M. Davies, M. E. Deary, K. Quill [et al.] // Chem. Eur. J. – 2005. – Vol. 11. – P. 3552–3558.
10. Bennett D. A. Mechanism of sulfide oxidations by peroxymonocarbonate [Text] / D. A. Bennett, H. Yao, D. E. Richardson // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40, № 13. – P. 2996–3001.

11. Molybdate/peroxide oxidation of mustard in microemulsions [Text] / G. W. Wagner, L. R. Procell, Y.-C. Yang [et al.] // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17, № 16. – P. 4809–4811.
12. Hydroxylamine anion as a strong acceptor of acyl groups / Y. S. Simanenko, A. F. Popov, T. M. Prokop'eva [et al.] // *Mendeleev Commun* – 1994. – № 6. – P. 210–212.
13. Patent No: US006245957B1 United States. Universal decontaminating solution for chemical warfare agents [Text] / Wagner G. W. (US), Yang Y.-C. (GB). – Data of Patent: Jun. 12, 2001.
14. Patent No: US006723891B1 United States. Molybdate/peroxide microemulsions useful for decontamination of chemical warfare agents [Text] / Wagner G. W. (US), Procell L. R. (US), Yang Y.-C. (US), Bunton C. A. (US). – Data of Patent: Apr. 20, 2004.
15. Лобачев В.Л. Кинетика окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и пероксимоникарбонатом в присутствии ПАВ [Текст] / В. Л. Лобачев, Т. М. Прокопьева, В. А. Савелова // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 368–372.
16. Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: oxidation of sulfides by peroxydicarbonate [Text] / D. E. Richardson, H. Yao, K. M. Frank [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, № 8. – P. 1729–1739.
17. Мицеллярные эффекты ПАВ в реакциях расщепления 4-нитрофенилдиэтилфосфоната гидропероксид-анионом [Текст] / Т. Н. Соломоенко, Ю. С. Садовский, Т. М. Прокопьева [и др.] // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2006. – 42, № 6. – С. 357 – 363.
18. Yang Y.-C. Chemical reactions for neutralizing chemical warfare agents [Text] / Y.-C. Yang // *Chem. Ind.* – 1995. – Vol. 9. – P. 334–337.
19. Absence of an α -effect in the gas-phase nucleophilic reactions of hydroperoxide ion [Text] / C. H. DePuy, E. W. Della, J. Filley [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105, № 8. – P. 2481–2482.
20. Pearson R. G. Nucleophilic reactivity constants toward methyl iodide and trans-dichlorodi(pyridine)platinum(II) [Text] / R. G. Pearson, H. R. Sobel, J. Songstad // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. 90, № 2. – P. 319–326.
21. Ren Y. The alpha-effect in gas-phase SN2 reactions: existence and the origin of the effect [Text] / Y. Ren, H. Yamataka // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72, № 15. – P. 5660–5667.
22. Buncl E. The α -effect and its modulation by solvent [Text] / E. Buncl, I.-H. Um // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 60, № 36. – P. 7801–7825.
23. Bruice T. C. α -Effects. III. Reaction of malachite green with primary amines, methoxylamine, and hydrazines [Text] / T. C. Bruice, J. E. Dixon // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol. 93, № 13. – P. 3248–3254.
24. Goodman M. Mechanistic aspects of oxazolinone reactions with α -nucleophiles [Text] / M. Goodman, C. B. Glaser // *J. Org. Chem.* – 1970. – Vol. 35, № 6. – P. 1954–1962.

References

1. Savelova, V.A., Popov, A. F., Vahitova, L. N., Solomoychenko, T.N., Sadovskiy, Yu. S., Prokop'yeva, T.M., et al. (2005). Nukleofil'naja reakcionnaja sposobnost' HO⁻, HO₂⁻-anionov v vodno-spirtovyh smesjah i HSO₄⁻-aniona v vode [Nucleophile reactivity ability HO⁻, HO₂⁻ anions in water-methanol and HSO₄⁻-anion in water]. *Zhurn. organ. Himii*, 41 (12), 1810–1818 (in Russian).

2. Zhdanov, V.A., Koshelev, V.M., Novikov, V.K., Shuvalov, A.A. (1993). Metody unichtozheniya fosfororganicheskikh otravljajushchih veshchestv [Methods of elimination of phosphorus organic poison substances]. *Zhurn. Ros. him. ob-va im. D. I. Mendeleeva*, 37, (3), 22–25 (in Russian).
3. Beker S., Derre, R., Shtel't E. (1993). Bezopasnoe unichtozhenie vysokotoksichnykh veshchestv [Safe elimination of high-toxic substances]. *Zhurn. Ros. him. ob-va im. D. I. Mendeleeva*, 37, (3), 29–33 (in Russian).
4. Simanenko, Ju.S., Popov, A.F., Prokop'eva, T.M., Karpichev, E. A., Savelova, V. A., Suprun, I. P. et al. (2002). Neorganicheskie anionnye kislorodosoderzhashhie α -nukleofily – jeffektivnye akceptory acil'noj gruppy. Gidroksilamin – «lider» v rjadu α -nukleofilov [Inorganic Anionic Oxygen-Containing α -Nucleophiles - Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the α -Nucleophile Series]. *Zhurn. organ. Himii*, 38, (9), 1341–1353 (in Russian).
5. Z. Rappoport, Z., Liebmann, J. F. (Eds.). (2009). *The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids*. England: John Wiley & Sons Ltd (in English).
6. Savelova, V. A., Sadovskij, Ju. S., Solomojchenko, T. N., Prokop'eva, T. M., Kosmynin, V. V., Piskunova, Zh. P. et al. Nukleofil'naja reakcionnaja sposobnost' peroksigidrokarbonat- i peroksokarbonat-ionov po otnosheniju k 4-nitrofenildijetilfosfonatu [Nucleophilic activity of peroxyhydrocarbonate and peroxocarbonate ions relative to 4-nitrophenyl diethyl phosphonate]. *Teoret. i jeksperim. Himija*, 44, (2), 98–104 (in Russian).
7. Bernasconi, C. F., Leyes, A. E., Eventova I., Rappoport Z. (1995). Kinetics of the reactions of β -Methoxy- α -nitrostilbene with methoxyamine and N-methylmethoxyamine. Direct observation of the intermediate in nucleophilic vinylic substitution. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (6), 1703–1711 (in English).
8. Blasko A., Bunton, C. A., Kumar, A. (1997). Oxidative hydrolysis of phosphorus (V) esters of thiols by peroxymonosulfate ion. Reactions of peroxymonosulfate ion with phosphorus (V) esters of thiols. *J. Phys. Org. Chem.*, 10, 427–434 (in English).
9. Davies, D. M., Deary, M. E., Quill, K., Smith, R.A. (2005). Borate-catalyzed reactions of hydrogen peroxide: kinetics and mechanism of the oxidation of organic sulfides by peroxoborates. *Chem. Eur. J.*, 11, 3552–3558 (in English).
10. Bennett D. A., Yao, H., Richardson, D. E. (2001) Mechanism of sulfide oxidations by peroxymonocarbonate. *Inorg. Chem.* 40, (13), 2996–3001 (in English).
11. Wagner, G.W.; Procell, L.R.; Yang, Y.C., Bunton, C.A. (2001). Molybdate/peroxide oxidation of mustard in microemulsions. *Langmuir*, 17, (16), 4809–4811 (in English).
12. Simanenko, Yu. S., Popov, A. F., Prokop'eva, T. M., Savelova, V.A., Belousova, I.A., Zubareva, T.M. (1994). Hydroxylamine anion as a strong acceptor of acyl groups. *Mendeleev Commun*, 4, (6), 210–212 (in English).
13. Patent No: US006245957B1 United States. Universal decontaminating solution for chemical warfare agents [Text] / Wagner G. W. (US), Yang Y.-C. (GB). – Data of Patent: Jun. 12, 2001 (in English).
14. Patent No: US006723891B1 United States. Molybdate/peroxide microemulsions useful for decontamination of chemical warfare agents [Text] / Wagner G. W. (US), Procell L. R. (US), Yang Y.-C. (US), Bunton C. A. (US). – Data of Patent: Apr. 20, 2004 (in English).

15. Lobachev, V.L., Prokop'eva, T. M., Savelova, V. A. (2004). Kinetika okislenija dijetilsul'fida peroksidom vodoroda i peroksimonokarbonatom v prisutstvii PAV [Kinetics of oxidation of diethylsulfide by hydrogen peroxide and peroxymonocarbonate in the presence of surfactants]. *Teoret. i jeksperim. Himija*, 40, (6), 368–372 (in Russian).
16. Richardson, D. E., Yao, H., Frank, K.M., Bennett, D. A. (2000). Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: oxidation of sulfides by peroxymonocarbonate. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (8) 1729–1739 (in English).
17. Solomojchenko, T. N., Sadovskij, Ju. S., Prokop'eva, T. M., Karpichev, E. A., Kapitanov, I. V., Piskunova, Zh. P. et al.(2006). Micelljarnye jeffekty PAV v reakcijah rasshheplenija 4-nitrofenildijetilfosfonata gidroperoksid-anionom [Micellar effects of surfactants in spallation of 4- nitrophenyldiethylphosphonate by hydroperoxide anion]. *Teoret. i jeksperim. Himija*, 42, (6), 357 – 363 (in Russian).
18. Yang Y. C. (1995). Chemical reactions for neutralizing chemical warfare agents. *Chem. Ind.* 9, 334–337 (in English).
19. DePuy, C. H., Della, E.W., Filley, J., Grabowski, J J., Bierbaum, V. M. (1983). Absence of an α -effect in the gas-phase nucleophilic reactions of hydroperoxide ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (8), 2481–2482 (in English).
20. Pearson R. G., Sobel, H. R., Songstad, J. (1968). Nucleophilic reactivity constants toward methyl iodide and trans-dichlorodi(pyridine)platinum(II). *J. Am. Chem. Soc.*, 90, (2), 319–326 (in English).
21. Ren, Y., Yamataka, H. (2007). The alpha-effect in gas-phase SN2 reactions: existence and the origin of the effect. *J. Org. Chem.*, 72, (15), (in English).
22. Buncel, E., Um, I.-H. (2004). The α -effect and its modulation by solvent. *Tetrahedron Lett.*, 60, (36), 7801–7825 (in English).
23. Bruice, T. C., Dixon, J. E. (1971). α -Effects. III. Reaction of malachite green with primary amines, methoxylamine, and hydrazines. *J. Am. Chem. Soc.*, 93, (13), 3248–3254 (in English).
24. Goodman, M. C., Glaser, B. (1970). Mechanistic aspects of oxazolinone reactions with α -nucleophiles. *J. Org. Chem.*, 35, (6), 1954–1962 (in English).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРОПЕРОКСИД АНИОНА В СИСТЕМАХ ДЕКОНТАМИНАЦИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

БЕССАРАБОВ В.И.¹, ВАХИТОВА Л.Н.², КУЗЬМИНА Г.И.¹, БАУЛА О.П.¹, КУРЫШКО Г.Г.¹, МАТВИЕНКО К.В.²

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна

²Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

Цель. Анализ состояния исследования и оценка реакционной способности гидропероксид аниона в системах деконтаминации фосфорорганических соединений, которые действуют по нуклеофильному механизму.

Методика. Обзор литературных источников, анализ выявленных тенденций и закономерностей.

Результаты. На основе анализа литературных источников установлено, что гидропероксид анион обладает аномальной реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения. Показано, что гидропероксид анион может быть эффективной составляющей систем деконтаминации фосфорорганических соединений.

Научная новизна. Описан аномальный характер реакционной способности гидропероксид аниона в реакциях нуклеофильного замещения. Сделан вывод, что этот анион является одним из наиболее активных нуклеофилов, которые доступны для создания зеленых систем деконтаминации.

Практическая значимость. Применение источников гидропероксид аниона в новейших системах деконтаминации токсичных фосфорорганических соединений позволит значительно повысить эффективность процессов обеззараживания и их экологичность.

Ключевые слова: реакционная способность, деконтаминация, гидропероксид анион, фосфорорганические соединения, перекись водорода, нуклеофил.

REACTIVITY OF HYDROPEROXIDE ANION IN THE SYSTEMS FOR DECONTAMINATION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

BESSARABOV V.I.¹, VAKHITOVA L.M.², KUZMINA G.I.¹, BAULA O.P.¹, KURISHKO G.G.¹, MATVIENKO K.V.²

¹Kyiv National University of Technologies and Design

²L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of NAS of Ukraine

Purpose. An analysis of the state of research and evaluation of the reactivity of the hydroperoxide anion in decontamination systems, organophosphorus compounds, that operate by nucleophilic mechanism.

Methodology. Review of literary sources, analysis of the identified trends and patterns.

Findings. Based on analysis of literary sources revealed that hydroperoxide anion has abnormal reactivity in nucleophilic substitution reactions. It is shown that hydroperoxide anion may be an effective component decontamination systems of organophosphorus compounds.

Originality. Described anomalous reactivity of the hydroperoxide anion in nucleophilic substitution reactions. It is concluded that the anion is one of the most active nucleophiles which are available for green decontamination systems.

Practical value. The use of sources of hydroperoxide anion to the newest systems of decontamination of toxic organophosphorus compounds will significantly increase the effectiveness of disinfection processes and their environmental friendliness.

Key words: reactivity, decontamination, hydroperoxide anion, organophosphorus compounds, hydrogen peroxide, a nucleophile.