

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 547.435.43 + 544.971.62

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГИДРОЛИЗА *O*-ИЗОБУТИЛ-*S*-2-(*N,N*-ДИЭТИЛАМИНО)ЭТИЛТИОЛОВОГО ЭФИРА МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М.В. Корольков, начальник научно-исследовательского отделения,
В.А. Беликов, ведущий научный сотрудник, Е.Н. Глухан, начальник отдела,
А.В. Кшняйкина, научный сотрудник

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии»
e-mail: korolkov@gosniokht.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование процесса гидролиза *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты. Определен тепловой эффект процесса при эквимольном соотношении реагентов, составляющий от 68.0 до 72.3 кДж/моль в зависимости от содержания примесей в исходном продукте. Установлено, что максимум интенсивности тепловыделения наблюдается в области температур 70–80°C при степени разложения вещества ~57.2%. Результаты выполненных исследований были положены в основу технологии уничтожения Ви-Икс в корпусах боеприпасов, реализованной на объектах по уничтожению химического оружия в Российской Федерации.

The hydrolysis of methylphosphonic acid *O*-isobutyl-*S*-2-(*N,N*-diethylamino)ethylthionic ester was studied by differential scanning calorimetry. It was found that at the equimolecular ratio of the reactants the heat effect of the process changes from 68.0 to 72.3 kJ/mol depending on impurities concentration in the initial product. It was shown that maximum heat flow is observed at 70–80°C, and the degree of decomposition of the initial substance ~57.2%. The results of the investigations were used for the development of technology for chemical weapons destruction plants in Russian Federation.

Ключевые слова: *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)-этилтиоловый эфир метилфосфоновой кислоты, каталитический гидролиз, тепловой эффект, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Key words: *O*-isobutyl-*S*-2-(*N,N*-diethylamino)ethylthionic ester of methylphosphonic acid, catalytic hydrolysis, heat effect, differential scanning calorimetry.

Введение

Среди способов уничтожения химического оружия технология гидролитического разложения Ви-Икс (*O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты) занимает особое место. Уникальность технологии состоит в том, что ее реализация не требует извлечения данного ОВ (отравляющее вещество) из корпуса боеприпаса, то есть отсутствует самая опасная стадия – стадия снаряжения химического боеприпаса и передачи ОВ по технологическим линиям.

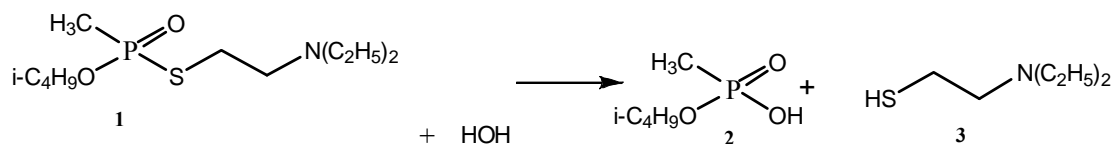
Суть технологии гидролитического разложения заключается в том, что нейтрализующий реагент подается непосредственно в корпус боеприпаса, который становится реактором. Одним из важнейших ограничений реактора-боеприпаса является свободный объем, в который нужно поместить реагент. Для обеспечения безопасных условий хранения количество добавляемого агента не должно превышать 7% от всего объема боеприпаса. В качестве других требований к процессу предъявляются следующие:

- высокая степень разложения ОВ;
- отсутствие в качестве продуктов реакции высокотоксичных веществ и газов;
- подвижность реакционной массы;
- проведение процесса в нормальных условиях.

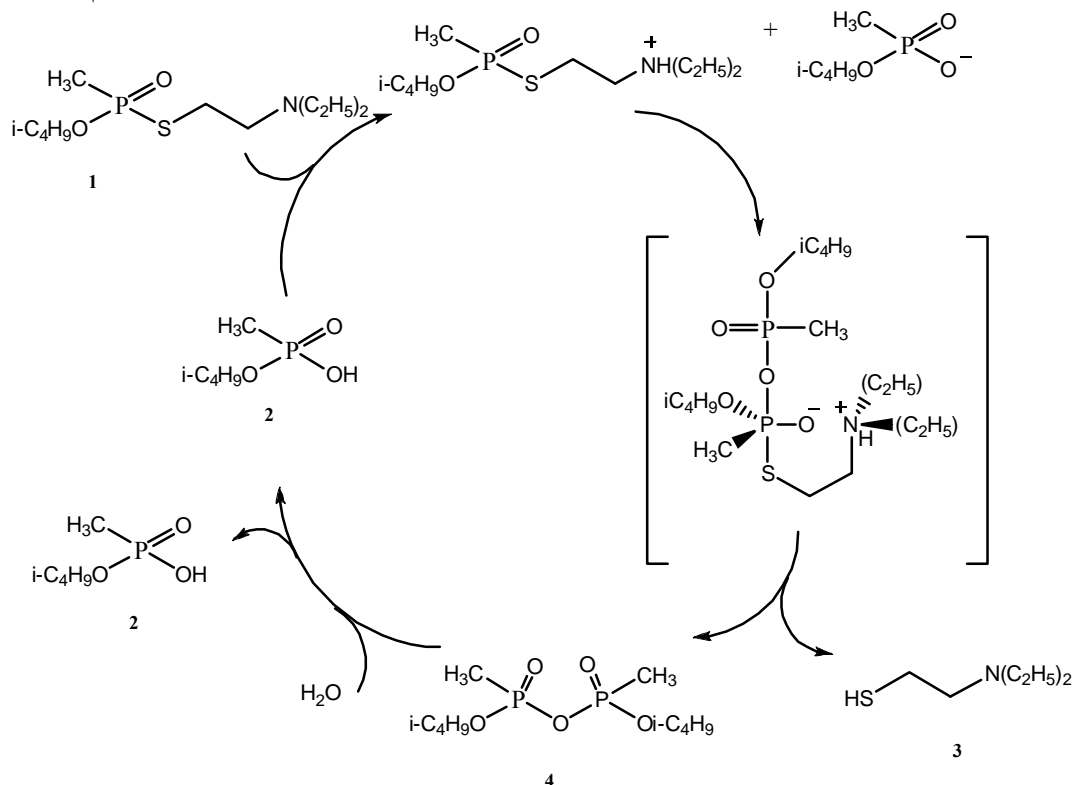
Проведенные в Федеральном государственном унитарном предприятии «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ») исследования показали, что всем этим требованиям отвечает процесс гидролитического разложения Ви-Икс водой [1–4].

В этом процессе вода является инициатором механизма каталитического гидролиза. В системе протекают следующие химические превращения:

- реакция гидролиза *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты (1), приводящая к образованию *O,O'*-изобутилового эфира метилфосфоновой кислоты (2) и *N,N*-диэтиламиномеркаптана (3):



– ряд химических превращений, начинающихся с взаимодействия Ви-Икс с кислым эфиром **2** и протекающих в соответствии со схемой:



Особенностью рассматриваемого процесса является то, что он проводится при температуре окружающей среды и соотношениях исходных реагентов, близких в эквимольным. Установлено, что на скорость процесса влияют продукты разложения Ви-Икс, в первую очередь, кислый эфир **2** и аминамеркаптан **3**: первый служит катализатором процесса, второй – его ингибитором.

Для организации промышленного производства по уничтожению химического оружия было необходимо провести изучение физико-химических основ этого процесса, в том числе, его термодинамических особенностей.

Анализ литературных данных показал, что процесс гидролитического разложения Ви-Икс никогда ранее не был предметом термодинамического исследования. Это можно объяснить тем, что скорость гидролиза Ви-Икс в разбавленных водных растворах составляет более 100 суток [4, 5], поэтому долгое время считалось, что эта реакция не может представлять практический интерес для уничтожения данного ОВ.

Механизм реакции каталитического гидролиза был предметом изучения некоторых работ [2–5], однако количественные данные, пригодные для создания промышленных производств, отсутствовали.

Поэтому задачами настоящего исследования были:

– определение тепловых эффектов реакции взаимодействия Ви-Икс с водой при эквимольном соотношении реагентов;

– изучение влияния продуктов разложения Ви-Икс **2** и **3** на этот процесс.

Экспериментальная часть

Термохимические измерения проводили методом ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) с использованием высокочувствительного микрокалориметра *micro DSC III* фирмы Setaram.

Учитывая чрезвычайно низкую скорость гидролиза Ви-Икс при температуре окружающей среды, калориметрические измерения проводились в режиме линейного нагревания реакционной смеси.

Для автокаталитических процессов, к которым можно отнести гидролитическое разложение Ви-Икс, такой вариант проведения экспериментов является предпочтительным, поскольку он позволяет, во-первых, повысить точность измерений за счет отделения по шкале времени теплового эффекта основной реакции от побочных эффектов, появляющихся при смешивании реагентов в начале процесса; во-вторых, влиять на скорость процесса и добиваться полноты его завершения в рамках отведенного для измерений времени (не более 6 ч).

Процесс проводили в герметичных калориметрических ячейках «batch mixing» – микро-реакторах объемом 1 см³, выполненных из инертного материала (специальной стали), в режиме линейного нагревания при скорости сканирования 0.25 град./мин для диапазона температур 20–95°C.

В качестве реагентов использовали образцы Ви-Икс различного состава, дистиллированную воду и кислый эфир **2**.

Воду в количестве 8–15 мг помещали в нижнюю часть микрореактора, равномерно распределяя реагент по всей поверхности дна ячейки. Туда же вводили образец Ви-Икс в количестве 120–200 мг с таким расчетом, чтобы обеспечить близкое к эквимолярному соотношение Ви-Икс : H_2O .

Содержание основного вещества в образцах составляло 92.1–96.0% мас., содержание продуктов разложения Ви-Икс было следующим: кислый эфир **2** – 0–5.5%, аминамеркаптан **3** – 0–0.5%, диизобутиловый эфир пирометилфосфоновой кислоты (**4**) – 2–4.5%.

Перемешивание смеси проводили однократно в начале процесса при температуре 25°C. После завершения процесса, о чем можно было судить по возвращению калориметрической кривой на базовую линию (с учетом изменения теплоемкости изучаемой системы), определяли состав образующейся реакционной массы.

Количество взятого на исследование вещества определяли весовым методом с погрешностью 0.01 мг; погрешность измерения теплового эффекта не превышала 0.001 Дж; отклонение от заданного режима сканирования не превышало 0.001 град./мин.

Помимо сканирующей микрокалориметрии, в исследовании были задействованы методы ЯМР (ядерный магнитный резонанс) и ГХ (газовая хроматография). Методом ЯМР определяли составы взятых на исследование образцов, методом ГХ – составы образцов вещества и продуктов гидролиза. Для этих целей в работе использовали ЯМР-спектрометр Avance-400

фирмы Bruker с рабочей частотой для ^{31}P , равной 162 МГц, и газовый хроматограф HP-6890 фирмы Hewlett Packard с масс-селективным детектором HP-5973. Относительная погрешность результатов измерения обоими методами не превышала 25%.

Для исследования влияния кислого эфира на процесс его содержание в реакционной смеси искусственно увеличивали до 11%, для чего необходимое количество кислого эфира **2** вводили в зону реакции из дозатора, расположенного в верхней части калориметрической ячейки. Для изучения влияния других примесей использовали образцы с пониженным содержанием Ви-Икс.

Результаты и их обсуждение

В ходе термохимического исследования было установлено, что процесс детоксикации Ви-Икс водой в выбранных условиях проведения измерений имеет степень конверсии не менее 99.9% и является экзотермическим.

Результаты аналитических исследований показали, что остаточное содержание Ви-Икс в образцах не превышало 0.02%, а основные продукты реакции составляли: кислый эфир **2** – 42–54 %, аминамеркаптан **3** – 34–43%.

Типичная кривая тепловыделения при гидролизе Ви-Икс для образцов вещества с низким содержанием кислого эфира **2** представлена на рис. 1. Расположенные в диапазоне температур 55–80°C, эти кривые характеризуются асимметричностью, что объясняется ускорением процесса за счет постоянного повышения температуры, наличием четко выраженного максимума пика тепловыделения эффекта и слабым (близким к фоновому излучению) тепловым потоком на завершающем этапе процесса.

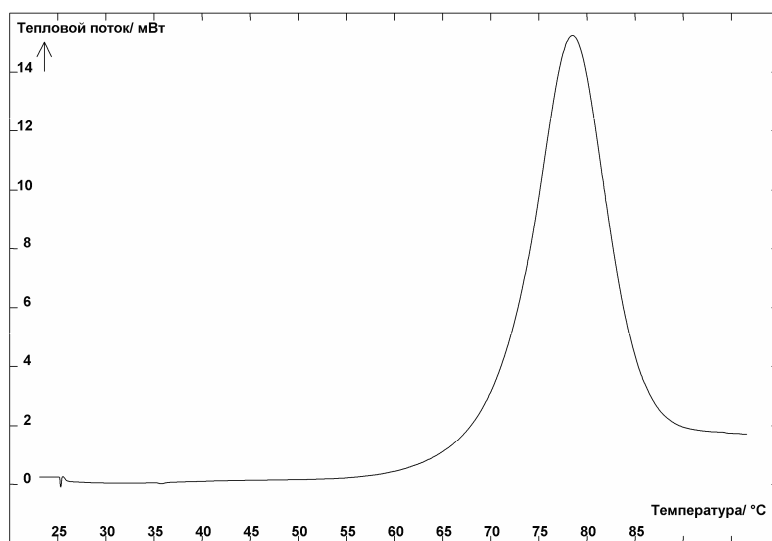


Рис. 1. Экспериментальная кривая тепловыделения при гидролизе Ви-Икс водой: содержание в реакционной смеси кислого эфира **2** менее 0.05%; масса Ви-Икс 116.6 мг, масса воды 9.7 мг. Максимальная температура достигает 351.5 К (78.5°C). Скорость нагрева 0.25 град./мин. Количество выделенного тепла – 271.1 Дж/г.

На рис. 2 представлена типичная кривая тепловыделения при гидролизе Ви-Икс для образцов с высоким содержанием кислого эфира **2**.

Расположенные в диапазоне температур 40–80°C кривые характеризуются меньшей интенсивностью тепловыделения, более высокой асимметричностью, что, с одной стороны, можно объяснить более ранним стартом реакции протони-

рования вещества **1** за счет присутствия в исходной смеси кислого эфира **2**, а с другой стороны – более длительным протеканием реакций за счет влияния ингибитора аминокaptaна **3**.

Результаты измерения основных термодимических характеристик процесса приведены в таблице.

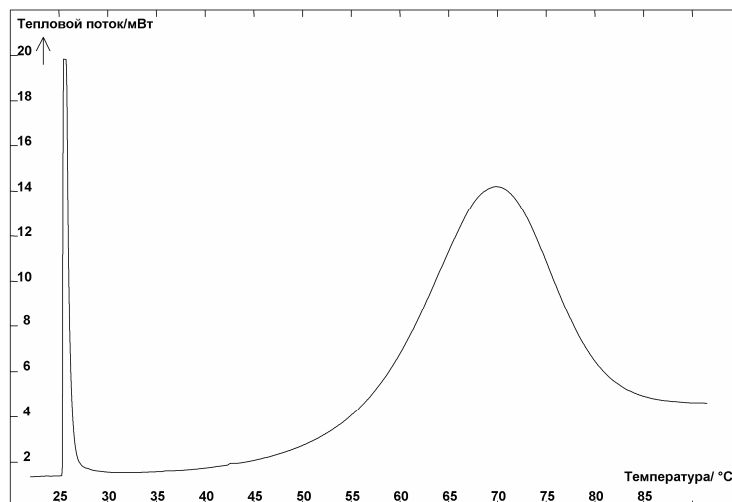


Рис. 2. Экспериментальная кривая тепловыделения при гидролизе Ви-Икс водой: содержание в реакционной смеси кислого эфира **2** 11.1%; масса Ви-Икс 177.6 мг; масса воды 12.6 мг. Максимальная температура достигает 343.0 К (70°C). Скорость нагрева 0.25 град./мин. Количество выделенного тепла – 251.1 Дж/г.

Термодимические характеристики процесса каталитического гидролиза Ви-Икс

№ п/п	Мольные соотношения реагентов (по отношению к Ви-Икс, 1.00)		Термодимические характеристики процесса		
	H ₂ O	кислый эфир 2	T _{макс} , °C	Q _г , Дж/г Ви-Икс	ΔH _г , кДж/моль
1	1.04	0.00	79.0	265.1	– 70.9
2	1.18	0.00	80.0	278.2	– 74.4
3	1.04	0.00	77.8	264.3	– 70.7
4	1.24	0.00	78.4	271.1	– 72.5
5	0.96	0.00	75.8	251.1	– 67.1
6	1.15	0.05	70.5	251.8	– 67.3
7	1.13	0.06	77.5	250.2	– 66.9
8	1.11	0.11	72.6	248.4	– 66.4
9	1.05	0.25	69.9	251.1	– 67.1
10	1.18	0.44	67.8	256.7	– 68.6

Одной из таких характеристик является температура, соответствующая максимуму пика тепловыделения (T_{макс}). Из таблицы видно, что при содержании в исходной смеси кислого эфира **2** менее 0.05 %, а других примесей не более 4% наибольшая интенсивность тепловыделения при скорости линейного нагревания 0.25 град./мин приходится на область температур 70–80°C. Полученные в этих условиях средние значения T_{макс} процессов гидролитического разложения Ви-Икс водой составили соответственно 78.8±0.9°C.

Увеличение содержания примесей в образцах Ви-Икс, а также добавление в реакционные смеси кислого эфира **2** приводит к уширению

пика теплового эффекта (главным образом в его левой части) с одновременным снижением его интенсивности и смещением в область более низких температур. В условиях экспериментов № 8–10 снижение температуры максимума пика тепловыделения достигало 10–12 градусов, что свидетельствует о существенном влиянии примесей на скорость процесса.

В ходе исследований было установлено, что энтальпии гидролитического разложения для образцов реакционных смесей с содержанием кислого эфира **2** менее 0.05% и других примесей не более 4% составляют ΔH_г = –72±2 кДж/моль.

Для образцов Ви-Икс, содержащих 0.2% и выше кислого эфира **2**, при наличии в них не

менее 7% других примесей, наблюдалось не зависящее от количества дополнительно добавляемого в реакционную смесь кислого эфира **2** снижение величины теплового эффекта на 4–5 кДж/моль. Характерно, что этот показатель оставался неизменным даже при большом содержании в реакционной смеси кислого эфира **2** (16%) и других примесей (19.4%). Это означает, что для образцов технического Ви-Икс независимо от их состава тепловой эффект гидролитического разложения Ви-Икс является величиной постоянной. Полученная методом ДСК средняя величина энтальпии гидролитического разложения технического Ви-Икс составляет $\Delta H_r = -68 \pm 1$ кДж/моль.

Еще одним показателем, характеризующим динамику развития процессов детоксикации Ви-Икс водой, является степень гидролитического разложения при максимальной интенсивности тепловыделения (X_{\max}), которая соответствует максимальной скорости реакции. Этот показатель можно рассчитать по формуле:

$$X_{\max} = \frac{Q_{\max}}{Q_r},$$

где Q_{\max} – количество измеренного прибором тепла в момент времени, соответствующий максимальной интенсивности тепловыделения, т. е. в момент времени, соответствующий температуре T_{\max} ; Q_r – тепловой эффект реакции.

Результаты расчетов показали, что при выбранной скорости линейного нагрева степень гидролитического разложения Ви-Икс в точке, соответствующей максимуму пика на калори-

метрической кривой, не зависит ни от значения T_{\max} , ни от состава исходной смеси и составляет в среднем 57.2%.

Выводы

Каталитический гидролиз *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты водой является экзотермическим процессом. При содержании в исходной смеси не более 0.05% кислого эфира **2** и других примесей не более 4% тепловой эффект процесса составляет ~72.3 кДж/моль. При большем содержании примесей тепловой эффект снижается и составляет ~68.0 кДж/моль.

Установлено, что максимум интенсивности тепловыделения наблюдается в области температур 70–80°C при степени разложения Ви-Икс ~57.2%.

Для образцов вещества с малым количеством примесей максимальная температура разогрева составляет 79°C; при содержании примесей 7% и более снижение температуры максимума пика тепловыделения может достигать 10–12 градусов, что свидетельствует об их существенном влиянии на скорость каталитического гидролиза Ви-Икс.

Результаты выполненных исследований были положены в основу разработанной в ФГУП «ГосНИИОХТ» технологии уничтожения Ви-Икс в корпусах боеприпасов, реализованной на объектах по уничтожению химического оружия в пос. Марадьковский Кировской области, пос. Леонидовка Пензенской области и в г. Почеп Брянской области.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шелученко В.В., Бардов В.В. Есть такая технология! // Химия и жизнь. 1994. № 11. С. 70–74.
2. Уткин А.Ю., Петрунин В.А., Капашин В.П. Совершенствование технологий уничтожения химического оружия в Российской Федерации // Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. 2005. № 5-6. С. 194–201.
3. Глухан Е.Н., Уткин А.Ю. Математическое моделирование процесса гидролитического разложения вещества типа VX в корпусах боеприпасов // Хим. пром. сегодня. 2005. № 3. С. 23–27.
4. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. – М.: Воениздат, 1990. 271 с.
5. Munro N.B., Talmage S.S., Griffin G.D. The sources, fate and toxicity of chemical warfare agent degradation products // Environ. Health Persp. 1999. V. 107. № 12. P. 933–974.