文章编号：1001-3555(2015)01-0045-07

Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 氧化芥子气模拟剂苯甲硫醚的动力学与产物

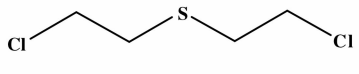
赵三平[1]，习海玲[1*]，左言军[2]，王　琦[1]
(1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室，北京 102205；2. 防化研究院，北京 102205)

摘要： 以苯甲硫醚(PhSMe)为化学毒剂芥子气的模拟剂，研究了 Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 溶液氧化 PhSMe 的两阶段反应动力学及产物分布. PhSMe 在 Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 溶液中生成了苯甲亚砜(PhS(O)Me)和苯甲砜(PhS(O)$_2$Me). 相对无催化 H_2O_2 溶液，Na_2MoO_4 催化在加快 PhSMe 氧化为 PhS(O)Me 的同时，也将过度氧化产物 PhS(O)$_2$Me 的产率提高了两个数量级. ^{95}MoNMR 测试表明，MoO_4^{2-} 与 H_2O_2 反应生成了钼酸盐过氧配合物 $MoO_x(OO)_{(4-x)}^{2-}$，当 $H_2O_2/MoO_4^{2-}>5$ 时，$Mo(O_2)_4^{2-}$ 是主要的活性物种，通过直接氧转移方式导致硫醚→亚砜→砜的氧化.

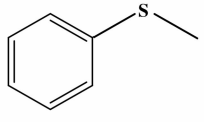
关键词： 钼酸钠；过氧化氢；芥子气；苯甲硫醚；^{95}Mo NMR
中图分类号： O643.32+1；X131　　**文献标志码：** A

“化学毒剂”是指通过毒害作用杀伤人畜的有毒化学品， 主要包括糜烂性毒剂和神经性毒剂两类[1-2]，其中硫芥子气(HD)是糜烂性毒剂的典型代表，具有强烈糜烂性，且染毒持久，防护和伤后治疗困难，在第一次世界大战中曾被称为“毒剂之王”；含磷的沙林、VX 等神经性毒剂，毒性更高，杀伤力更强. 无论人员还是设备、环境，一旦被化学毒剂污染，必须在第一时间快速消毒. 为保证快速高效，往往要在还没查明毒剂种类的情况下就实施消毒，且不能对设备、环境造成新的腐蚀和污染. 因此，理想的消毒剂应具有广谱、高效、低腐蚀、环境友好的特点. 传统的含氯消毒剂广谱性虽好，但会对金属表面产生严重腐蚀，并在消毒时生成有致癌性的有机氯副产物[3]. 过氧化氢(H_2O_2)是公认的绿色氧化剂，在 20 世纪 60 年代曾引起军事消毒领域的研究兴趣，但因其对几类毒剂的广谱性、高效性偏低而受到局限，直到 20 世纪 90 年代，通过在 H_2O_2 溶液中添加少量 HCO_3^-、MoO_4^{2-} 等催化活化剂，克服了主要技术缺陷后，其应用研究才活跃起来[3-4]. Mo 是常用的 H_2O_2 选择性氧化催化剂的活性组分[5-6]，我们研究也发现，添加 MoO_4^{2-} 后，过氧化物对芥子气的消毒率从 29% 提高至 99% 以上[7]，但芥子气氧化会生成芥子亚砜(HDO)和芥子砜(HDO_2)，前者无毒而后者依然有一定毒性. 对 MoO_4^{2-}、HCO_3^- 催化 H_2O_2 消毒体系，已开展的研究主要集中在消毒效果评价上[8]，对于亚砜和砜如何生成与转化？催化剂浓度、酸碱度、反应时间如何影响产物种类和分布？怎样提高消毒剂活性氧的原子经济性？以及对各种毒剂的消毒反应动力学规律，尚缺少系统清晰的认识，难以精确指导消毒体系的设计与应用.

为此，我们以苯甲硫醚(Methyl Phenyl Sulfide, PhSMe)作为芥子气的模拟剂，重点研究了不同酸碱度下 Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 溶液对 PhSMe 的氧化反应动力学与产物分布，另外，结合催化体系的 ^{95}Mo NMR 检测结果，对 Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 氧化 PhSMe 的机制进行了探讨. 选择 PhSMe 作为芥子气模拟剂，主要基于直接使用芥子气的剧毒风险以及与芥子气的结构、溶解度具有较高相似度.



HD



PhSMe

收稿日期： 2014-06-10；**修回日期：** 2014-12-24.
基金项目： 国民核生化灾害防护国家重点实验室基础研究项目(SKLNBC2012-09, SKLNBC2013-06)资助.
作者简介： 赵三平(1981-)，男，博士研究生. E-mail：spzhao@mail.ustc.edu.cn.
* 通讯联系人，E-mail：fhxihl@163.com.

1 实验与方法

1.1 反应动力学

30%的 H_2O_2 使用前用高锰酸钾滴定法进行标定. 用30%的 H_2O_2 溶液和 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$(AR)配制0.1 mol·L^{-1} Na_2MoO_4+1 mol·L^{-1} H_2O_2 的 H_2O_2 溶液, 用NaOH或HCl溶液将pH调节至设定值. H_2O_2 溶液在25 ℃恒温水浴平衡后, 加入1 mg·mL^{-1} 的PhSMe异丙醇/水(30∶70, V∶V)溶液, 其初始浓度不超过10 μg·mL^{-1}, 按时间间隔取反应混合液, 加入等体积的环己烷萃取后用紫外-可见分光光度计(Unico, UV2100)于250 nm处[9]检测有机相中PhSMe含量. 同时测试了无催化剂时, 1 mol·L^{-1} H_2O_2 溶液在不同pH时对PhSMe的氧化动力学曲线.

当 H_2O_2 大大过量时, 忽略反应时 H_2O_2 浓度的变化. 实验中PhSMe浓度随时间的降低遵循准一级反应模型(R>0.999), 据此计算表观初级氧化反应(PhSMe→PhS(O)Me)速率常数(k_{ap1}); 表观次级氧化反应(PhS(O)Me→ $PhS(O)_2Me$)速率常数(k_{ap2})则根据氧化产物随时间的变化计算[10]:

$$[PhSMe] = C_0 e^{-k_{ap1}\times[H_2O_2]\times t}$$

$$[PhS(O)Me] = C_0 \frac{k_{ap1}}{k_{ap2}-k_{ap1}} \times (e^{k_{ap1}\times[H_2O_2]\times t} - e^{-k_{ap2}\times[H_2O_2]\times t})$$

$$[PhS(O)_2Me] = C_0\left(1 - \frac{k_{ap2}\times e^{k_{ap1}\times[H_2O_2]\times t}}{k_{ap2}-k_{ap1}} + \frac{k_{ap1}\times e^{-k_{ap2}\times[H_2O_2]\times t}}{k_{ap2}-k_{ap1}}\right)$$

式中 C_0 代表PhSMe的初始浓度.

1.2 产物检测

鉴定PhSMe氧化产物时, 用等体积的二氯甲烷萃取反应混合液并用无水硫酸钠干燥后进行GC-MS(Thermo, DSQⅡ)分析. 研究PhSMe氧化产物随反应时间和溶液pH的变化时, 用等体积的二氯甲烷萃取反应液并干燥后进行GC分析(Agilent7890-FID), 为了满足GC定量检测要求, PhSMe初始浓度为100 μg·mL^{-1}.

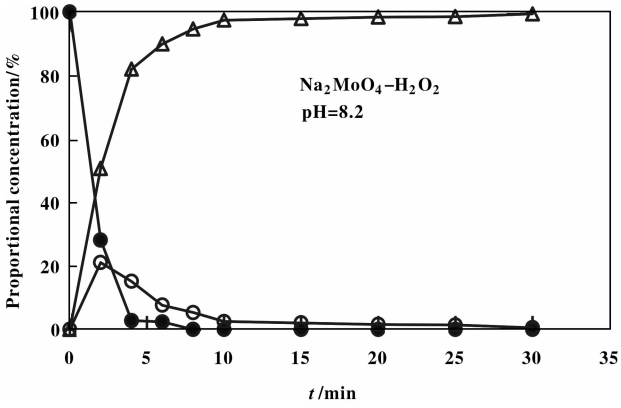
1.3 NMR检测

^{95}Mo NMR检测在Bruker 400MHz NMR上进行. 为避免钼酸盐配合物在室温下快速分解产生的气泡影响核磁测试, Na_2MoO_4-H_2O_2 体系的^{95}Mo NMR在低温下进行[11]. 首先以 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 配制1 mol·L^{-1} 的 Na_2MoO_4 重水溶液, 将该 Na_2MoO_4 溶液和30%的 H_2O_2 在0~4 ℃环境预冷1 h以上. 核磁管在冰水混合物中充分预冷后, 将1 mL预冷的 Na_2MoO_4 重水溶液移至核磁管中, 再将不同体积预冷的30% H_2O_2 加入核磁管中, 震荡混匀后将核磁管置于测试位置, 在 H_2O_2 加入2 min后开始测试^{95}Mo NMR, 温度为275K.

2 结果与讨论

2.1 氧化产物

GC-MS和GC测试时, PhSMe及其氧化产物分离良好, Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 溶液以及无催化 H_2O_2 溶液中, 苯甲亚砜(PhS(O)Me)和苯甲砜($PhS(O)_2Me$)均是仅有的两种氧化产物(图1). 但以 Na_2MoO_4 为催化剂时, 初级产物PhS(O)Me只作为中间产物短暂存在, 很快转化为其过度氧化产物 $PhS(O)_2Me$; 而对无催化剂的碱性 H_2O_2 溶液而言, PhS(O)Me→ $PhS(O)_2Me$ 的过程要缓慢得多, PhS(O)Me能长时间存在.



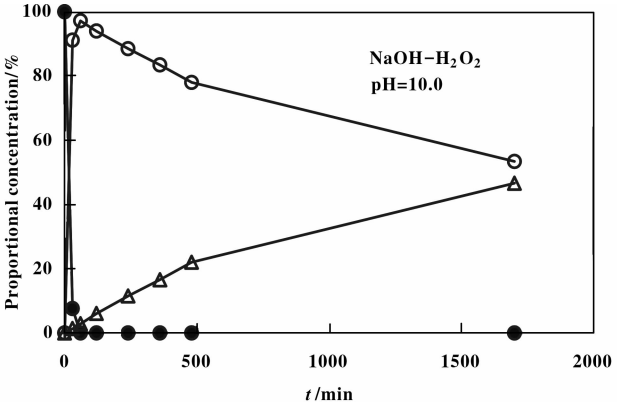


图1 氧化产物随时间的分布

Fig. 1 The distribution of oxidation products of PhSMe in H_2O_2 solution

(●=PhSMe; ○= PhS(O)Me; △= $PhS(O)_2Me$; C_0=100 μg·mL^{-1})

在研究产物随 pH 的分布时，对无催化 H_2O_2 溶液而言，实验进行的 5 h 内对 PhSMe 氧化完全，但氧化产物的分布则与溶液 pH 密切相关，碱性时 $PhS(O)_2Me$ 产率随 pH 增大而增加，但在强酸性时 $PhS(O)_2Me$ 产率也出现上升(图 2)．Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 溶液 10 min 内对 PhSMe 的次级氧化超过 80%，pH<2 时 $PhS(O)_2Me$ 产率随酸性增强而上升，而 pH>10 时 $PhS(O)_2Me$ 的 10 min 产率反而降低，这可能与催化条件下活性氧的快速流失有关.

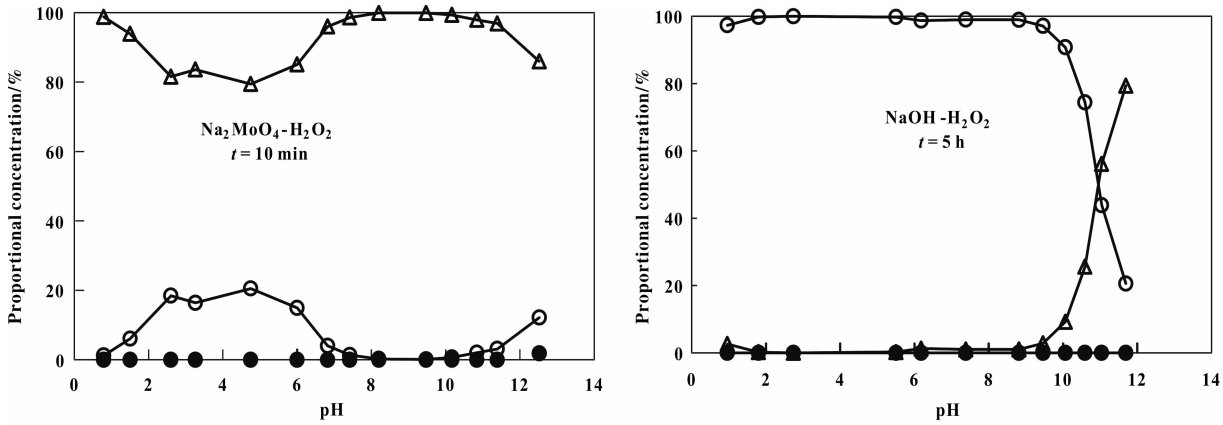


图 2 H_2O_2 溶液中 PhSMe 氧化产物相对产率随溶液酸碱度的分布

Fig. 2 The distribution of the oxidation products of PhSMe in H_2O_2 solution at different pH

(● = PhSMe; ○ = $PhS(O)Me$; △ = $PhS(O)_2Me$; $C_0 = 100\ \mu g \cdot mL^{-1}$)

2.2 动力学

图 3 为根据准一级反应模型和次级氧化产物随 pH 分布计算的表观反应速率常数．与无催化 H_2O_2 溶液相比，Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 在 pH=10 左右有最佳的活化效果，0.1 mol·L^{-1} Na_2MoO_4 的催化作用使 H_2O_2 溶液对 PhSMe 的初级氧化速率常数 k_{ap1} 提高了两个数量级．除了数量级上的差异，两者随 pH 的变化也明显不同，2<pH<10 时，无活化 H_2O_2 溶液的 k_{ap1} 基本保持不变，而 Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 的 k_{ap1} 则随 pH 减小而明显降低.

与 k_{ap1} 相比，k_{ap2} 小约一个数量级．同样地，Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 的 k_{ap2} 比无催化剂 H_2O_2 溶液的 k_{ap2} 高两个数量级．与无催化 H_2O_2 溶液中 k_{ap2} 随 pH 呈指数增大不同，Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 的 k_{ap2} 与其 k_{ap1} 随 pH 的变化基本一致，在 pH=10 左右有最大值.

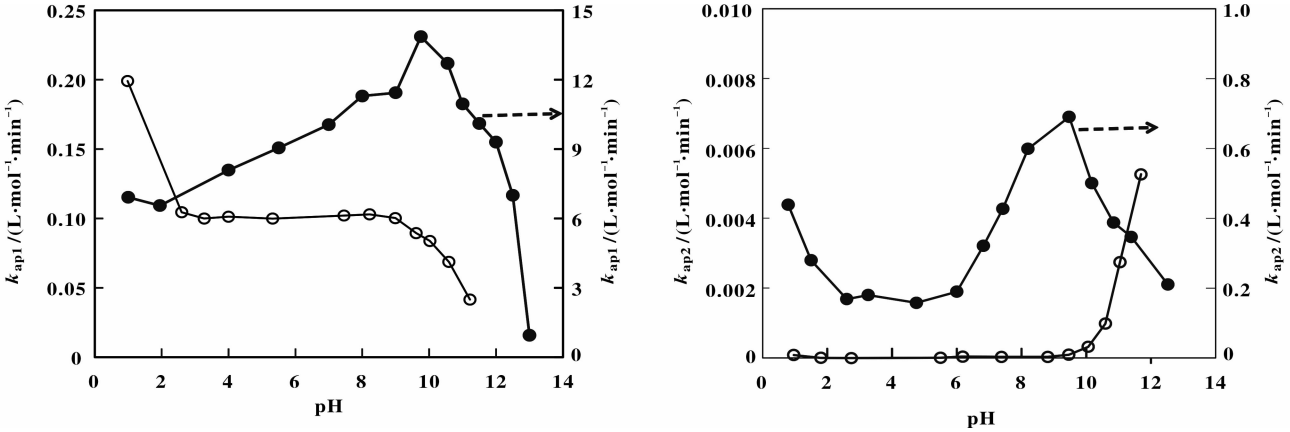


图 3 PhSMe 的表观初级氧化反应速率常数(k_{ap1})和表观次级氧化反应速率常数(k_{ap2})随溶液 pH 的变化

Fig. 3 Effect of pH on the apparent rate constants for primary (k_{ap1}) and secondary (k_{ap2}) oxidation of PhSMe in H_2O_2 solution

(● = Na_2MoO_4-H_2O_2; ○ = NaOH-H_2O_2)

2.3 ^{95}Mo ^{1}H NMR

钼酸盐与 H_2O_2 反应生成一系列的过氧钼酸盐配合物[$MoO_x(OO)_{(4-x)}^{2-}$][11]. 不同 H_2O_2/Na_2MoO_4 比值下，MoO_4^{2-} 及其配合物的 ^{95}Mo ^{1}H NMR 谱图见下图4，随着 H_2O_2/Na_2MoO_4 比值增大，高配位的 $MoO_x(OO)_{(4-x)}^{2-}$ 比例增加，对于本研究动力学实验的 $H_2O_2/Na_2MoO_4=10$ 而言，$Mo(O_2)_4^{2-}$ 是其主要过氧配合物物种.

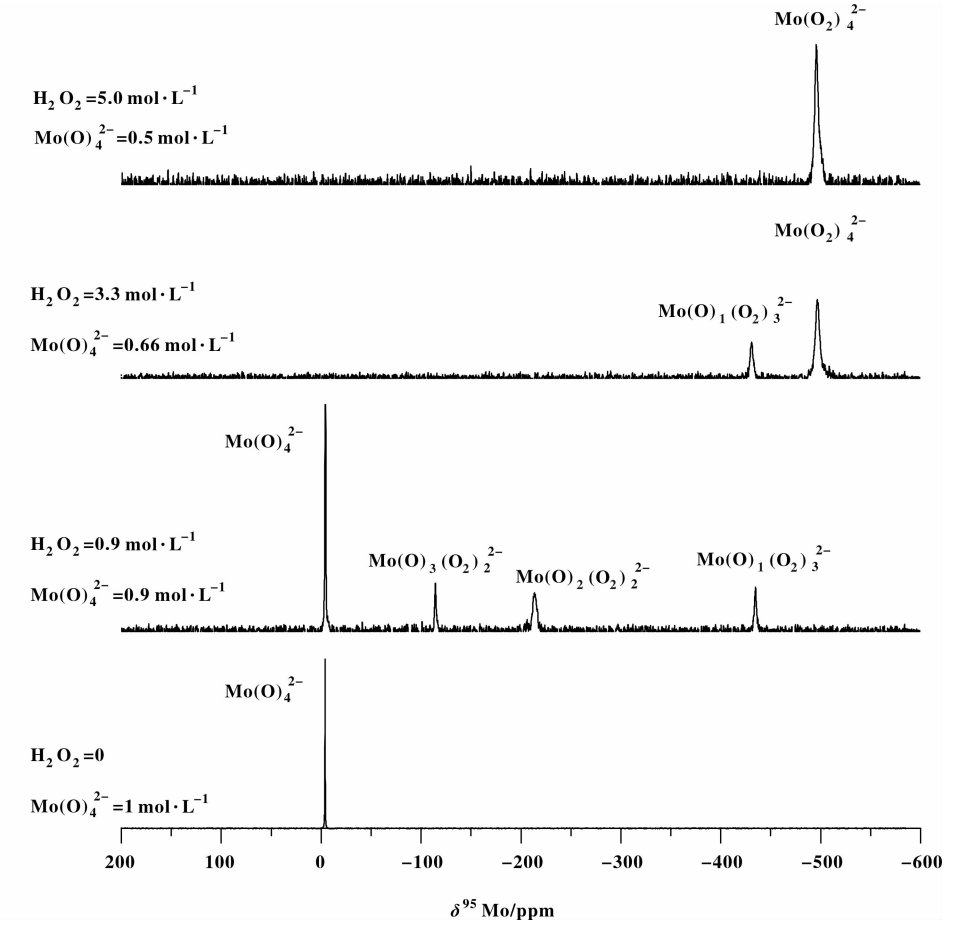
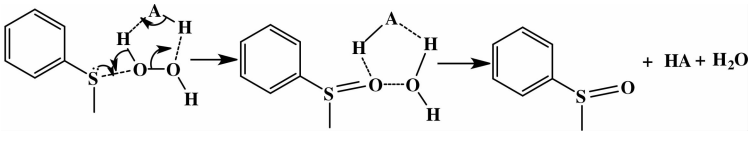


图4 不同 H_2O_2/Na_2MoO_4 比值下催化 H_2O_2 溶液的 ^{95}Mo ^{1}H NMR

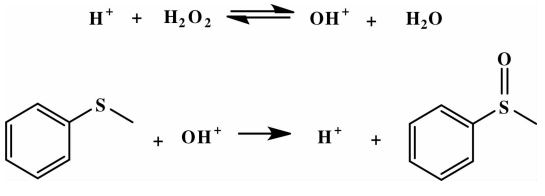
Fig. 4 ^{95}Mo ^{1}H NMR spectra for Na_2MoO_4 catalyzed H_2O_2 solution at different H_2O_2/ Na_2MoO_4 ratios

2.4 氧化反应机制

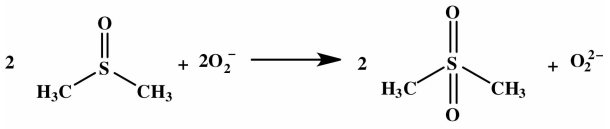
无催化剂的弱酸—弱碱性溶液中，H_2O_2 溶液对硫醚的初级氧化是[H_2O_2]分子通过溶剂辅助的氧转移机制[12]进行：



随着 pH 增大和 H_2O_2 解离，图3中 NaOH-H_2O_2溶液的 k_{ap1} 逐渐变小，并与 H_2O_2 的理论解离曲线($H_2O_2 \rightleftharpoons HOO^- + H^+$ pKa=11.36)吻合. 酸催化 H_2O_2 对硫醚的初级氧化可能机制是 H^+ 与 H_2O_2 作用生成强亲电氧化剂 OH^+[13]，因此 pH<2 时酸性 H_2O_2 溶液的 k_{ap1} 增大：



碱性无催化的 H_2O_2 溶液中，传统观点认为“亚砜→砜”是以 ROO^-“加成-消除”的方式[14]进行的，这与砜产率随 pH 呈指数增加的现象一致（图 2），但有研究[15-16]认为碱性 H_2O_2 体系中超氧阴离子自由基（O_2^-）在污染物的氧化中发挥了重要作用，而且 O_2^- 产率也随 pH 呈指数增加，电化学研究[17-18]也指出二甲亚砜能与 O_2^- 缓慢反应从而影响锂电池的寿命，相似过程可能在 $PhS(O)Me \rightarrow PhS(O)_2Me$ 过程中发生：



MoO_4^{2-} 催化活化 H_2O_2 生成了一系列的 $[MoO_x(OO)_{(4-x)}^{2-}]$，在 $H_2O_2/MoO_4^{2-}>4$ 时，一般认为芥子气→芥子亚砜的氧化是由 $Mo(OO)_4^{2-}$ 通过直接氧转移方式完成的[19]；但 $MoO_x(OO)_{(4-x)}^{2-}$ 会同时分解产生单线态氧（$^1O_2$）等小分子活性氧，导致对 Na_2MoO_4-H_2O_2 溶液进一步氧化亚砜的机制存在争议：一种观点认为过氧配合物分解产生的 $^1O_2$ 导致了亚砜的进一步氧化[20-22]，而 Sensato 等[23-24]的理论计算表明钼系过氧配合物可以通过直接氧转移的方式氧化亚砜为砜. 抗坏血酸、三乙烯二胺（DABCO）是常用的抗氧化剂；硝酸铈碱性水解生成 CeO_2 纳米颗粒，具有超氧化物歧化酶性质[25]；NaN_3 是 $^1O_2$ 的专一性淬灭剂；叔丁醇则对 OH 有很好的淬灭效果. 向 Na_2MoO_4-H_2O_2 溶液中加入上述自由基淬灭剂和抗氧化剂，对 $PhS(O)_2Me$ 产率没有显著影响（图 5），表明溶剂参与的 $MoO_x(OO)_{(4-x)}^{2-}$ 直接氧转移方式可能是导致亚砜进一步氧化的主要机制.

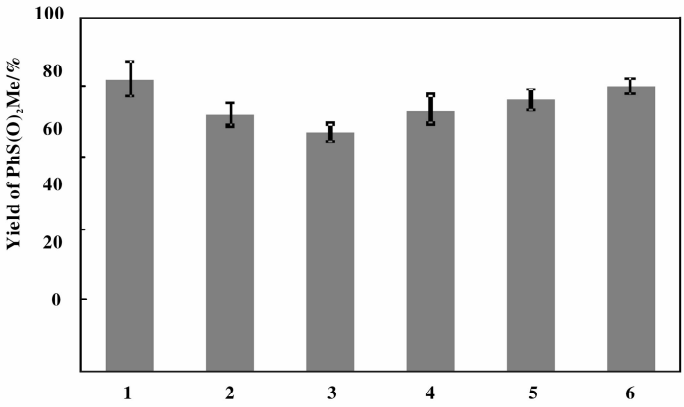


图 5 不同自由基淬灭剂对 $PhSO_2Me$ 产率的影响

Fig. 5 Influences of free radical scavengers and antioxidants on the yield of $PhS(O)_2Me$ in H_2O_2 solution catalyzed by Na_2MoO_4

（pH=8.3，t=30 min，n=3）

（1：0.1 mol·L^{-1} Na_2MoO_4+1 mol·L^{-1} H_2O_2；2：0.1 mol·L^{-1} Na_2MoO_4+1 mol·L^{-1} H_2O_2+4 g·L^{-1} ascorbic acid；3 0.1 mol·L^{-1} Na_2MoO_4+1 mol·L^{-1} H_2O_2+4g·L^{-1} diethylenetria mine；4：0.1 mol·L^{-1} Na_2MoO_4+1 mol·L^{-1} H_2O_2+ 4g·L^{-1} cerium nitrate；5 0.1 mol·L^{-1} Na_2MoO_4+1 mol·L^{-1} H_2O_2+4g·L^{-1} NaN_3；6：0.1 mol·L^{-1} Na_2MoO_4+1 mol·L^{-1} H_2O_2+1% tertiary butanol）

3 结论

在 Na_2MoO_4 的催化作用下，H_2O_2 在加快了将芥子气模拟剂 PhSMe 氧化为 PhS(O)Me 的同时，其过度氧化产物 $PhS(O)_2Me$ 随时间的产率也提高了两个数量级. MoO_4^{2-} 与 H_2O_2 反应生成的一系列过氧钼酸盐配合物 $MoO_x(OO)_{(4-x)}^{2-}$ 通过直接氧转移方式，导致了硫醚→亚砜→砜的两步氧化. Na_2MoO_4 催化 H_2O_2 溶液消毒芥子气时可能经历了相同的过程.

参考文献：

[1] Singh B, Prasad G K, Pandey K S, *et al.* Deconta mination of chemical warfare agents[J]. *Defence Sci J*, 2010, **60**(4): 418-441.

[2] Kim K, Tsay O G, Atwood D A, *et al.* Destruction and detection of chemical warfare agents[J]. *Chem Rev*, 2011, **111**(9): 5345-5403.

[3] a. Wagner G W. Hydrogen peroxide-based deconta mination of chemical warfare agents[J]. *Main Group Chem*, 2010, **28**(9): 257-263.

b. Liu Bi-yu, Yuan Xia, Wu Jian, *et al.* Preparation of transition metal substituted mono-lacunary phosphotungstic-ammonium salt and its catalytic performance in ammoximation of cyclohexanone[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 140-147.

c. Song Xue, Cheng Jun, Zhang Ping, *et al.* Cyclotrimerization of terminal alkynes catalyzed by ruthenium complexes containing substituted bipyridine ligands[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 126-131.

[4] a. Xi Hai-ling(习海玲), Zhao San-ping(赵三平), Zhou Wen(周 文). Advances in peroxide-based deconta minating technologies(基于过氧化物的消毒技术研究进展)[J]. *Envir Sci*(环境科学), 2013, **34**(5): 1-8.

b. LiGui-xian, Zhang Qi, Ji Dong, *et al.* Ionothermal synthesis of amorphous vanadium phosphate catalyst in eutectic mixture for oxidation reaction[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 105-111.

c. Li Gui-xian, Bai Hong-wei, Ji Dong, *et al.* Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by zinc mono-substituted phosphotungstic acid quaternary ammonium solt[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(6): 515-523.

d. Wang Xiao-e, Miao Cheng-xia, Wang Shou-feng, *et al.* Mn(II) complex bearing non-heme N4 ligand for the asymmetric epoxidation of olefins[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 204-209.

[5] a. Wu Lei(吴 磊), Zhang Bo(张 波), Tang ming-hui(汤明慧). Epoxidation reaction of cyclohexene over NaPMoO/Ti-MCM-41(NaPMoO/Ti-MCM-41 催化环己烯环氧化反应)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 138-144.

b. Xu Yang-yang, Li Zi-li, Xiong Xiao-long, *et al.* V-Mo-O catalyst preparation and catalytic oxidation of toluene to benzal dehyde[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(1): 39-46.

c. Wu Jun, Quan Zheng-kang, Li Wen-juan, *et al.* Study on Cu-MoO_3-ZrO_2 catalysts for synthesis of iminodiacetic acid from diethanolamine dehydrogenation[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2013, **27**(6): 515-521.

[6] Xu Yang-yang(徐阳阳), Liu Zi-li(刘自力), Xiong Xiao-long(熊小龙), *et al.* V—Mo-O 催化剂的制备及催化甲苯合成苯甲醛的研究[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(1): 39-46.

[7] Zhang Lei(张 磊), Xi Hai-ling(习海玲), Wang Qi(王 琦), *et al.* Kinetics and mechanisms of the degradation reaction of 2 chlororthyl ethyl sulfide by sodium percarbonate/sodium molybdate(过碳酸钠/钼酸钠体系对2-氯乙基乙基硫醚的消毒机理与动力学研究)[J]. *Envir Chem*(环境化学), 2011, **30**(10): 1-5.

[8] Wagner G W, Procell L R, Yang Y, *et al.* Molybdate/peroxide oxidation of mustard in microemulsions[J]. *Langmuir*, 2001, **17**(16): 4809-4811.

[9] Vakhitova L N, Matvienko K V, Taran N A, *et al.* Nucleophilic oxidizing systems based on hydrogen peroxide for decomposition of ecotoxicants[J]. *Russ J Org Chem*, 2011, **47**(7): 965-973.

[10] Fakhraian H, Valizadeh F. Activation of hydrogen peroxide via bicarbonate, sulfate, phosphate and urea in the oxidation of methyl phenyl sulfide[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2010, **333**(1/2): 69-72.

[11] Nardello V, Marko J, Vermeersch G, *et al.* ^{95}Mo NMR and kinetic studies of peroxomolybdic intermediates involved in the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide by molybdate ions[J]. *Inorg Chem*, 1995, **34**(20): 4950-4957.

[12] Rappoport Z. The chemistry of peroxides Volume 2[M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2006. 1-92.

[13] Burke A P. Hydrogen peroxide disproportionation and organic compound oxidation by peroxycarbonate catalyzed by manganese(II): kenetics and mechanism[D]. University of Florida, 2005.

[14] Smith M B. March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure[M]. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2013. 1-2047.

[15] Xu A, Li X, Xiong H, *et al.* Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(8): 1190-1195.

[16] Zhao San-ping(赵三平), Xi Hai-ling(习海玲), Wang Qi(王 琦). Two-step oxidation of thioanisole as yperite (HD) simulant by modified aqueous H_2O_2 solution(芥子气模拟剂苯甲硫醚在改性 H_2O_2 溶液中的两阶段氧化)[J]. *Envir Chem*(环境化学), 2014, **33**(9): 1546-1552.

[17] Mozhzhukhina N, Méndez De Leo L P, Calvo E J. Infrared spectroscopy studies on stability of dimethyl sulfoxide

for application in li-air battery[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(36): 18375-18380.

[18] Sharon D, Afri M, Noked M, *et al.* Oxidation of dimethyl sulfoxide solutions by electrochemical reduction of oxygen[J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, **4**(18): 3115-3119.

[19] Wagner G W, Yang Y. Rapid nucleophilic/oxidative deconta mination of chemical warfare agents[J]. *Indus & Engin Chem Res*, 2002, **41**(8): 1925-1928.

[20] V Nardello J M, Vermeersch G, Aubry J M. ^{95}Mo NMR and kinetic studies of peroxomolybdic intermediates involved in the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide by molybdate ions[J]. *Inorg Chem*, 1995, **34**(20): 4950-4957.

[21] Wahlen J, De Vos D E, Sels B F, *et al.* Molybdate-exchanged layered double hydroxides for the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide into singlet oxygen: evaluation and improvements of $^1O_2$ generation by combined chemilu minescence and trapping experiments[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2005, **293**: 120-128.

[22] Wahlen J, De Vos D E, Groothaert M H, *et al.* Synergism between molybdenum and lanthanum in the disproportionation of hydrogen peroxide into singlet oxygen[J]. *J Amer Chem Soc*, 2005, **127**(49): 17166-17167.

[23] Sensato F R, Custodio R, Longo E, *et al.* Sulfide and Sulfoxide oxidations by mono-and diperoxo complexes of molybdenum. A density functional study[J]. *J Org Chem*, 2003, **68**(15): 5870-5874.

[24] Sensato F R, Custodio R, Longo E, *et al.* Why do peroxomolybdenum complexes chemoselectively oxidize the sulfur centers of unsaturated sulfides and sulfoxides? A DFT analysis[J]. *Eur J Org Chem*, 2005, **2005**(11): 2406-2415.

[25] Self W T, Sea S. Nanoparticles of cerium oxide having superoxide dismutase activity. US[P], 11/676, 579. [2009-3-17].

Oxidation Kinetics and Products of Methyl Phenyl Sulfide, a Sulfur Mustard Simulant by Sodium Molybdate Catalyzed Hydrogen Peroxide Solution

ZHAO San-ping [1], XI Hai-ling[1], ZUO Yan-jun[2], WANG Qi[1]

(1. *State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian*, *Beijing* 102205, *China*;
2. *Research Institute of Chemical Defense*, *Beijing* 102205, *China*)

Abstract: The oxidation kinetics and products distribution of methyl phenyl sulfide (PhSMe), a commonly used simulant of mustard gas (HD), in aqueous H_2O_2 solution catalyzed by sodium molybdate were investigated. Methyl phenyl sulfoxide (PhS(O)Me) and methyl phenyl sulfone($PhS(O)_2Me$) are two oxidation products of PhSMe in the catalyzed H_2O_2 solution. The apparent rate constant of the primary oxidation (PhSMe→PhS(O)Me) (k_{ap1}) and secondary oxidation (PhS(O)Me→$PhS(O)_2Me$) (k_{ap2}) in Na_2MoO_4-H_2O_2 solution are two orders of magnitude larger than k_{ap1} and k_{ap2} in alkali-modified H_2O_2 solution without any catalyst respectively. ^{95}Mo NMR tests of the Na_2MoO_4-H_2O_2 solution indicate that $MoO_x(OO)_{(4-x)}^{2-}$ would be formed in the solution and $Mo(O_2)_4^{2-}$ seems to be the major reactive intermediate at the mole ratio of $H_2O_2/MoO_4^{2-}=10$ used in the kinetic test. The yield of $PhS(O)_2Me$ on reaction time in H_2O_2 solution catalyzed by Na_2MoO_4 is not significantly inhibited by free radical scavengers and antioxidants, and a direct oxygen transfer from O-O in $Mo(O_2)_4^{2-}$ to the S atom is supposed to be responsible for the primary and secondary oxidation of sulfides.

Key words: molybdate; hydrogen peroxide; methyl phenyl sulfide; ^{95}Mo NMR