



Synteza halogenowych analogów iperytu siarkowego

PAWEŁ SURA¹, STANISŁAW POPIEL², JAKUB NAWAŁA²

¹ Centralny Ośrodek Analizy Skażeń, ul. K. Leskiego 7, 01-499 Warszawa, pawel.sura@wat.edu.pl

² Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, stanislav.popiel@wat.edu.pl, jakub.nawala@wat.edu.pl

Streszczenie. Sulfid bis(2-chloroetylu), zwany gazem musztardowym (HD), jest powszechnie znanym bojowym środkiem trującym, którego pierwsze użycie na polu walki datuje się na okres I wojny światowej. Istnieją jednak jego halogenowe analogi, które zamiast dwóch atomów chloru związanych z atomami węgla w pozycji beta posiadają atomy bromu, jodu lub fluoru. Związki te jednak nie znalazły militarnego zastosowania, a także nie zostały objęte Konwencją o zakazie prowadzenia badań, produkcji, składowania i użycia broni chemicznej oraz o zniszczeniu jej zapasów. Dodatkowo są to substancje bardzo słabo opisane w literaturze. Jednak ze względu na swoją budowę chemiczną i właściwości mogą stanowić znakomite imitatory iperytu siarkowego, służące do przeprowadzenia wielu badań bez konieczności stosowania wspomnianego bojowego środka trującego. Halogenowe analogi iperytu siarkowego mogą być wykorzystywane do badania przebiegu i kinetyki reakcji elektrofilowych, nukleofilowych, a także prowadzenia procesu likwidacji, w tym jego skuteczności, w znacznie bezpieczniejszych warunkach, przy zachowaniu wiarygodności wyników. W artykule dokonano przeglądu danych literaturowych dotyczących właściwości analogów halogenowych iperytu siarkowego oraz przedstawiono opisy autorskich syntez wspomnianych związków. Następnie przeprowadzono ich analizę, wykorzystując chromatograf gazowy sprzężony z detektorem emisji atomowej (GC-AED) oraz chromatograf gazowy ze spektrometrem mas (GC-MS). W efekcie przeprowadzonych syntez i analiz udało się otrzymać zakładane substancje chemiczne oraz zebrać ich widma mas. Ze względu na brak widm sulfidu bis(2-jodoetylu) i sulfidu bis(2-fluoroetylu) w powszechnie dostępnych bibliotekach mas nie można było potwierdzić poprawności identyfikacji poprzez wzajemne porównanie widm, a jedynym potwierdzeniem jest obecność charakterystycznych jonów fragmentacyjnych.

Słowa kluczowe: halogenowe analogi iperytu siarkowego, synteza i analiza, chromatografia gazowa, spektrometria emisji atomowej, spektrometria mas

DOI: 10.5604/01.3001.0015.8773

1. Wprowadzenie

Konwencja o zakazie broni chemicznej (CWC) uchwalona w 1992 r. przez Organizację Narodów Zjednoczonych została przedstawiona do podpisu na początku 1993 r., a jej głównym założeniem było zakazanie sygnatariuszom prowadzenia badań, produkcji, składowania i użycia broni chemicznej oraz nakaz zniszczenia jej zapasów [1]. Wraz z jej wejściem w życie w 1997 roku i z jednoczesnym utworzeniem Organizacji ds. Zakazu Broni Chemicznej (OPCW) państwa członkowskie zobowiązały się także do regularnego deklarowania posiadanych zasobów tejże broni i systematycznego jej niszczenia. Jednak wbrew obowiązywaniu konwencji nadal w mediach przekazywane są informacje o zdarzeniach, w których wykorzystano substancje chemiczne do ataku na życie ludzkie. Pomimo ratyfikacji przez większość państw świata Konwencji o zakazie broni chemicznej [2] najnowsza historia pokazała, że narażenie wojska lub ludności cywilnej na bojowe środki trujące (BST) może nadal mieć miejsce [3].

Wśród BST iperyt siarkowy (SM lub HD) jest jednym z najbardziej znanych związków, a jego największe użycie miało miejsce podczas I wojny światowej. Jest to wysoce reaktywny środek toksyczny, który szybko przenika przez skórę i alkiluje liczne struktury biologiczne, w tym DNA [4, 5].

W celu lepszego zrozumienia właściwości chemicznych określonego BST często niezbędne jest zbadanie reakcji wielu analogów danej substancji w tych samych warunkach fizykochemicznych. Na przykład jednofunkcyjne pochodne iperytu siarkowego, $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (np. R = metyl, etyl lub fenyl), reagują według tego samego mechanizmu jak HD, lecz produkty reakcji i równanie szybkości reakcji są znacznie prostsze. Wykorzystanie takich analogów, zwanych w chemii środków trujących imitatorami lub symulantami, ułatwia wyizolowanie określonych zmiennych, które mają wpływ na chemizm reakcji danego BST w określonych mediach reakcyjnych. W ostatnich latach badania reakcji tych związków modelowych w wielu laboratoriach w istotny sposób przyczyniły się do rozwoju nowych metod odkazania [6, 7].

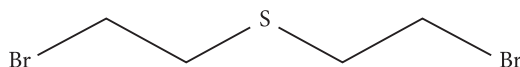
Należy pamiętać, że każdy z symulantów może naśladować jedynie pewne aspekty reaktywności konkretnego środka trującego. Pod uwagę należy brać zawsze różnice, zarówno jakościowe, jak i ilościowe, między określonymi środkami trującymi i ich symulantami, nie wolno także zakładać, że wyniki badań nad reaktywnością symulantów będą automatycznie stosowane do realnych środków trujących. W rzeczywistości subtelne różnice między symulantami a ich rzeczywistymi środkami trującymi często prowadzą do nowych odkryć właściwości chemicznych określonego BST. Dlatego przy wyborze symulanta określonego środka trującego ważne jest sprecyzowanie, którą właściwość substancji trującej ma imitować. Dla każdej właściwości istnieje wiele opcji symulujących, ale praktycznie niemożliwe jest symulowanie wszystkich właściwości środka trującego za pomocą jednego związku chemicznego [8].

Dotychczas badano bardzo obszernie właściwości iperytu siarkowego, posługując się samym iperytem. Jednak w celu lepszego zrozumienia wpływu atomów chloru w cząsteczkach HD na jego reaktywność należy przeprowadzić analogiczne reakcje z jego symulantami, które w swoich strukturach mają inne atomy chlorowca zamiast chloru, np. F, Br, I.

2. Analiza literaturowa właściwości chemicznych analogów iperytu siarkowego

Z naukowego punktu widzenia zainteresowanie halogenowymi pochodnymi iperytu siarkowego było niewielkie. Istnieje zaledwie kilka prac, w których lakonicznie opisano syntezy wymienionych substancji chemicznych [9-11]. W efekcie otrzymywano te substancje z niewielką wydajnością, ale również nie dysponowano metodami jednoznacznie potwierdzającymi skuteczność przeprowadzonych syntez. Dotychczas bardzo skromnie opisywano także właściwości fizykochemiczne wspomnianych sulfidów.

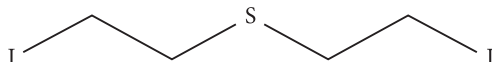
2.1. Sulfid bis(2-bromoetylowy)



Spośród trzech halogenowych analogów iperytu siarkowego jedynie pochodna bromowa była rozważana jako ewentualny czynnik rażenia broni chemicznej, który mógłby mieć znaczenie na polu walki. Miało to miejsce podczas I wojny światowej, jednak ze względu na jego właściwości fizyczne odstąpiono od tego pomysłu. Wpływ na to miał zapewne fakt, że sulfid bis(2-bromoetylowy) ma stosunkowo wysoką temperaturę topnienia: 31°C, natomiast ulega rozkładowi termicznemu już podczas wrzenia w temperaturze 115°C pod ciśnieniem 1 mm Hg [12-14]. Dodatkowo związek ten wykazuje znacznie słabsze właściwości toksyczne niż iperyt siarkowy.

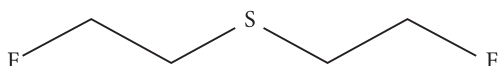
Zastąpienie atomów chloru atomami bromu powoduje większą reaktywność związku, jest więc mniej trwały chemicznie niż sulfid bis(2-chloroetylu). Sulfid bis(2-bromoetylu) oddziałuje na organizmy żywe w podobny sposób jak iperyt siarkowy.

2.2. Sulfid bis(2-jodoetylowy)



Jest to analog iperytu siarkowego, w jego cząsteczce atomy chloru związane z atomami węgla w położeniu β zostały zastąpione atomami jodu. W warunkach normalnych jest ciałem stałym o temperaturze topnienia 55-56°C [15]. Informacje literaturowe dotyczące właściwości tej substancji są bardzo ubogie. Można to wytłumaczyć faktem, że jodowy analog iperytu siarkowego, podobnie jak jego inne analogi: bromowy i fluorowy, nie ma większego znaczenia, jeżeli chodzi o jakiegokolwiek praktyczne zastosowania.

2.3. Sulfid bis(2-fluoroetylowy)



W tym analogu iperytu siarkowego atomy chloru przy atomach węgla w położeniu β zostały zastąpione atomami fluoru. Po raz pierwszy został otrzymany w 1952 roku przez włoskich chemików. Zainteresowanie tą substancją pojawiło się ze względu na wyjątkową toksyczność BST zaliczanych do grupy fosforoorganicznych środków trujących posiadających w swojej cząsteczce atom fluoru (sarin, soman, DFP). W temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 760 mm Hg jest cieczą o gęstości równej 1,2354 g/cm³ i właściwościach zbliżonych do iperytu siarkowego. Zapachem przypomina iperyt siarkowy. Temperatura wrzenia pod ciśnieniem 30 mm Hg wynosi 95-96°C [16]. Przy braku wilgoci jest stabilny, jednak nawet niewielkie ilości wody prowadzą do jego częściowej hydrolizy. Ulega utlenianiu w sposób analogiczny do iperytu siarkowego (do sulfotlenku i sulfonu). Produkty utleniania sulfidu bis(2-fluoroetylu) występują w postaci białych kryształów o temperaturach topnienia 102°C w przypadku sulfotlenku i 41°C w przypadku sulfonu [10, 16].

TABELA 1

Podsumowanie danych literaturowych iperytu siarkowego i jego halogenowych analogów

Właściwość	Nazwa sulfidu bis(2-halogenoetylowego)			
	Sulfid bis(2-fluoroetylowy)	Sulfid bis(2-chloroetylowy) (HD)	Sulfid bis(2-bromoetylowy)	Sulfid bis(2-jodoetylowy)
Masa molowa	126,17 g	159,08 g	247,98 g	341,98 g
Gęstość	1,24 g/cm ³	1,27 g/cm ³	2,05 g/cm ³	bd
Temperatura topnienia	bd	14,5°C	31°C	55-56°C
Temperatura wrzenia	95-96°C (przy 30 mm Hg)	217°C (z rozkł.)	115°C (z rozkł. przy 1 mm Hg)	bd
Lotność	bd	0,925 mg/l (25°C)	bd	bd
Rozpuszczalność w wodzie	bd	0,8 g/dm ³	bd	bd
Indeks retencji	1290 (wyznaczony)	1177 (literaturowy)	1359 (wyznaczony)	1631 (wyznaczony)

bd — brak danych

3. Synteza iperytu siarkowego metodą Meyera

Opis syntezy iperytu siarkowego metodą Meyera ma na celu umożliwienie czytelnikowi porównania sposobu podejścia do syntezy analogów halogenowych tego iperytu i wskazanie podobieństw i różnic w przeprowadzonych reakcjach. Należy mieć na uwadze, że sulfid bis(2-chloroetylowy) jest substancją znajdującą się w 1. Wykazie Konwencji o zakazie broni chemicznej [1] i jego synteza jest dopuszczalna jedynie w przypadkach niezabronionych przez Konwencję CWC. Związek ten wykazuje silne działanie nekrozujące tkanki organizmu, przejawiające się powstaniem podrażnień, a następnie bolesnych pęcherzy i trudno gojących się ran w przypadku kontaktu ze skórą. Iperyty siarkowy jest uznawany za silny czynnik kancerogenny, czyli powodujący mutacje materiału genetycznego, co skutkuje pojawianiem się nowotworów różnych narządów.

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i mieszałko należy wprowadzić rozpuszczony w wodzie siarczek sodu i rozpocząć mieszanie. We wkraplaczu umieścić roztwór wodny 2-chloroetanolu, a następnie kroplami dodawać go do kolby reakcyjnej, utrzymując temperaturę pokojową. Po wkropleniu całego roztworu należy podnieść temperaturę mieszaniny do ok 60°C i kontynuować mieszanie przez godzinę. Po tym czasie roztwór ochłodzić, przefiltrować celem oddzielenia zanieczyszczeń stałych i z powrotem umieścić w kolbie reakcyjnej.

Wkraplacz wymienić na czysty i umieścić w nim stężony (35%) roztwór kwasu chlorowodorowego. Intensywnie mieszając, stopniowo dodawać kwas solny, w tempie umożliwiającym utrzymanie temperatury poniżej 30°C. Dodatkowo należy przez reaktor przepuszczać gazowy chlorowódor. Po wkropleniu całej zawartości HCl należy podnieść temperaturę do 60-90°C i mieszać przez godzinę, a po tym czasie ostudzić mieszaninę do temperatury pokojowej. Całość następnie umieścić w rozdzielaczu i oddzielić powstały iperyt siarkowy od roztworu wodnego, a następnie osuszyć bezwodnym siarczanem(VI) magnezu i przedestylować pod obniżonym ciśnieniem 10-15 mm Hg [17].

4. Aparatura, odczynniki, metodyka prowadzenia badań¹

4.1. Aparatura

Do identyfikacji pierwiastkowej badanych substancji wykorzystano chromatograf gazowy HP 6890 sprzężony z detektorem emisji atomowej (GC-AED) HP G2350A firmy Hewlett Packard. Do sterowania jego pracą, rejestracji oraz obróbki danych stosowany był program Chemstation HP 35920A.

Aby potwierdzić poprawność identyfikacji oraz oznaczyć czystość zsyntezowanych sulfidów bis(2-halogenoetylowych), wykorzystano chromatograf gazowy Agilent 7890 B sprzężony z tandemowym detektorem mas (GC-MS/MS) Agilent 7000 B (*Triple quad*).

4.2. Warunki analizy chromatograficznej

W przypadku analizy z wykorzystaniem zestawu GC-AED warunki chromatografowania były następujące: temperatura dozownika: 270°C; objętość dozowanych roztworów: 1 µL; gaz nośny — hel o natężeniu przepływu: 1 mL/min; gazy reakcyjne: tlen, wodór. Do analiz użyto kolumnę chromatograficzną HP-5 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 µm, pokrytej difenylo-, dimetylopolisiloksanem (5 : 95%) o grubości filmu 0,5 µm.

Analizy za pomocą GC-MS prowadzono w programie temperaturowym: ogrzewanie kolumny od temperatury 70°C do temperatury 250°C z szybkością 10°C/min; temperaturę końcową utrzymywano przez 7 minut. W tym przypadku stosowano

¹ UWAGA: Część stosowanych związków chemicznych ma właściwości toksyczne i należy się z nimi obchodzić z zachowaniem odpowiednich środków ostrożności albo w systemie zamkniętym, albo pod dygestorium wyposażonym w sprawny wyciąg z filtrem węglowym na wylocie. Wszystkie pozostałości niebezpiecznych substancji należy zneutralizować w odpowiednich roztworach odkażających.

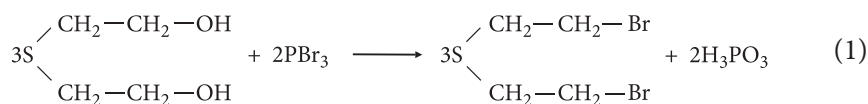
kolumnę chromatograficzną HP-5MS z fazą stacjonarną zawierającą 5% difenyl- i 95% dimetylopolisiloksanu. Kolumna miała długość 30 m, średnicę wewnętrzną 0,25 mm i grubość filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm .

4.3. Odczynniki

Do syntezy przedmiotowych sulfidów wykorzystano: tiodiglikol, tribromek fosforu, wodorowęglan sodu, jodek sodu zakupione w Sigma Aldrich (Saint Louis, Missouri, Stany Zjednoczone) oraz siarczan magnezu(VI), n-heksan, węgiel aktywny, chlorek wapnia, aceton, dichlorometan, octan n-butyłu, glikol etylenowy, fluorek potasu i chloroform zakupione w POCH (Gliwice, Polska).

4.4. Synteza sulfidu bis(2-bromoetylowego) [CAS: 7617-64-3]

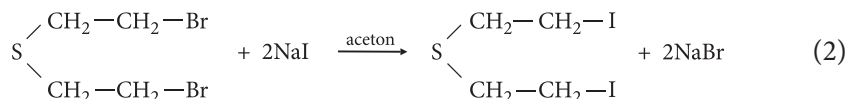
Do kolby trójściennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz wprowadzono 100 mmoli (12,2 g) tiodiglikolu rozpuszczonego w niewielkiej ilości chloroformu. Następnie podczas mieszania wkroplono 73 mmole (19,6 g) PBr_3 (10% nadmiar PBr_3). Prędkość wkraplania dobrano w taki sposób, aby temperatura reakcji nie przekraczała 80-90°C. W trakcie wkraplania mieszanina reakcyjna zmieniała kolor z początkowo jasnożółtego, wraz z postępem reakcji stawała się coraz ciemniejsza, a w końcu przybrała kolor ciemnobrązowy. Reakcja syntezy miała przebieg zgodny z równaniem (1).



Po dodaniu całego PBr_3 mieszanie kontynuowano przez ok. 30 min. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną pozostawiono do ostudzenia, po czym mieszając, wylano do wody z lodem. Produkt syntezy ekstrahowano chloroformem, a uzyskany roztwór był następnie kilkakrotnie przemywany wodą destylowaną w celu usunięcia powstających ubocznie związków nieorganicznych, a w końcowej fazie wodą z niewielkim dodatkiem NaHCO_3 , w celu zobojętnienia kwasowego środowiska reakcji poprzez związanie reszty kwasu fosforowego(III). Po oddzieleniu faz, fazę organiczną pozostawiono do wysuszenia nad siarczanem(VI) magnezu. Po wysuszeniu roztwór produktu poddano zateżnieniu na wyparce próżniowej w celu oddestylowania chloroformu. Krystalizację otrzymanego produktu stałego prowadzono z heksanu, a do odbarwienia roztworu użyto granulowanego węgla aktywnego. Białe kryształy sulfidu oddzielono od przesączu i przemyto ochłodzonym heksanem, a następnie wysuszono je w suszarce próżniowej w temperaturze 35°C.

4.5. Synteza sulfidu bis(2-jodoetylowego) [CAS: 408340-06-7]

Do kolby trójszyjnej o objętości 500 ml zaopatrzonej w termometr rtęciowy, chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapnia oraz wkraplacz wiano 250 ml bezwodnego acetonu, w którym następnie rozpuszczono 37,5 g (0,25 mola) osuszonego jodku sodu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 24,5 g (0,1 mola) sulfidu bis(2-bromoetylowego). Mieszaninę intensywnie mieszano. Wkrótce rozpoczęło się wydzielanie osadu bromku sodowego, co było dowodem na to, że reakcja zachodziła zgodnie z równaniem (2).



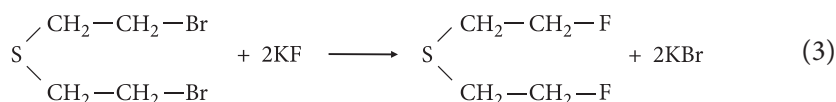
Jodek sodowy będący substratem doskonale rozpuszcza się w acetonie, zaś bromek sodowy będący produktem wytrąca się w postaci osadu, a więc opuszcza środowisko reakcji. Zgodnie z regułą przekory Le Chateliera-Brauna, jeśli w środowisku reakcji dochodzi do zmniejszania stężenia jednego z produktów, to równowaga reakcji przesuwana się w stronę prawą, a więc w stronę powstawania produktów.

Kolejnym krokiem wykonanym podczas syntezy było pozostawienie mieszaniny poreakcyjnej na około 30 minut w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewanie jej przez około 45 minut pod chłodnicą zwrotną w celu doprowadzenia reakcji do końca. Mieszaninę pozostawiono do ostygnięcia, odsączono osad bromku sodu i przemyto go kilkakrotnie acetonem. Następnie, stosując wyparkę rotacyjną, z otrzymanego przesączu odparowano aceton. Otrzymany osad sulfidu bis(2-jodoetylowego) barwy brązowej przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną, a następnie rozpuszczono go w chlorku metylenu i dodawano krystalicznego tiosiarczanu sodu, aż do odbarwienia produktu. Następnie produkt osuszono, a pozostały chlorek metylenu usunięto na wyparce rotacyjnej. Otrzymano produkt o białej barwie, o konsystencji zbrylającego się proszku. Dodatkowo surowy produkt poddano krystalizacji z heksanu.

4.6. Synteza sulfidu bis(2-fluoroetylowego) [CAS: 373-25-1]

Do kolby trójszyjnej o pojemności 1 dm³, wyposażonej dodatkowo w termometr rtęciowy i chłodnicę zwrotną, wiano 0,4 mola (99,2 g) sulfidu bis(2-bromoetylowego) rozpuszczonego w 300 ml acetonu. Następnie sporządzono przesycony roztwór fluorku potasu (0,92 mola — 59,6 g) w glikolu etylenowym (108 ml), który jednorazowo wiano do kolby reakcyjnej podczas intensywnego mieszania. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano do uzyskania temperatury 50-60°C i w tej temperaturze utrzymywano mieszaninę przez kolejne 24 godziny, intensywnie mieszając.

Następnego dnia w mieszaninie reakcyjnej stwierdzono obecność dużych ilości osadu bromku potasu. Po zakończeniu reakcji i ostudzeniu zawartości kolby wstawiono ją do lodówki w celu dalszej krystalizacji bromku potasu. Kolejnym krokiem było odsączenie wytrąconego osadu i zatężenie przesączu poprzez odparowanie acetonu na wyparce rotacyjnej. W następnym etapie zatężoną pozostałość poddano kilkukrotnej ekstrakcji, w pierwszej kolejności heksanem w celu wyekstrahowania niepolarnych zanieczyszczeń, a w drugiej kolejności octanem n-butylu w celu wyekstrahowania i oddzielenia produktu od polarnych zanieczyszczeń. Po oddestylowaniu octanu n-butylu surowy produkt poddano destylacji próżniowej pod ciśnieniem 30 mm/Hg, zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 90-95°C charakterystycznej dla sulfidu bis(2-fluoroetylowego). W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymano bezbarwną ciecz, zgodnie z równaniem (3):

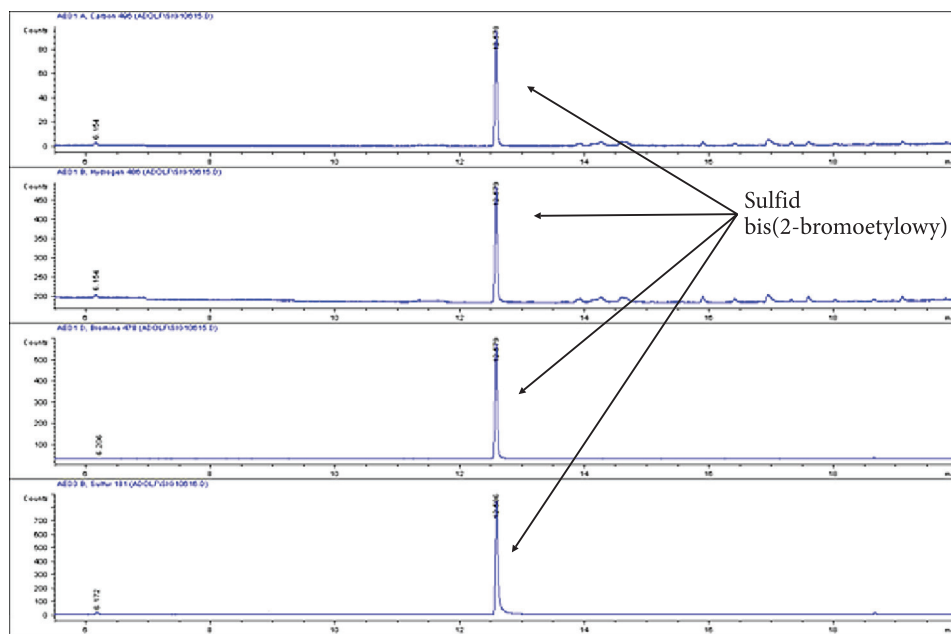


5. Otrzymane wyniki badań

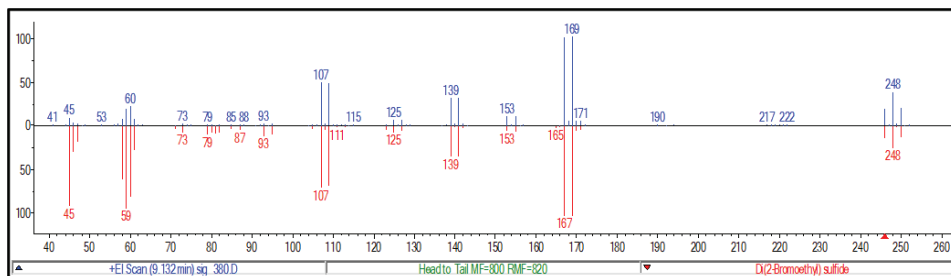
5.1. Dane chromatograficzne i spektralne otrzymanego sulfidu bis(2-bromoetylowego)

Na rysunku 1 przedstawiono chromatogramy pierwiastkowe otrzymane w wyniku analizy otrzymanego sulfidu bis(2-bromoetylowego) za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem emisji atomowej. Do analizy zastosowano kanały następujących pierwiastków: C — 496, H — 486, Br — 478, S — 181. Piki o czasie retencji ok. 12,5 minuty obecne na wszystkich kanałach analizowanych pierwiastków świadczą o poprawności wykonanej syntezy i otrzymaniu sulfidu bis(2-bromoetylowego).

Ponadto przeprowadzono analizę otrzymanego związku chemicznego za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego z tandemowym detektorem mas, w efekcie otrzymano widmo mas przedstawione na rysunku 2. Na podstawie porównania otrzymanego widma z biblioteką NIST potwierdzono obecność sulfidu bis(2-bromoetylowego) w badanej próbce.



Rys. 1. Zestawienie chromatogramów pierwiastkowych otrzymanych w wyniku analizy otrzymanego sulfidu bis(2-bromoetylowego) z wykorzystaniem zestawu GC-AED

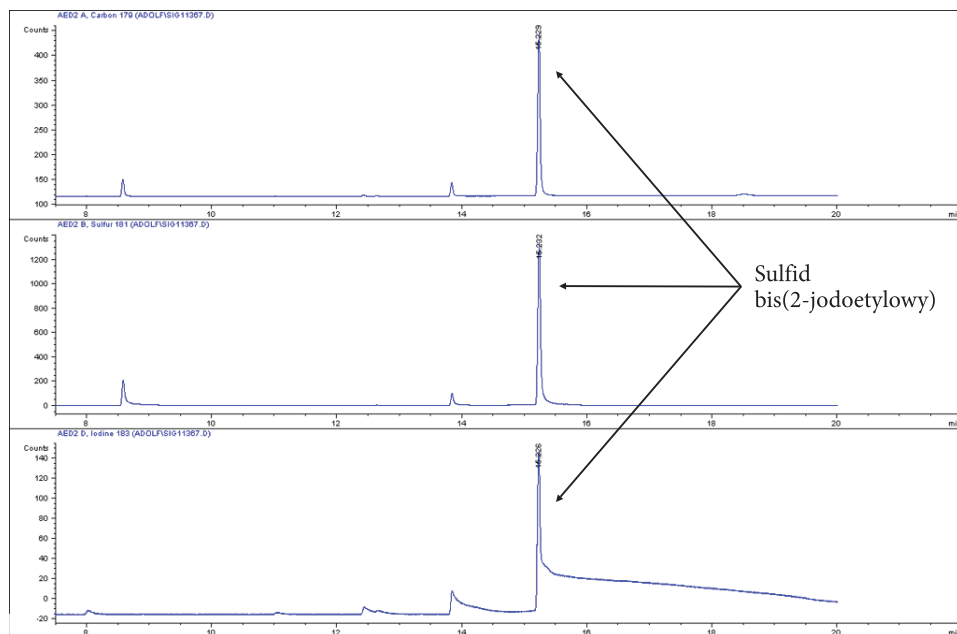


Rys. 2. Widmo mas uzyskanego sulfidu bis(2-bromoetylowego) z wykorzystaniem zestawu GC-MS. Zgodność otrzymanego związku (górze) ze związkiem z biblioteki NIST (dół) wyniosła 91,7%

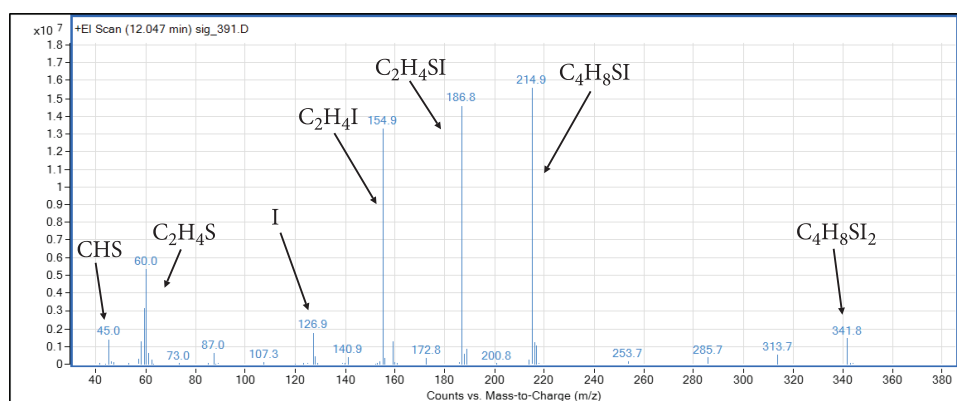
5.2. Dane chromatograficzne i spektralne otrzymanego sulfidu bis(2-jodoetylowego)

Na rysunku 3 przedstawiono chromatogramy otrzymane w wyniku analizy otrzymanego sulfidu bis(2-jodoetylowego) za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem emisji atomowej. Związek ten analizowano, stosując

kanały następujących pierwiastków: C — 179, S — 181, I — 183. Piki o czasie retencji ok. 15,23 min obecne na wszystkich analizowanych kanałach pierwiastkowych świadczą o otrzymaniu jodowego analogu iperytu siarkowego.



Rys. 3. Zestawienie chromatogramów pierwiastkowych uzyskanych w wyniku analizy otrzymanego sulfidu bis(2-jodoetylowego) za pomocą zestawu GC-AED

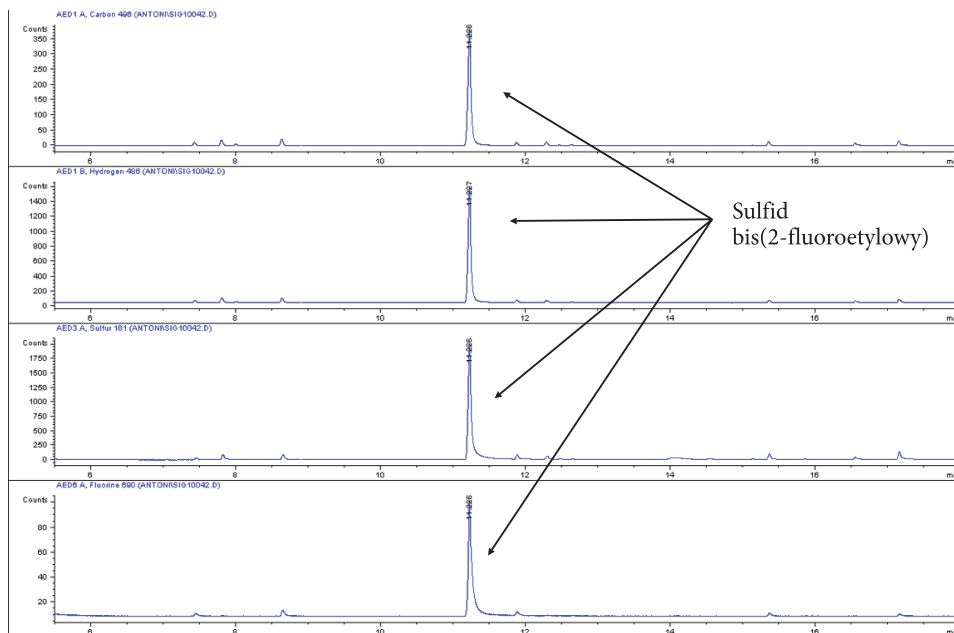


Rys. 4. Widmo mas otrzymanego sulfidu bis(2-jodoetylowego) przy wykorzystaniu zestawu GC-MS

Przeprowadzono także analizę identyfikacyjną otrzymanej substancji za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem mas. W wyniku badania otrzymano widmo mas, które przedstawiono na rysunku 4. W bazach widm, w tym w bibliotece NIST, widmo przedmiotowego sulfidu bis(2-jodoetylowego) nie występuje. Stwierdzono, że sulfid bis(2-jodoetylowy) jest związkiem o małej trwałości, ponieważ nawet podczas przechowywania go w lodówce laboratoryjnej w temperaturze +2°C ulega rozkładowi w ciągu około 70 dni.

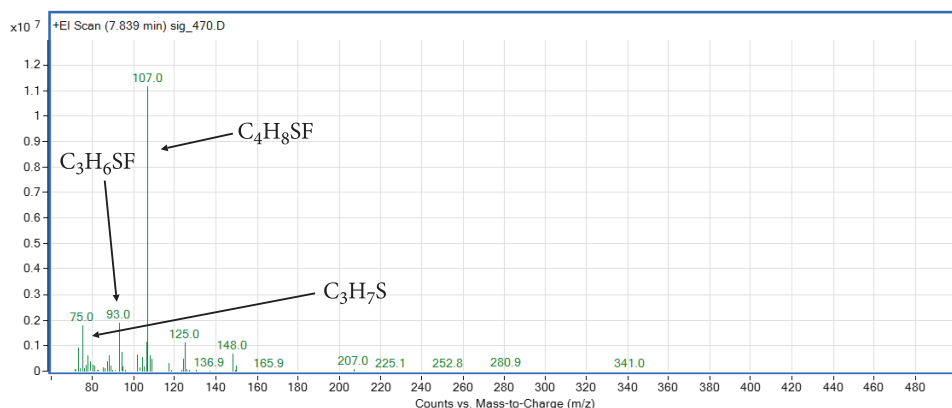
5.3. Dane chromatograficzne i spektralne otrzymanego sulfidu bis(2-fluoroetylowego)

Na rysunku 5 przedstawiono chromatogramy otrzymane w wyniku analizy otrzymanego sulfidu bis(2-fluoroetylowego) za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem emisji atomowej. Związek analizowano, stosując kanały następujących pierwiastków: C — 496, H — 486, S — 181, F — 690. Piki o czasie retencji ok. 11,23 minuty obecne na wszystkich analizowanych kanałach pierwiastkowych świadczą o otrzymaniu fluorowego analogu iperytu siarkowego.



Rys. 5. Zestawienie chromatogramów otrzymanych w wyniku analizy uzyskanego sulfidu bis(2-fluoroetylowego) z wykorzystaniem zestawu GC-AED

Przeprowadzono także analizę identyfikacyjną otrzymanej substancji za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego z tandemowym detektorem mas. W wyniku badania otrzymano widmo mas, które przedstawiono na rysunku 6. W dostępnych bazach, w tym w NIST, widmo przedmiotowego sulfidu bis(2-fluoroetylowego) nie występuje.



Rys. 6. Widmo mas otrzymanego sulfidu bis(2-fluoroetylowego) z wykorzystaniem zestawu GC-MS

6. Podsumowanie wyników i wnioski

W pracy pomyślnie dokonano syntez związków, które dotychczas w literaturze były opisywane bardzo sporadycznie, a przy tym dość dawno. Podstawowe informacje literaturowe na temat zsyntezowanych sulfidów zostały przedstawione w rozdziale 2. Związki te charakteryzują się mniejszym zainteresowaniem, ponieważ świat nauki dotychczas stosował iperyt siarkowy podczas opracowywania metod jego odkażania. Jednak związki te będą doskonale spełniały rolę imitatorów iperytu siarkowego, ograniczając zagrożenie dla zespołów badawczych opracowujących odkażalniki służące do odkażania iperytu.

Syntezę sulfidu bis(2-bromoetylowego) prowadzono używając tiodiglikolu jako substratu, natomiast pochodną jodową i fluorową syntezowano, stosując otrzymany wcześniej analog bromowy, wykorzystując jego dużą reaktywność. Okazuje się, że atom bromu w pozycji β analogu bromowego iperytu można z powodzeniem podstawić innymi atomami halogenów, otrzymując kolejne analogi iperytu siarkowego.

W czasie przechowywania poszczególnych analogów halogenowych iperytu zauważono, że analog jodowy iperytu ulega stosunkowo szybkiemu rozkładowi i już po około 70 dniach przechowywania w lodówce w temperaturze + 2°C dochodzi do jego całkowitego rozkładu, początkowo białe kryształy stają się ciemnobrązowe, a ich liczba maleje w znacznym stopniu.

Praca ta poszerza zakres wiedzy na temat halogenowych pochodnych iperytu siarkowego, dostarczając wiarygodnych danych w postaci widm mas analogów fluorowego i jodowego iperytu siarkowego, które dotychczas nie zostały opublikowane. W kolejnych planowanych pracach zbadane zostaną właściwości chemiczne wszystkich zsyntezowanych pochodnych halogenowych iperytu siarkowego, a otrzymane rezultaty — porównane z właściwościami iperytu siarkowego. Umieszczenie danych spektralnych uzyskanych w tej pracy w bibliotece widm pomoże w poprawnej identyfikacji syntezowanych w przyszłości halogenowych analogów iperytu siarkowego. W rezultacie zapowiadanych badań dokonana zostanie ocena, na ile użyteczne będzie stosowanie wymienionych związków jako niegroźnych imitatorów iperytu.

Praca została częściowo sfinansowana z funduszy Ministerstwa Obrony Narodowej w ramach projektu badawczego GBMON/13-994/2018/WAT.

Artykuł wpłynął do redakcji 23.03.2022 r. Zatwierdzono do publikacji 5.04.2022 r.

Paweł Sura <https://orcid.org/0000-0002-4089-9490>

Stanisław Popiel <https://orcid.org/0000-0001-5557-5061>

Jakub Nawała <https://orcid.org/0000-0001-8367-4577>

LITERATURA

- [1] *Konwencja o zakazie prowadzenia badań, produkcji, składowania i użycia broni chemicznej oraz o zniszczeniu jej zapasów*, Sekretariat Techniczny Organizacji ds. Zakazu Broni Chemicznej (OPCW), Haga 2020.
- [2] *United Nations, United Nations Mission to Investigate Allegations of the Use of Chemical Weapons in the Syrian Arab Republic, Final Report*, 2013 (accessed 15.10.2015), <https://unoda-web.s3.amazonaws.com/wpcontent/uploads/2013/12/report.pdf>.
- [3] SPIANDORE M., PIRAM A., LACOSTE A., PREVOST P., MALONI P., TORRE F., ASIA L., JOSSE D., DOUMENQ P., *Efficacy of scalp hair decontamination following exposure to vapors of sulfur mustard simulants 2-chloroethyl ethyl sulfide and methyl salicylate*, Chem. Biol. Interact., 267, 2017, 74-79.
- [4] DARCHINI-MARAGHEH E., BALALI-MOOD M., *Delayed Complications and Long-term Management of Sulfur Mustard Poisoning: Recent Advances by Iranian Researchers (Part I of II)*, Iran J Med Sci., 43, 2018, 103-124.
- [5] LÜLING R., SINGER H., POPP T., JOHN H., BOEKHOFF I., THIERMANN H., DAUMANN L.J., KARAGHIOSSOFF K., GUDERMANN T., STEINRITZ D., *Sulfur mustard alkylates steroid hormones and impacts hormone function in vitro*, Arch. Toxicol., 93, 2019, 3141-3152.
- [6] BARTELT-HUNT S.L., KNAPPE D.R.U., AND BARLAZ M.A., *A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for the Study of Environmental Behavior*, Crit. Rev. Env. Sci. Technol., 38, 2008, 112-136.

- [7] AGRAWAL M., SAVA GALLIS D.F., GREATHOUSE J.A., SHOLL D.S., *How useful are common simulants of chemical warfare agents at predicting adsorption behavior*, J. Phys. Chem. C, 122, 2018, 26061-26069.
- [8] MCKENNA J., DHUMMAKUPT E.S., CONNELL T., DEMOND P.S., MILLER D.B., NILLES J.M., MANICKE N.E., GLAROS T., *Detection of chemical warfare agent simulants and hydrolysis products in biological samples by paper spray mass spectrometry*, Analyst, 142, 2017, 1442-1451.
- [9] JORGENSEN T., GIRMA B., HANSEN T.K., BECHER J., UNDERHILL A.E., HURSTHOUSE M.B., HARMAN M.E., KILBURN J.D., *Synthesis and Crystal Structure of New Tetrathiafulvalene Derivatives Incorporated into Thiacycrown Ether Macrocycles*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 21, 1992, 2907-2911.
- [10] HELFRICH O.B., REID E.E., *Reaction and derivatives of β , β' -Dichloro-ethyl sulfide*, J. Am. Chem. Soc., 42, 1920, 1208-1232.
- [11] KHARASCH M.S., WEINHOUSE S., JENSEN E.V., *The Preparation and Properties of 2-Chloro-2'-fluorodiethyl Sulfide*, Department of Chemistry, University of Chicago, 1954.
- [12] WITKIEWICZ Z. (red.), *1000 słów o chemii i broni chemicznej*, Wyd. I, Wydawnictwo MON, Warszawa 1987.
- [13] LEWIS R.A., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, John Wiley & Sons, 2016, 440.
- [14] EL-GENDY NOUR SHAFIK, NASSAR NABIL HUSSEIN MOHAMED, *Biodesulfurization in Petroleum Refining*, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2018.
- [15] GROCHOWSKI J., GŁOZAK S., *Chemia środków trujących*, WAT, Warszawa 1973.
- [16] MALATESTA P., D'ATRI B., β , β' -difluoro dietil-solfuro, *La Ricerca Scientifica*, 22, 1952, 1589-1592.
- [17] DRZEWIŃSKI Ł., *Bojowe środki trujące*, wydawnictwo własne autora, 2017, 59-60.

P. SURA, S. POPIEL, J. NAWAŁA

Synthesis of halogen analogues of sulfur mustard

Abstract. Bis(2-chloroethyl) sulfide, known as mustard gas (HD), is a well-known, poisonous warfare agent whose first use on the battlefield dates back to the First World War. However, there are halogen analogues which, instead of two chlorine atoms bonded to carbon atoms in the beta position, have bromine, iodine, or fluorine atoms. These compounds were not used for military purposes and they were not covered by the Chemical Weapons Convention (CWC). Moreover, these are the substances that are very poorly described in the literature. However, due to their chemical structure and properties, they can be excellent imitators of sulfur mustard, used to carry out a number of tests without the need to use the above-mentioned chemical warfare agent. Halogen analogues of sulfur mustard can be used to study the course and kinetics of electrophilic and nucleophilic reactions, as well as to conduct the decontamination process, including its effectiveness, in much safer conditions, while maintaining the credibility of the results. The article reviews the literature data on the properties of halogen analogues of sulfur mustard and it presents descriptions of the synthesis of these compounds. Then, their analysis was carried out using gas chromatography coupled with an atomic emission detector (GC-AED) and gas chromatography with a mass spectrometer (GC-MS). As a result of the performed syntheses and analyses, it was possible to obtain the assumed chemicals and to collect their mass spectra, while the spectra of bis (2-iodoethyl) sulfide and bis (2-fluoroethyl) sulfide are not available in commercial mass libraries.

Keywords: halogen analogues of sulfur mustard, synthesis and analysis, gas chromatography, atomic emission spectrometry, mass spectrometry

DOI: 10.5604/01.3001.0015.8773

