

Реакции нитрования под действием импульсного излучения горячей плазмы.

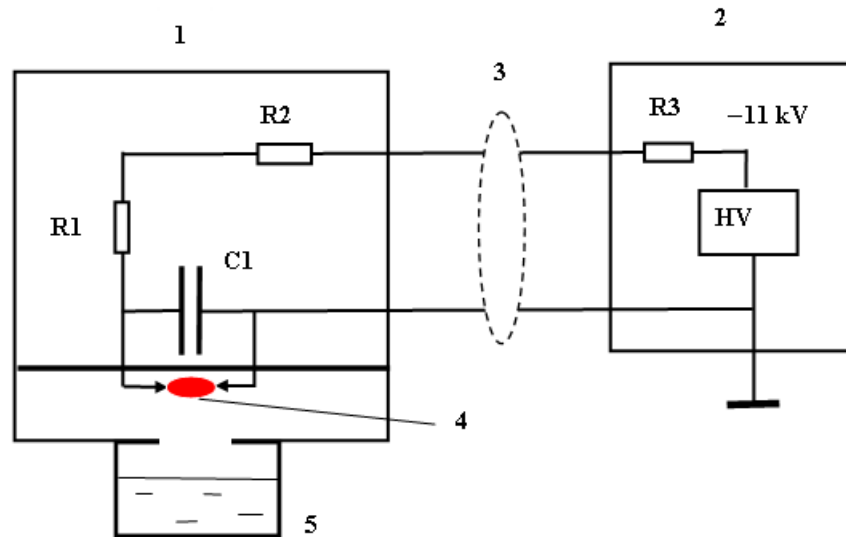
Доклад вед. научн. сотр. Пискарева И.М., доц. Аристовой Н.А.,

проф. Ивановой И.П., вед. электроника Ушканова В.А.

Содержание.

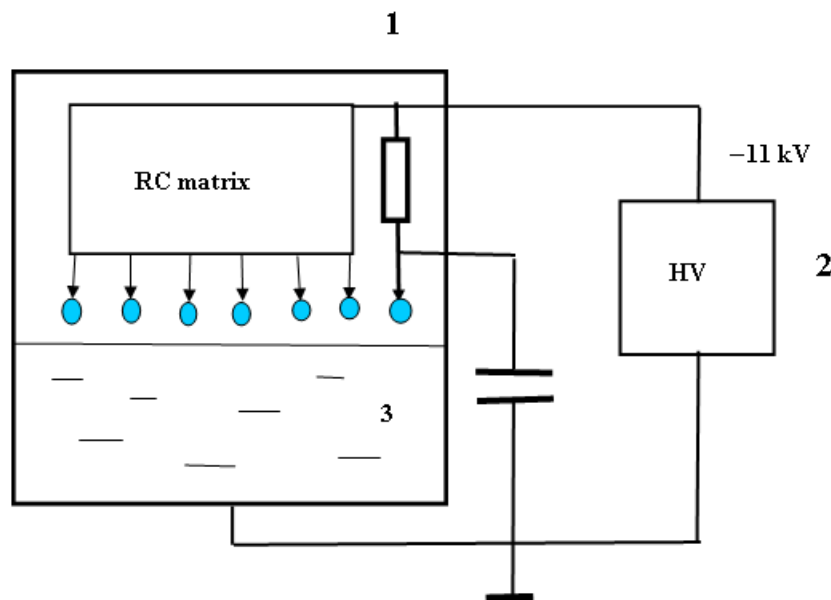
1. Техника генерирования химически активных частиц.
Генератор импульсного излучения горячей плазмы ИР10.
Генератор холодной плазмы коронного электрического разряда.
2. Окисление и нитрование ароматических соединений.
Нитрование фенола. Плазмой активированная вода.
Нитрование тирозина.
Окисление гидрохинона.
3. Плазменный искровой разряд для генерирования стерилизующей жидкости.
4. Возможные применения результатов исследований.

Генератор импульсного излучения горячей плазмы ИР10



Активными частицами, образующимися под действием импульсного излучения горячей плазмы в воде, являются радикалы $\text{HO}_2\bullet$, перекись водорода, азотистая кислота и комплекс (...ONOON/ONOO—... , $\text{pK}_a = 6.8$), распадающийся длительное время на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту. Энергия, выделяемая в искровом разряде за 20 минут составляла 710 ± 40 Дж на 10 мл обрабатываемого раствора.

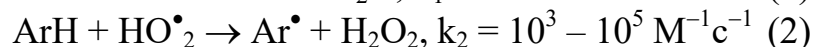
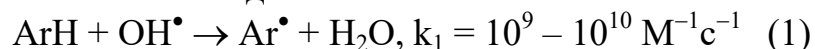
Генератор холодной плазмы коронного электрического разряда.



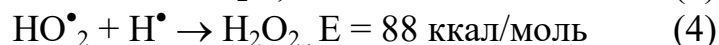
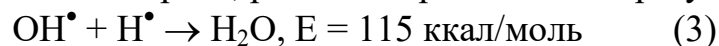
Активными частицами, образующимися в коронном разряде в присутствии паров воды, являются радикалы $\text{OH}\bullet$, перекись водорода и озон. Энергия, выделяемая в коронном разряде, составляла 1100 ± 60 Дж и 2200 ± 120 Дж на 10 мл обрабатываемого раствора за 20 и 40 минут соответственно.

Возможные каналы реакций

В случае окисления ароматического кольца начальную стадию реакции можно записать в виде:



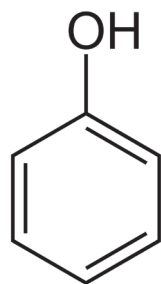
В реакциях отрыва атома водорода от ароматического кольца (реакции 1, 2) выделяется энергия, равная энергии связи образующейся молекулы:



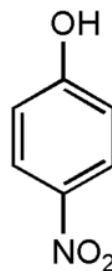
Энергия, высвобождающаяся в реакциях (3) и (4) используется для отрыва атома водорода от молекулы. Если энергии недостаточно, то отрыв атома водорода в реакциях (1) и (2) невозможен. Энергия отрыва атома водорода для ароматического кольца составляет 89 ккал/моль. Отсюда следует, что ароматическое кольцо может окисляться радикалами OH^\bullet , и не может окисляться радикалами HO_2^\bullet .

Поскольку под действием излучения плазмы образуются азотсодержащие соединения, то конкурирующей реакцией будет нитрование, присоединение группы NO_2^\bullet .

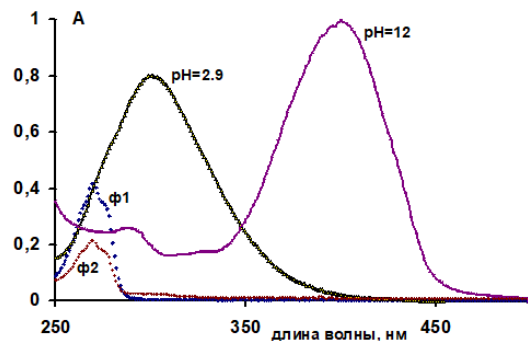
Нитрование фенола. Плазмой активированная вода (АПВ).



Фенол



4-нитрофенол



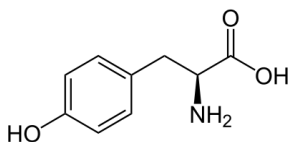
Оптическая плотность А (отн. ед.) исходного раствора фенола 0.265 ммоль/л (ф1); того же раствора, смешанного с азотной кислотой рН=2.7 в соотношении 1:1 (ф2); раствора фенола 0.265 ммоль/л, смешанного с АПВ, обработанной излучением генератора ИР10 в течение 15 минут 1:1 на второй день после смешивания (рН = 2.9); раствора (рН = 2.9), в который на второй день после смешивания добавлены кристаллы щелочи NaOH (рН = 12).

Таблица. Концентрация 4-нитрофенола, образовавшегося при непосредственном воздействии излучения на раствор фенола и через активированную плазмой воду АПВ.

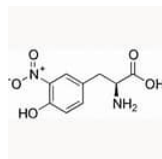
Условия эксперимента	Концентрация 4-нитрофенола
Непосредственное воздействие	$(5.9 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ моль/л
Через АПВ	$(6.4 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ моль/л

Нитрование тирозина.

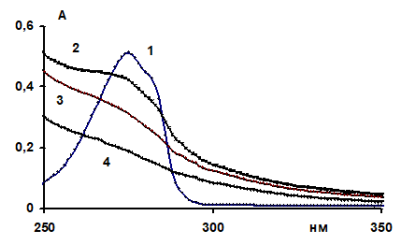
Нитрование тирозина.



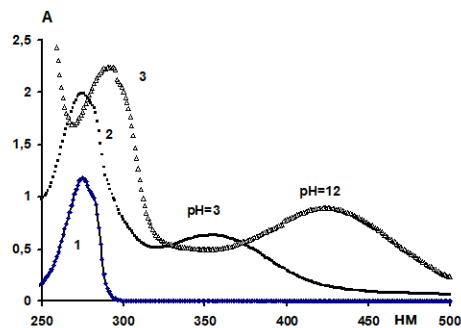
Тирозин



Нитротирозин



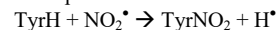
Спектр поглощения раствора тирозина (1 – исходного) и после обработки холодной плазмой коронного электрического разряда в течение времени: 20 минут (2), 30 минут (3) и 40 минут (4). Ароматическое кольцо разрушается.



Спектр поглощения раствора тирозина: (1) – исходного; (2) - через 2 дня после обработки импульсным излучением горячей плазмы в течение 20 минут (рН = 3). (3) – тот же раствор после введения кристаллического NaOH до уровня рН = 12. Ароматическое кольцо не разрушается. Появляется нитротирозин.

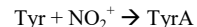
Механизм нитрования тирозина.

Процесс нитрования ароматического кольца тирозина можно записать через начальное и конечное состояние:

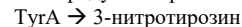


Энергия связи атома водорода в ароматическом кольце тирозина ~ 89 ккал/моль, энергия связи группы NO_2^* , присоединившейся на место атома водорода, ~ 19 ккал/моль. Поэтому реакция нитрования тирозина экзотермическая, выделяется энергия ~ 70 ккал/моль. Энергетически наиболее вероятно образование 3-нитротирозина. В литературе обсуждаются два возможных механизма реакции: радикальный и через образования иона нитрония NO_2^+ .

При взаимодействии с ионом нитрония образуется промежуточное состояние.



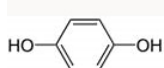
При распаде промежуточного состояния выделяется энергия и образуется конечный продукт нитрования.



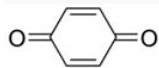
Образование промежуточного состояния – медленная стадия. Согласно экспериментальным данным, когда 3-нитротирозин появляется на второй день после обработки, она может продолжаться 2 – 3 дня.

Окисление гидрохинона.

Окисление гидрохинона.

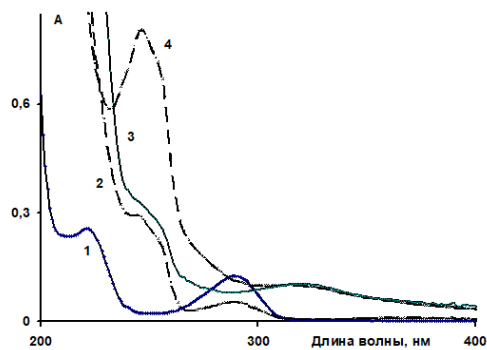
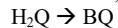


Гидрохинон



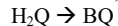
Бензохинон

Окисление, гидрохинон превращается в бензохинон



Оптическая плотность A , относительные единицы, (absorbance) раствора гидрохинона H_2Q концентрацией 40 мг/л сразу после обработки импульсным излучением генератора ИР10 при дозе 2100 Дж (кривая 2). Кривая 1 - спектр исходного раствора гидрохинона концентрацией 40 мг/л. Кривые 3, 4 - H_2Q (10 мл) + вода (10 мл) на второй день после смешивания с водой, обработанной излучением генератора ИР10 дозами: 3 - 2100 Дж и 4 - 350 Дж.

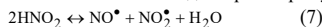
Окисление, гидрохинон превращается в бензохинон



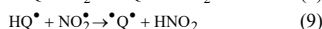
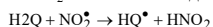
Нитрование не происходит.

Окисление гидрохинона азотистой кислотой.

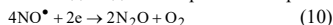
Для азотистой кислоты в водном растворе существует равновесие:



Радикал NO_2^* может взаимодействовать с гидрохиноном:



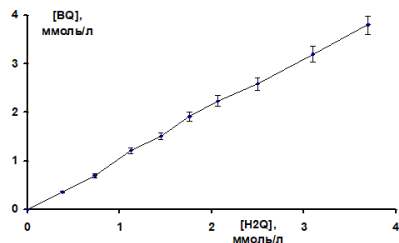
В этом процессе регенерируется азотистая кислота и образуется бирадикал Q^* . Для того, чтобы завершить окисление $\text{H}_2\text{Q} \rightarrow \text{BQ}$, бирадикал Q^* должен отдать два электрона. Электроны может принять радикал NO^* :



Так как азотистая кислота регенерируется, то процесс окисления гидрохинона в бензохинон является цепным. Цепной характер реакции подтверждается экспериментом, см. таблицу 1.

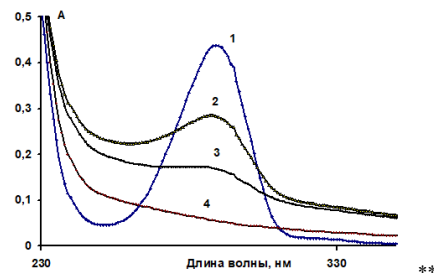
Таблица 1. Концентрации реагентов в реакции $\text{NaNO}_2(\text{HNO}_2) + \text{H}_2\text{Q} \rightarrow \text{BQ}$.

Концентрация реагентов, моль/л			
Case	HNO_2	Исходный H_2Q	Продукт BQ
1)	$(2.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(1.94 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	$(1.89 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$
2)	$(2.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(2.61 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(2.76 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$



Зависимость концентрации образующегося в реакции бензохинона $[\text{BQ}]$, ммоль/л, от концентрации гидрохинона $[\text{H}_2\text{Q}]$, ммоль/л, при дозе облучения 350 Дж. Концентрация активных частиц, образующихся в дистиллированной воде при такой дозе, равна 1 ммоль/л.

Окисление гидрохинона активированной излучением плазмы воды является цепной реакцией.

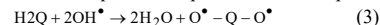


Оптическая плотность A (отн. ед) раствора гидрохинона концентрацией 22 мг/л после обработки холодной плазмой коронного электрического разряда. Кривая 1 – исходный раствор, 2 – доза 600 Дж, 3 – 900 Дж, 4 – 1500 Дж, все дозы на 10 мл раствора.

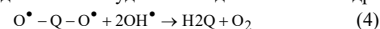
Гидрохинон не окисляется в бензохинон гидроксильными радикалами, а сразу разрушается.

Первая стадия окисления гидроксильным радикалом:

гидроксильный радикал отрывает атом водорода:



Образовавшийся бирадикал $\text{O}^* - \text{Q} - \text{O}^*$ может превратиться в бензохинон, если отдаст два электрона. Если отдавать электроны некуда, бирадикал снова будет взаимодействовать с гидроксильным радикалом:



Обратно образуется гидрохинон. Т.е. если в растворе нет вещества, способного принять электроны, окисление $\text{H}_2\text{Q} \rightarrow \text{BQ}$ невозможно. Будет происходить разрушение бензольного кольца, при этом пик 288 нм, связанный с гидрохиноном, пропадает, появляются низкомолекулярные соединения, поглощающие в области $\lambda < 230$ нм

Пара гидрохинон – бензохинон рассматривается как возможный накопительный элемент водорода.

Применение

Плазменный искровой разряд для генерирования стерилизующей жидкости.

Генератор аэрозольной смеси для обеззараживания поверхностей создан на основе научных данных, полученных в НИИЯФ МГУ, фирмой "ПЛАЗМА", Москва.
Журнал "Химия Высоких Энергий" 2022, . 56, №2, с. 115-119.

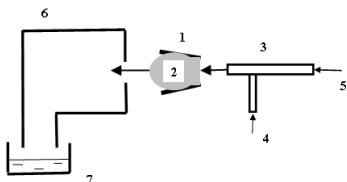
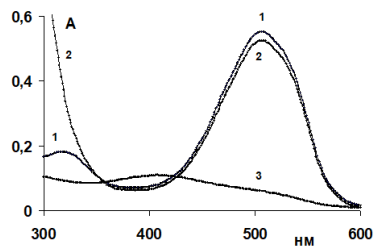
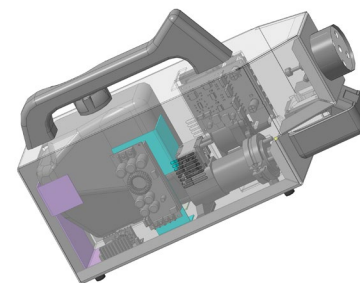


Схема эксперимента с аэрозольной струей. 1 – разрядные электроды; 2 – область скользящего разряда; 3 – форсунка; 4 – подача воды; 5 – подача воздуха; 6 – блок улавливания аэрозольной смеси; 7 – сбор осадка аэрозольной смеси.



Оптическая плотность раствора метилового оранжевого А: 1 – исходный раствор метилоранжа (МО); 2 – МО + 3% H_2O_2 ; 3 – МО + осадок аэрозольной смеси.

Аэрозольная смесь окисляет метилоранж, который не окисляется перекисью водорода.



Спасибо за внимание