

УДК 544.43

НИТРОВАНИЕ ФЕНОЛА ВОДОЙ, АКТИВИРОВАННОЙ ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ГОРЯЧЕЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. И. М. Пискарев*

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобелыцина, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, (НИИЯФ МГУ), Ленинские горы, 1, стр. 2, ГСП-1, Москва, 119234 Россия

*E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 12.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Исследовалось нитрование фенола водой, активированной импульсным излучением горячей плазмы искрового электрического разряда (АПВ). Долгоживущими азотсодержащими активными частицами, накапливающимися в воде за время обработки, являются азотистая кислота и комплекс $\dots\text{ONOON}/\text{ONO}\text{O}^-$, распадающийся на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту. Их концентрация в АПВ после 10 мин обработки $\sim 10^{-3}$ моль/л. При смешивании АПВ с фенолом в соотношении 1 : 1 идентифицированным продуктом реакции является 4-нитрофенол. Выход нитрования через АПВ равен выходу нитрования при прямом действии излучения горячей плазмы на раствор фенола.

Ключевые слова: излучение горячей плазмы, нитрование, фенол, плазмой активированная вода, 4-нитрофенол

DOI: 10.31857/S0023119323040113, **EDN:** QOAAFV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активированная плазмой вода (АПВ) вызывает все больший интерес, так как она может быть использована как в научных исследованиях, так и в различных приложениях. В работе [1] дается обзор способов генерации АПВ под действием холодной плазмы, механизмов образования активных частиц и некоторых приложений в биологии. АПВ может быть применена для дезинфекции медицинского оборудования [2], подавления роста бактерий [3], поддержания работоспособности биопленок [4]. Активность воды связана с образованием под действием холодной плазмы долгоживущих активных частиц [5]. С научной точки зрения представляет интерес нитрование ароматических соединений [6].

Нитрование – реакция введения нитрогруппы NO_2 в молекулы органических соединений. Реакция нитрования может протекать по электрофильному, нуклеофильному или радикальному механизму. Активной частицей в этих реакциях являются соответственно катион нитрония NO_2^+ , нитрит-ион NO_2^- и радикал $\text{NO}_2^\bullet$. Процесс нитрования заключается в замещении атома водорода у атомов С, N, O или присоединении нитрогруппы по кратной связи. Первой стадией нитрования может быть нитрозирование, присоединение группы NO. Для фенола возможно нитрози-

рование и нитрование. Место присоединения нитрогруппы определяется ориентантом, роль которого играет группа OH [7]. Продуктом нитроирования фенола является 4-нитрозофенол [8]. Продуктом нитрования фенола является 4-нитрофенол [9].

Нитрование по электрофильному механизму осуществляется в смеси концентрированных азотной и серной кислот. В такой смеси генерируется ион нитрония, который является основным нитрующим агентом [7]. Выход 4-нитрофенола достигает 80% от концентрации исходного продукта. Присоединенная нитрогруппа сильно понижает реакционную способность ароматического кольца к электрофильным реагентам, поэтому вероятность вторичного нитрования с образованием других соединений, кроме 4-нитрофенола, значительно меньше. Вероятность образования 4-нитрозофенола как конечного продукта в кислой среде при $\text{pH} < 5$ практически равна нулю, поэтому при использовании в качестве нитрующих реагентов серной и азотной кислот 4-нитрозофенол не накапливается, он образуется и расходуется как промежуточный продукт [8]. Нитрование проводится с использованием концентрированных реагентов и, в ряде случаев, при повышенной температуре. В работах [10–12] рассмотрена возможность осуществления реакции нитрования фенола с использованием катализаторов.

В работе [13] на примере тирозина показано, что под действием импульсного излучения горячей плазмы искрового электрического разряда происходит нитрование тирозина по электрофильному механизму через катион нитрония с образованием 3-нитротирозина. То есть установлено, что нитрование возможно с использованием импульсного излучения горячей плазмы.

Под действием импульсного излучения горячей плазмы в воде образуются долгоживущие реакционно-способные продукты, поэтому вода становится активированной. Механизм образования активных частиц в воде под действием импульсного излучения горячей плазмы рассмотрен в работах [14–16]. В результате распада накопившихся продуктов активность воды со временем уменьшается, но она сохраняет активность до 14 сут [14]. Поэтому представляет интерес изучить процесс нитрования под действием воды, активированной импульсным излучением горячей плазмы искрового разряда и сравнить его с прямым действием излучения на раствор.

Целью данной работы является определение характеристик реакции нитрования фенола в водном растворе при непосредственном действии импульсного излучения на раствор и при косвенном воздействии через АПВ.

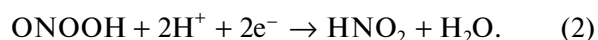
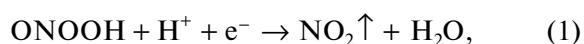
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Генератор искрового разряда

Дистиллированная вода активировалась импульсным излучением горячей плазмы генератора ИР10 [15, 16]. Рабочим газом служил воздух при атмосферном давлении. Область газа, в которой происходил разряд, излучала как черное тело, нагретое до температуры $\sim 10^4$ К. Максимум спектра излучения приходился на длину волны 220 нм [17]. Полная длительность импульса тока 100 мкс, передний фронт 50 нс, энергия в импульсе 5.9×10^{-2} Дж, частота повторения импульсов 10 Гц, мощность, выделяемая в разряде, составляла 0.59 Дж/с. Интенсивность УФ излучения генератора ИР10, определенная иодометрическим методом, составляла $(1.26 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ моль $(\text{см}^2 \text{с})^{-1}$ [17] на расстоянии 30 мм от области разряда. Условия разряда были подобраны так, что плазма искрового разряда была слабо ионизована, степень ионизации меньше 0.1%. Электронная плотность $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и энергия электронов не превышала 1 эВ [15, 16]. Разрядная полость через отверстие диаметром 20 мм соединена со стеклянной чашкой Петри диаметром 40 мм, в которую помещается проба обрабатываемой жидкости объемом 10 мл. Расстояние от области разряда до поверхности жидкости 30 мм. Энергия, выделяемая в искровом разряде за 20 мин составляла 710 ± 40 Дж.

Концентрация нитрующих агентов

Активными продуктами, образующимися в воде под действием импульсного излучения, были радикалы $\text{HO}_2^\bullet$, перекись водорода, азотистая кислота и комплекс ($\dots\text{ONOOH}/\text{ONOO}^- \dots$), распадающийся на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту [15, 16]. Радикалы $\text{HO}_2^\bullet$ коротко живущие, они являлись активным продуктом только в момент действия излучения. Перекись водорода не является нитрующим агентом. В кислой среде, которая создается в воде после воздействия излучения, при распаде комплекса образуется пероксиазотистая кислота. Распад пероксиазотистой кислоты возможен по двум каналам [18]:



В работе [13] установлено, что нитрование под действием излучения плазмы происходит по электрофильному механизму, поэтому NO_2 в реакции (1) выделяется из раствора в газообразном виде и не дает вклад в нитрование. Возможным нитрующим агентом остается азотистая кислота. Азотистая кислота в течение двух суток распадается на азотную кислоту [15, 16], поэтому ее концентрация (величина pH раствора) определяет концентрацию нитрующих агентов.

Нитрование — медленный процесс, так как реакция идет через образование промежуточного состояния [13]. После распада промежуточного состояния выделяется энергия и образуется конечный продукт нитрования. Поэтому спектры растворов фенола, обработанных излучением плазмы, и растворов фенола после смешивания с АПВ в соотношении 1 : 1 измерялись через два дня после воздействия излучения. Количество активных частиц, образовавшейся под действием излучения и распавшихся до азотной кислоты, линейно растет со временем обработки [19].

Спектры поглощения растворов измерялись спектрофотометром СФ-102, фирма Аквилон, Россия. Величина pH измерялась прибором Эксперт-001 фирмы Эконикс, Москва. Концентрация веществ определялась на основании коэффициентов экстинкции (фенол: $\lambda = 270$ нм, $\epsilon = 1.45 \times 10^3$ л $(\text{моль см})^{-1}$, (4-нитрофенол: при кислотности pH 3, $\lambda = 300$ нм, $\epsilon = 12800$ л $(\text{моль см})^{-1}$, в щелочной среде при pH 12, $\lambda = 401$ нм, $\epsilon = 18380$ л $(\text{моль см})^{-1}$) [9]. Выход продуктов определялся путем выполнения 5 серий независимых измерений и последующего усреднения результатов. Во всех экспериментах использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода с pH 6.5.

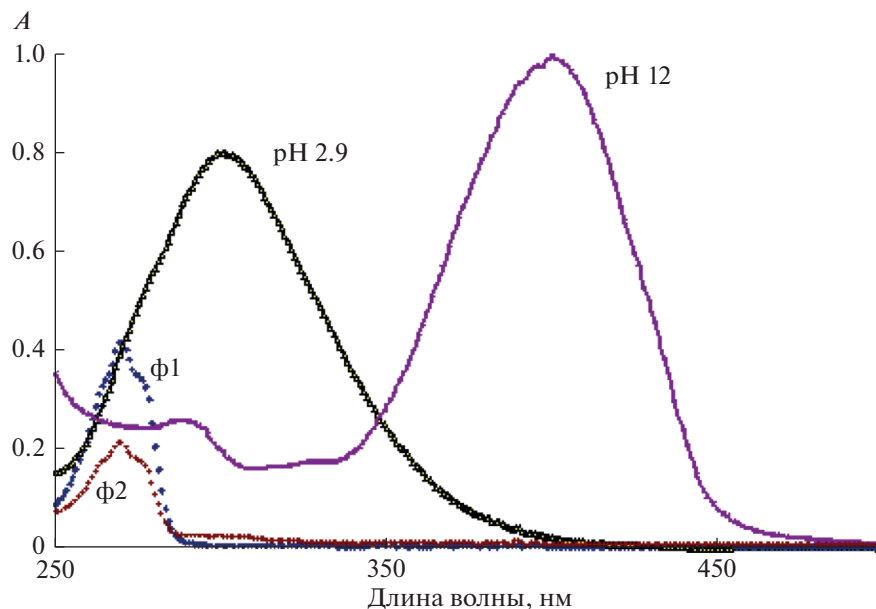


Рис. 1. Оптическая плотность A (отн. ед.) исходного раствора фенола 0.265 ммоль/л (ф1); того же раствора, смешанного с азотной кислотой pH 2.7 в соотношении 1 : 1 (ф2); раствора фенола 0.265 ммоль/л, смешанного с АПВ, обработанной излучением генератора ИР10 в течение 15 мин 1 : 1 на второй день после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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификация 4-нитрофенола

Оптическая плотность растворов фенола: исходного 0.265 ммоль/л (кривая ф1), смешанного с азотной кислотой pH 2.7 (кривая ф2) и после смешивания с АПВ 1 : 1, обработанной в течение 15 мин (кривая pH 2.9), представлена на рис. 1. Кислотность смешанного с АПВ раствора pH 2.9. Из рисунка видно, что вместо пика поглощения фенола при $\lambda = 270$ нм (кривая ф1) в смеси с АПВ появляется пик $\lambda = 300$ нм (кривая pH 2.9). При смешивании с азотной кислотой pH 2.7 (кривая ф2) положение и форма пика поглощения фенола не меняется. Это означает, что азотная кислота при данном значении pH не взаимодействует с фенолом. Пик 300 нм может быть связан с образованием азотной кислоты и 4-нитрофенола. Оптическая плотность пика 300 нм равна $A = 0.8$ (рис. 1). Если предположить, что этот пик связан с азотной кислотой, то с учетом разбавления концентрация азотной кислоты должна составить 0.22 моль/л (коэффициент экстинкции азотной кислоты $\epsilon = 7$ л (моль см) $^{-1}$ [16]), что соответствует значению pH 0.64. Фактическое значение кислотности pH 2.9. Следовательно, пик 300 нм не может быть связан с азотной кислотой.

Для идентификации продукта был сделан дополнительный эксперимент. Известно, что в щелочной среде пик 4-нитрофенола 300 нм смещается в сторону более длинных волн, $\lambda = 401$ нм [9]. Поэтому в раствор фенола, смешанного с АПВ, через два дня после смешивания вводился кристаллический NaOH до получения кислотности

pH 12. Спектр поглощения получившегося щелочного раствора представлен на рис. 1 (кривая pH 12). Из рисунка видно, что при увеличении pH от 2.9 до 12 в спектре пропадает пик поглощения 300 нм и появляется пик 401 нм. Положение максимума и форма спектра поглощения (рис. 1) раствора с pH 12 подобна наблюдаемой в работе [8] для 4-нитрофенола в щелочной среде. Поэтому можно утверждать, что пик 300 нм связан с 4-нитрофенолом. Если щелочь вводить в раствор сразу после обработки, пики 300 и 401 нм не появляются. Это связано с механизмом реакции, ион нитрония в щелочной среде нейтрализуется [13]. Таким образом, одним из продуктов, образовавшихся при смешивании АПВ с раствором фенола, является 4-нитрофенол.

Кинетика накопления 4-нитрофенола

Исследовалась зависимость выхода 4-нитрофенола в реакции фенола с АПВ от концентрации фенола в пробах с концентрацией фенола 0.042–2.65 ммоль/л после смешивания проб с АПВ 1 : 1 для времени обработки АПВ 10 мин (доза 350 ± 20 Дж). Возможны два предельных случая. Концентрация фенола $[Ph]$ больше концентрации активных частиц:



И концентрация фенола меньше концентрации активных частиц:



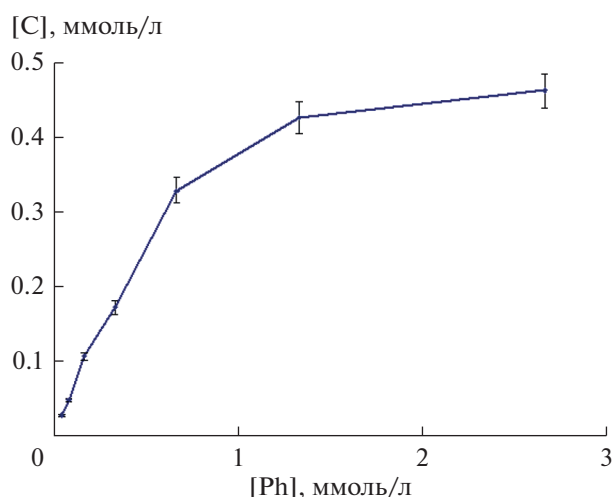


Рис. 2. Зависимость концентрации 4-нитрофенола $[C]$, ммоль/л, в смеси 1 : 1 раствора фенола с АПВ, обработанной импульсным излучением горячей плазмы в течение 10 мин, через два дня после смешивания растворов от концентрации фенола в смеси, $[Ph]$, ммоль/л.

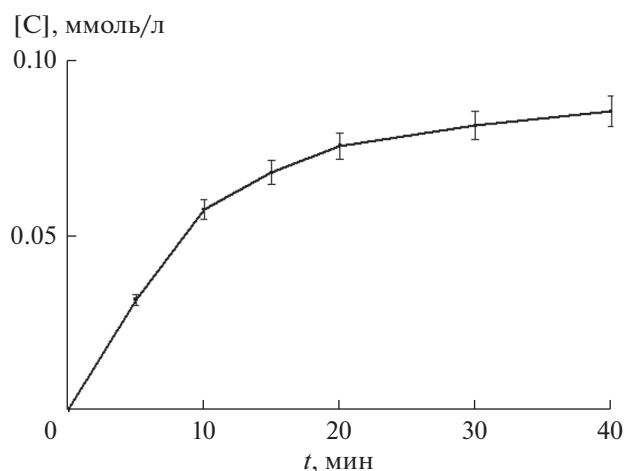


Рис. 3. Зависимость концентрации 4-нитрофенола $[C]$, ммоль/л, образовавшегося в смеси фенола с АПВ 1 : 1 от времени обработки воды t , мин, импульсным излучением горячей плазмы через два дня после смешивания растворов.

Зависимость концентрации 4-нитрофенола в смеси раствора фенола с АПВ 1 : 1 от концентрации фенола в исходной пробе при времени воздействия излучения на воду 10 мин представлена на рис. 2. Видно, что концентрация образовавшегося 4-нитрофенола растет с увеличением концентрации фенола в пробе и выходит на плато. Кислотность воды после обработки pH 3. Концентрация активных частиц в пробе с учетом разбавления раствором фенола составляет 0.5 ммоль/л. Максимальная концентрация фенола (рис. 2) равна 2.65 ммоль/л. Мак-

симальная концентрация 4-нитрофенола в пробе составляет 0.46 ± 0.03 ммоль/л (см. рис. 2). То есть условие (3) выполняется. При выполнении условия (3) 92% активных частиц (в пределах ошибок практически все) могут расходоваться на нитрование с образованием 4-нитрофенола. Остальные возможные продукты не идентифицированы, но их вклад мал.

Исследовалась зависимость выхода 4-нитрофенола в реакции с АПВ при концентрации фенола в пробе 0.132 ммоль/л от времени обработки до 40 мин (доза до 1450 ± 50 Дж). Результаты представлены на рис. 3. Концентрация активных частиц, нарабатанных за 40 мин, с учетом разбавления при смешивании жидкостей равна 2 ммоль/л, а концентрация фенола в пробе 0.132 ммоль/л. То есть выполняется условие (4). Видно, что концентрация 4-нитрофенола растет со временем обработки. За 40 мин концентрация практически выходит на плато и составляет 0.085 ммоль/л. Максимальная доля образовавшегося 4-нитрофенола при концентрации фенола 0.132 ммоль/л составляет примерно 65% от его начальной концентрации, при этом расходуется 4.25% активных частиц. При большой концентрации активных частиц на нитрование расходуется их малая доля. Так как реакция нитрования медленная, конкурируют реакция нитрования и распада активных частиц на азотную кислоту (5).



Азотная кислота, как было установлено выше, при pH ~ 3 не дает заметный вклад в нитрование. При уменьшении концентрации фенола меньшая доля активных частиц расходуется на нитрование, так как значительная доля активных частиц гибнет и превращается в азотную кислоту.

Дополнительно сравнивался выход 4-нитрофенола при прямом воздействии излучения на раствор фенола 0.265 ммоль/л и через АПВ. Для этого делали два измерения: 1) раствор фенола обрабатывался излучением плазмы 10 мин, после чего проба смешивалась с дистиллированной водой 1 : 1; и 2) АПВ нарабатывалась в течение 10 мин, после чего эта вода смешивалась с пробой раствора фенола 1 : 1. Объем всех проб был 10 мл, смеси 20 мл. Спектры поглощения, позволяющие определить концентрацию продуктов, измерялись через два дня после обработки. В каждом эксперименте делали по 5 повторов. Средние значения выходов представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что в пределах ошибок измерений концентрация 4-нитрофенола, образующегося при непосредственном воздействии излучения на раствор фенола, и при взаимодействии с водой, активированной в течение того же времени обработки, одинакова. Это означает, что АПВ можно получать в отдельном реакторе, после чего

Таблица 1. Концентрация 4-нитрофенола, образовавшегося при непосредственном воздействии излучения на раствор фенола и через 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

ее смешивать с раствором вещества, которое нужно нитровать. При этом для получения максимального коэффициента использования активных частиц необходимо, как следует из рис. 2, чтобы концентрация нитруемого вещества была больше концентрации активных частиц.

Энергетический выход нитрования при выполнении условия (3) равен 0.24 ± 0.02 1/100 эВ. Выход нитрования меньше, чем выход окисления, который равен ~ 6 1/100 эВ [15]. Связано с тем, что в окисление дают вклад все активные частицы, образующиеся в воде под действием импульсного излучения горячей плазмы, в то время, как в нитрование дает вклад только азотистая кислота.

ВЫВОДЫ

Показано, что при смешивании раствора фенола с водой, активированной импульсным излучением горячей плазмы, образуется 4-нитрофенол. Выход нитрования при непосредственном воздействии излучения на раствор и через активированную воду одинаков. Когда концентрация фенола больше концентрации активных частиц, выход нитрования составляет 0.24 ± 0.02 1/100 эВ. Нитрующим агентом является азотистая кислота, образующаяся как непосредственно под действием излучения, так и при распаде пероксиазотистой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou Renwu, Zhou Rusen, Wang P. et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2020. V. 53. 303001.
2. Balan G.G., Rosca I., Ursu E.-L. et al. // Infection and Drug Resistance. 2018. V. 11. P. 727.
3. Vlad I.E., Martin C., Toth A.R. et al. // Romanian Reports in Physics. 2019. V. 71. Article 602.
4. Mai-Prochnow A., Zhou Renwu, Zhang T. et al. // Biofilms and Microbiomes. 2021. V. 7. Article 11.
5. Julak J., Hujacova A., Scholtz V. et al. // Plasma Physics Reports. 2018. V. 44. № 1. P. 125.
6. Patel S.S., Patel D.B., Patel H.D. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 1.
7. Hoggett G., Moodie R.B., Penton J.R., Schofield K. Nitration and aromatic reactivity. Cambridge University Press. 1971.
8. Uppi R.M., Lemerrier J.-N., Zhang H., Prior W.A. et al. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1998. V. 358. № 1. P. 1.
9. Bowers G.N., McComb R.B., Christensen R.G., Schaffer R. // Clin. Chem. 1980. V. 26. № 6. P. 724.
10. Amani K., Maleki F. // J. Iran. Chem. Soc. 2007. V. 4. № 2. P. 238.
11. Pourali A.R., Goli A. // J. Chem. Sci. 2011. V. 123. № 1. P. 63.
12. Patil M.R., Mohite P.H., Shisodia S., Keri S. // Letters in Organic Chemistry. 2015. V. 12. № 2. P. 129.
13. Иванова И.П., Пискарев И.М. // Химия Высоких Энергий. 2022. Т. 56. № 5. С. 361. High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 5. P. 339.
14. Пискарев И.М. // Химия Высоких Энергий. 2016. Т. 50. № 5. С. 449. High Energy Chemistry. 2016. V. 50. № 5. P. 71.
15. Piskarev I.M., Ivanova I.P. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2021. V. 41. № 1. P. 447.
16. Piskarev I.M., Ivanova I.P. // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. V. 28. 085008 P. 10.
17. Пискарев И.М., Астафьева К.А., Иванова И.П. // Современные технологии в медицине. 2018. Т. 10. № 2. С. 90.
18. Лобачев В.П., Рудаков Е.С. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 422.
19. Пискарев И.М. // Химия Высоких Энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 331. High Energy Chemistry. 2018. V. 52. № 4. P. 348.