

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 537.528

ДОПИНГ-ЭФФЕКТ ТРИФЕНИЛФОСФИНА
В ИНДУЦИРОВАННОЙ НИЗКОВОЛЬТНЫМИ РАЗРЯДАМИ
КОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА

© 2020 г. И. В. Бодриков^а, Е. Ю. Титов^{а, *}, И. И. Гринвальд^а, Д. Ю. Титов^а,
Ю. А. Курский^а, Е. Н. Разов^б

^аНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
ул. Минина, 24, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бИнститут проблем машиностроения РАН, ул. Белинского, 85, Нижний Новгород, 603024 Россия

*E-mail: E.titov@nntu.ru

Поступила в редакцию 19.07.2019 г.

После доработки 19.07.2019 г.

Принята к публикации 12.08.2019 г.

DOI: 10.31857/S0023119320010027

Содержание большого количества полихлоридов метана в различных смесях галогенпроизводных и в постоянно накапливающихся полихлорсодержащих отходах требуют разработку и совершенствование технологий рациональной утилизации этих компонентов. Традиционные технологии утилизации не отвечают экологическим требованиям [1]. Поэтому в последние годы разрабатываются альтернативные технологии [2, 3].

Ранее нами создан метод трансформации хлорсодержащих органических соединений в востребованные продукты [4]. Основой метода является индуцирование низковольтными разрядами в жидкой фазе фрагментации хлорпроизводных. Созданный метод обеспечивает рациональную трансформацию субстратов, содержащих атомы водорода в молекулах [4, 5]. При этом элиминирование фрагментов осуществляется внутримолекулярно. Однако в полностью хлорированных системах, таких как тетрахлорметан (ТХМ), внутримолекулярное элиминирование затруднено из-за возможности рекомбинации активных частиц в исходные субстраты на стадии релаксации [6].

В настоящем сообщении приводятся данные по расширению функциональных возможностей индуцированного низковольтными разрядами метода трансформации хлорсодержащих компонентов за счет сочетания его с дополнительным активированием субстратов стимулирующими добавками (допинг-эффект). Наиболее эффективным в ускорении трансформации ТХМ явился трифенилфосфин (ТФФ), который выполняет роль донора активных атомов водорода для межмолекулярного элиминирования HCl с участием ТХМ, реализуя этим допинг-эффект в трансформации ТХМ с

образованием олигомерных, углеродных структур и других продуктов конденсации.

В экспериментах использовались ТХМ с содержанием 99.9 мол. % и ТФФ с содержанием 99 мол. %. Реактор изготовлен из тефлона. Внутри реактора расположены графитовые электроды диаметром 3 мм. Генерация электрических разрядов обеспечивается за счет автоматического регулирования расстояния между электродами. Описание установки генерирования низковольтных разрядов приведено в работе [7].

Продукты определялись с помощью ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр IFS 1202) и электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II.

Под действием низковольтных разрядов ТХМ практически не претерпевает трансформации. Добавление к тетрахлорметану 5–10 мас. % ТФФ приводит к активации системы и резкому ускорению процесса. При воздействии разрядов на систему ТХМ–ТФФ достигается конверсия 70 мас. % за 5 мин, при этом наблюдается бурное выделение HCl и образование мелкодисперсной суспензии черного цвета. Газообразная часть продуктов состоит в основном из HCl, жидкая – из непрореагировавшего ТХМ, твердая фаза по данным электронной микроскопии (рис. 1а) и ИК-спектроскопии (рис. 1б) представляет собой фуллереноподобные структуры в хлорсодержащих олигомерах. Твердая пленка черного цвета получается при испарении ТХМ на поверхности оптических окон (бромистый калий). На рис. 1б приведен также ИК-спектр пленки исходного ТФФ для сравнения с продуктом реакции.

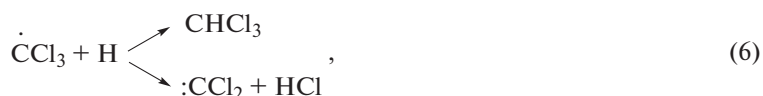
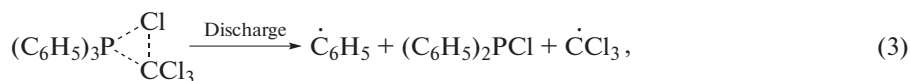
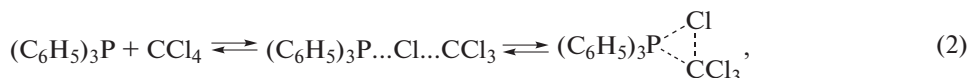
Несмотря на черный цвет пленки, продукты конденсации системы ТХМ–ТФФ, полученные при действии низковольтных разрядов, четко проявляются в ИК-спектре при сравнительно небольшом фоне в спектре. В твердой пленке углеродных образований проявляются полосы валентных колебаний С–Сl связи при 785 см^{-1} с небольшим плечом при 760 см^{-1} , которое обычно проявляется в ИК-спектре ТХМ в газовой фазе. Одна из полос неплоскостного деформационного колебания С–Н связи фенильных групп ТФФ после действия разрядов сильно смещается в длинноволновую область (715 см^{-1}) по отношению колебаний С–Н связи фенильной группы исходного ТФФ (740 см^{-1}). Вторая полоса внеплоскостных деформационных колебаний С–Н связи фенильного кольца ТФФ (695 см^{-1}) практически не меняет своего положения после реакции. Полоса поглощения валентных колебаний Р–Сl связи после реакции проявляется при 480 см^{-1} .

При действии низковольтных разрядов ТХМ генерирует свободнорадикальные пары, которые за счет рекомбинации с большой вероятностью

превращаются в исходный субстрат [7] по реакции (1).

Допинг-эффект трифенилфосфина проявляется в дискриминации стадии рекомбинации свободных радикалов и стимулировании канала генерирования свободных радикалов за счет межмолекулярного элиминирования HCl (5). При этом роль источника активных водородных радикалов выполняет трифенилфосфин по реакциям (3) и (4).

На схеме приведены наиболее вероятные стадии трансформации компонентов бинарной системы ТХМ–ТФФ с предположительными интермедиатами. Карбены, генерируемые по реакции (6) и (7), вовлекаются в процессы олигомеризации с образованием линейных олигомеров и циклических фуллереноподобных структур. В присутствии активных атомов водорода, генерируемых из ТФФ при импульсных разрядах, возможно последующее межмолекулярное элиминирование HCl и образование частиц CCl, которые димеризуются в замещенные ацетилены или конденсируются в олигокарбины.



По литературным данным некоторые из приведенных частиц, например CCl₂, CCl, зафиксированы физическими методами и квантово-химическими расчетами [8]. В настоящем сообщении эти схемы призваны проиллюстрировать суть допинг-эффекта как способа химического предреакционного активирования субстратов, завершаемое физическим индуцированием химиче-

ских реакций олигомеризации полихлорсодержащих компонентов под действием низковольтных импульсных разрядов.

Добавки, стимулирующие развитие химических процессов, при экстремальном воздействии на бинарную систему физическими методами должны генерировать активные частицы (свобод-

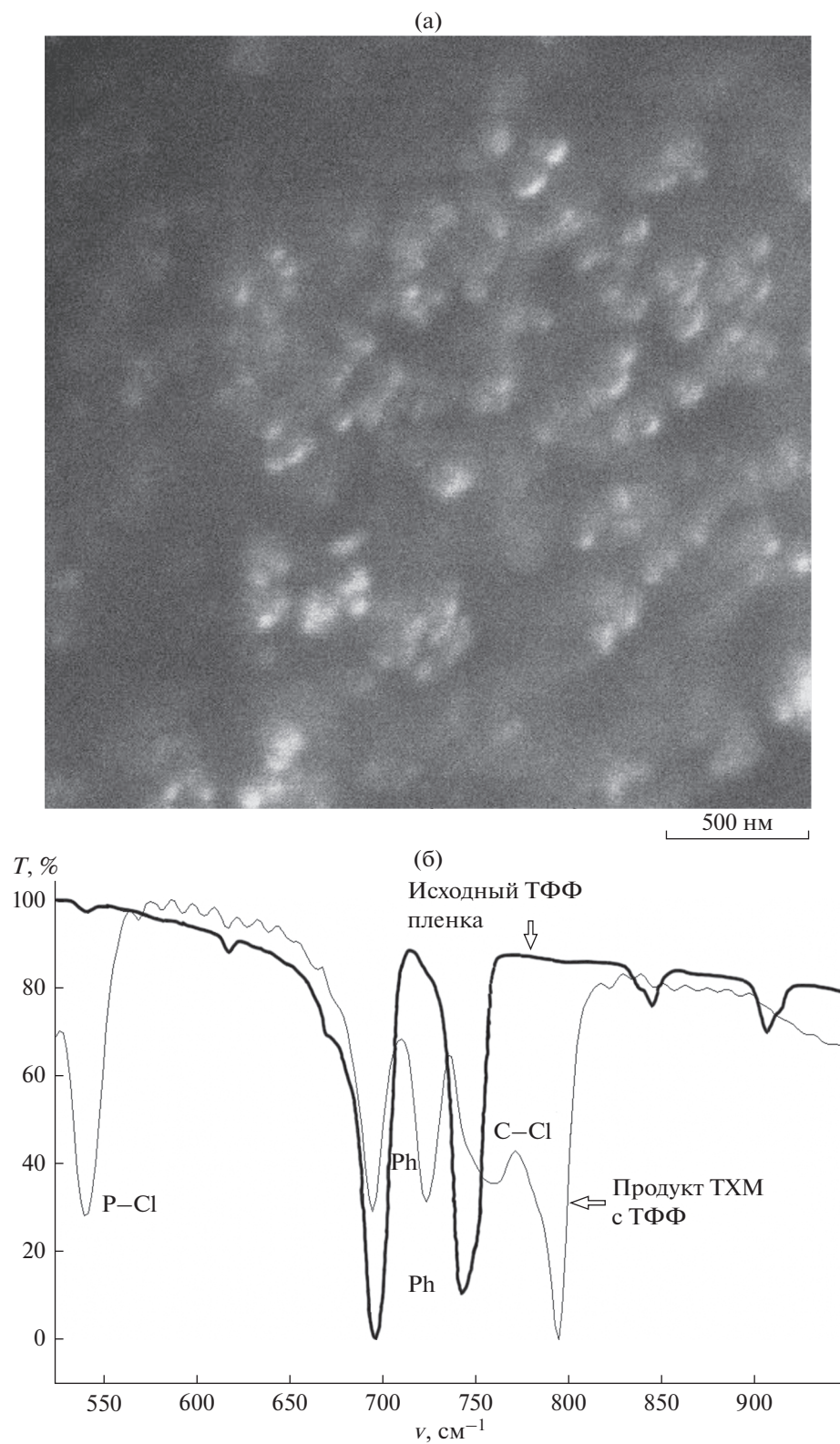


Рис. 1. Электронное изображение твердой фазы (а) и ИК-спектр (б) продукта реакции ТХМ.

ные радикалы, карбены, карбины и др.), вовлекающие перхлорированные малоактивные субстраты в развитие цепных процессов за счет межмолекулярного элиминирования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen X., Rozak J., Lin J.-C., Suib S.L., Hayashi Y., Matsumoto H.* // *Appl. Catal. A*. 2001. Т. 219. № 1. С. 25.
2. *Hua I., Hoffmann M.R.* // *Environ. Sci. Technol.* 1996. Т. 30. № 3. С. 864.
3. *Maier G., Reisenauer H.P., Hu J., Hess B.A., Schaad L.J.* // *Tetrahedron Lett.* 1989. Т. 30. № 31. С. 4105.
4. *Bodrikov I.V., Kut'in A.M., Titov E.Yu., Titov D.Yu., Gazizullin R.R.* // *High Energy Chem.* 2017. Т. 51. № 1. С. 60.
5. *Bodrikov I.V., Kut'in A.M., Titov E.Yu., Titov D.Yu., Kurskii Yu.A., Gazizullin R.R.* // *Plasma Process. Polym.* 2018. Т. 15. № 12. e1800094.
6. *Kovacs T., Turanyi T., Foglein K., Szepvolgyi J.* // *Plasma Chem. Plasma P.* 2005. Т. 25. № 2. С. 109.
7. *Titov E.Yu., Titov D.Yu., Bodrikov I.V., Kut'in A.M., Kurskii Yu.A., Gazizullin R.R.* // *High Energy Chem.* 2018. Т. 52. № 6. С. 519.
8. *An Q., Cheng M.J., Goddard W.A., Jaramillo-Botero A.* // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2014. Т. 5. № 3. С. 481.