

УДК 537, 533.9

РЕАКЦІЇ ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ ФЕРРОЦЕНУ У ПЛАЗМОВО-РІДИННІЙ СИСТЕМІ З ОБЕРТОВИМ КОВЗНИМ РОЗРЯДОМ

Черняк В.Я.¹, Шульга С.В.², Юхименко В.В.³, Трет'яков Д.Д.⁴, Немчин О.Ф.⁵, Воскобійник В.А.⁶, Недовесов С.С.⁷¹доктор фізико-математичних наук, професор, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ФРЕКС, м. Київ, Україна, e-mail: chernyak_v@ukr.net²кандидат хімічних наук, Інститут гідромеханіки НАН України, м. Київ, Україна, e-mail: sergey.v.shulga@gmail.com³кандидат фізико-математичних наук, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ФРЕКС, м. Київ, Україна, e-mail: yvitaliy@ukr.net⁴Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ФРЕКС, м. Київ, Україна⁵доктор технічних наук, Інститут Технічної Теплофізики НАН України, м. Київ, Україна⁶доктор технічних наук, Інститут гідромеханіки НАН України, м. Київ, Україна⁷Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ФРЕКС, м. Київ, Україна<https://doi.org/10.31472/tpe.4.2023.6>

Досліджено плазмово-рідинну систему з активацією дистилляту H_2O та 0.1 М розчину ферроцену в органічних розчинниках (етанол, ацетонітрил) плазмою обертового ковзного розряду. Дослідження проведено з використанням різних плазмоутворюючих газів (повітря, Ar, N_2 , CO_2). Визначення параметрів плазми проведено методами емісійної спектроскопії плазми. Показано, що плазма як обертового ковзного розряду, так і плазма вторинного розряду підтримуваного ковзним розрядом є неізотермічною. Дослідження фізико-хімічних властивостей продуктів синтезу проведено методами адсорбційного, люмінесцентного аналізу, поляриметрії, хромато-масспектрометрії, ЯМР. Виявлено, що циклопентадієнові ліганди ферроцену диспропорціонують на насичені циклічні вуглеводні (циклопентан та пентан). Також в результаті плазмохімічного синтезу утворюються ароматичні сполуки (бензол та його похідні).

The plasma-liquid system with the activation of H_2O distillate and a 0.1 M solution of ferrocene in organic solvents (ethanol, acetonitrile) by a rotating sliding discharge plasma was investigated. The study was conducted using various plasma-forming gases (air, Ar, N_2 , CO_2). The determination of plasma parameters was carried out using emission spectroscopy of the plasma. It was shown that both the rotating sliding discharge plasma and the secondary discharge plasma sustained by the sliding discharge are non-isothermal. The investigation of the physico-chemical properties of synthesis products was carried out using adsorption analysis, luminescence analysis, polarimetry, chromatography-mass spectrometry, and NMR. It was found that the cyclopentadienyl ligands of ferrocene disproportionated into saturated cyclic hydrocarbons (cyclopentane and pentane). Additionally, aromatic compounds (benzene and its derivatives) were formed as a result of plasma-chemical synthesis.

Бібл. 4, рис. 13.

Ключові слова: обертовий ковзний розряд, плазмово-рідинна система, ферроцен, етанол, ацетонітрил, плазмоутворюючі гази, ЯМР, ароматичні сполуки, хромато-масспектрометрія.

T^*e – температура заселення електронних рівнів атомів, К;

T_v – температура заселення коливальних рівнів молекул, К;

Tr – температура заселення обертових рівнів молекул, К;

G – витрати повітря (плазмотвірного газу), л/хв;

D – дільник напруги.

Вступ. Високомолекулярні сполуки є основою багатьох сучасних матеріалів і технологій. Втім, їхнє перетворення або конверсія через хімічні реакції є складним завданням, оскільки вони володіють високою термічною стабільністю та складною молекулярною структурою.

Дослідження плазових технологій в контексті конверсії високомолекулярних сполук є важливим, оскільки це може відкрити двері до нових технологій

та методів, які можуть допомогти розв'язати проблеми пов'язані з обробкою цих складних матеріалів. Це також може збільшити розуміння фундаментальних процесів, які відбуваються під час взаємодії плазми з високомолекулярними сполуками.

Робота спрямована на дослідження потенціалу плазових технологій як можливого вирішення цієї проблеми, а також характеристик плазми, при яких буде це

можливо. В роботі використовувалась плазмово-рідинна системи для обробки розчинів високомолекулярних органічних та неорганічних сполук [1]. Система створена на основі обертового ковзного розряду [2], який занурюється безпосередньо в рідину. Цей метод може дати змогу ефективно перетворити високомолекулярні сполуки на сполуки з меншою молекулярною масою, що можуть мати багато корисних застосувань.

Опис приладу для обробки рідин та відбору проб.

Експериментальна установка з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину [1] представлена на рисунку 1. Генератор плазми складається з центрального електрода (катод), верхнього фланцю (анод), діелектричної камери, з отворами для тангенційної подачі робочого газу. Центральна частина аноду має конусоподібну форму з отвором в центрі. Діаметр отвору 3 мм. Між катодом та анодом горить обертовий ковзний розряд. Відстань між катодом і анодом 1 мм. На аноді розміщена кварцова труба, в яку заливається рідина, що досліджується. Зверху кварца розміщено фланець в який вмонтований електрод вторинного розряду у формі кільця, яке занурювалось у рідину. В якості робочого газу використовувались повітря, Ar, N₂ або CO₂, потік складав 10 та 15 л/хв. Газ подавався тангенційно до вісі системи. Вихід з системи був під'єднаний до вентиляційної системи.

В якості джерел живлення розрядів використовувались джерела БП 100 та БП 150 з коефіцієнтом пульсації напруги 10 % на частоті 100 Гц.

В якості досліджуваних речовин, які піддавались обробці в плазмоворідинних системах, були використані дистилат H₂O та розчини неорганічних та органічних сполук. Кристалізовані неорганічні речовини молібдату амонія ((NH₄)₂MoO₄), хлориду нікеля (NiCl₂), хлориду кобальта (CoCl₂) розчинялися в дистильованій воді. Органічні речовини розчинялися в етанолі та ацетонітрилі. Були використані бензотриазол (C₆H₅N₃), ферроцен (C₁₀H₁₀Fe). В систему, для обробки заливалось 100 мл розчину.

Методика вимірювання параметрів розряду, плазми та продуктів виходу. Вимірювання вольтамперних характеристик (ВАХ) розрядів проводилось з використанням стрілочних приладів та осцилографа INSTRUSTAR-ISDS205A, сигнали на який подавались з омичного-ємнісного дільника напруги D (1/10000) та вимірювальних опорів 50 Ом (Рис. 2).

Визначення параметрів плазми як самостійного обертового ковзного розряду, так і вторинного розряду здійснювалось з використанням УФ та видимої емісійної спектроскопії плазми (200 – 1000 нм). Реєстрація спектрів випромінювання здійснювалась спектрометром Solar TII. Значення температур заселення електронів рівнів T*_e атомів, коливальних рівнів молекул T_v та обертальних рівнів молекул T_r визначались по залежностям температур заселення відповідних рівнів атому O та молекул OH та N₂ від відношення інтенсивностей випромінювання I_i/I_k на двох довжинах хвиль – λ_i, λ_k. Дані залежності будувались за результатами симулювання

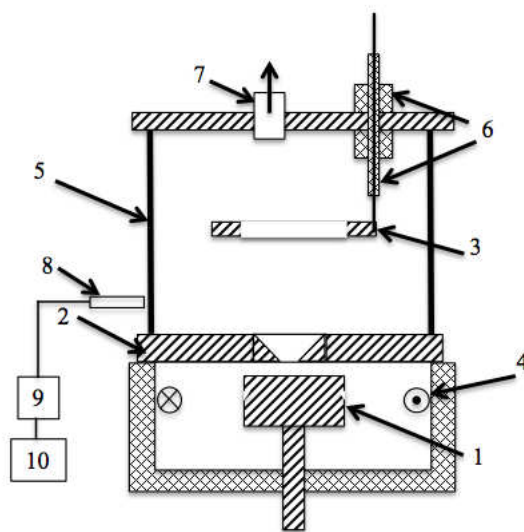


Рис. 1. Схема системи з обертовим ковзним розрядом, що занурений у рідину:

- 1 – високовольтний електрод первинного розряду; 2 – земляний електрод; 3 – високовольтний електрод вторинного розряду; 4 – вхід газу; 5 – кварцовий циліндр; 6 – діелектрик; 7 – вихід газу; 8 – оптоволокну; 9 – спектрометр; 10 – ПК

кодом SPECAIR [3] спектрів випромінювання O , N_2 системи смуг (C-B) та системи смуг OH (A-X) в діапазонах температур 500 – 20000 К з врахуванням експериментально визначеної апаратної функції спектрометра Solar TII (Гауссівський контур з шириною 0,3 нм на половині висоти). Слід відзначити, що відмінність форм нероздільного мультиплету з 9 ліній кисню (926 нм) в виміряних спектрах та симульованих не перевищує 5 %.

Аналіз реакційних сумішей ферроцену на бензотриазолі проводився за допомогою ядерного-магнітного резонансу на приладі Bruker-400 на ядрах 1H .

Електрофізичні параметри розрядів. Вольтамперні характеристики розрядів (Рис. 3 та 4) виміряні стрілочними приладами представлені для первинного та вторинного розрядів при наповненні ситеми дистильованою водою, об'єм якої дорівнював 100 мл.

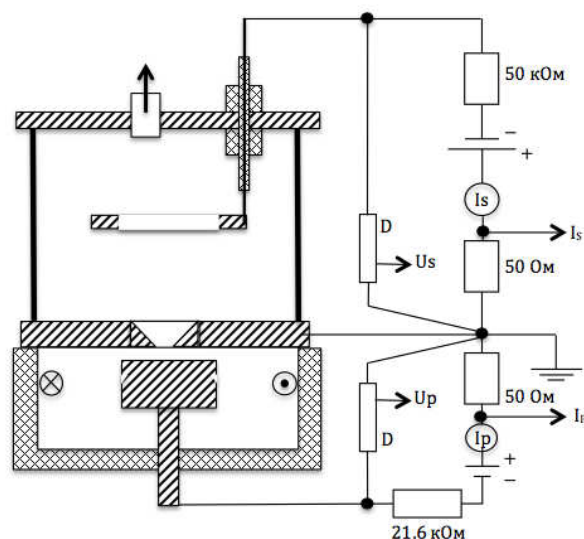


Рис. 2. Схема живлення розрядів

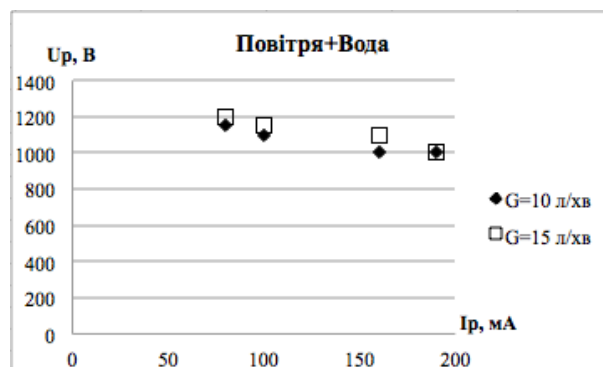


Рис. 3. Вольтамперні характеристики первинного розряду при витратах повітря 10 та 15 л/хв

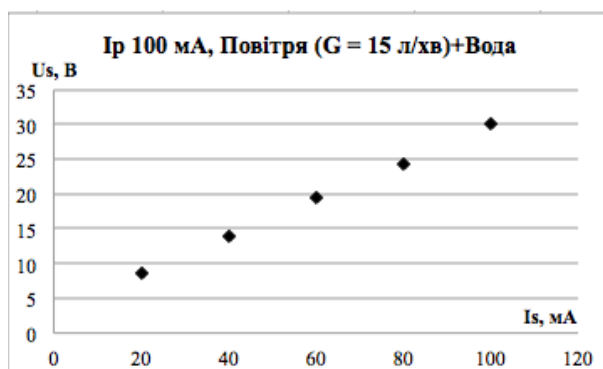


Рис. 4. Вольтамперна характеристика вторинного розряду при струмі I_p 100 мА

ВАХ первинного має спадаючий характер та в межах похибки вимірювання не залежить від швидкості потоку газу. ВАХ вторинного розряду має лінійний характер в дослідженому діапазоні струму.

Для більш точного вимірювання ВАХ використовували осцилограф INSTRUSTAR-ISDS205A. Типові осцилограми струму і падіння напруги на ковзному розряді при витратах повітря 10 та 15 л/хв наведені на рис. 6 та 7. З осцилограм видно, що струм і напруга мають постійну і змінну складові. Це також дало змогу визначити як змінюється сигнали струму та напруги з часом при фіксованій постійній складовій розрядного струму. Коливання струму складають ± 15 мА.

В свою чергу змінна складова струму є суперпозицією синусоїдальної з частотою пульсацій напруги джерела живлення (100 Гц) та пілкоподібної складових з частотою (3 кГц при $G = 10$ L/min) залежною від витрати газу, що є характерним для розрядів з поперечним обдувом [4]. Також на форму пілкоподібної складової впливає витрата газу.

На рисунку 5 представлені ВАХ первинного розряду для різних потоків повітря визначені по ділянках осцилограм, що відповідають настанню струму та спаду струму на інтервалі часу 5 мсек для ПРС з дистиллятом H_2O .

Характеристики не змінюються при зміні струму в межах досліджуваного діапазону.

На рисунках 6 та 7 наведено приклади осцилограм за якими будувалась ВАХ та представлено, на основі цих осцилограм, як коливаються струм та напруга протягом часу горіння розряду при фіксованому струмі.

Як можна побачити, при збільшенні витрати газу пілкоподібна складова зникає.

На рисунку 8 наведено приклад осцилограм для потоку повітря 10 л/хв, струму розряду $I_p = 60$ мА та представлено, на основі цих осцилограм, як коливаються струм та напруга протягом часу горіння розряду в межах саме пілкоподібної складової.

Як можна побачити, коливання струму складають ± 15 мА.

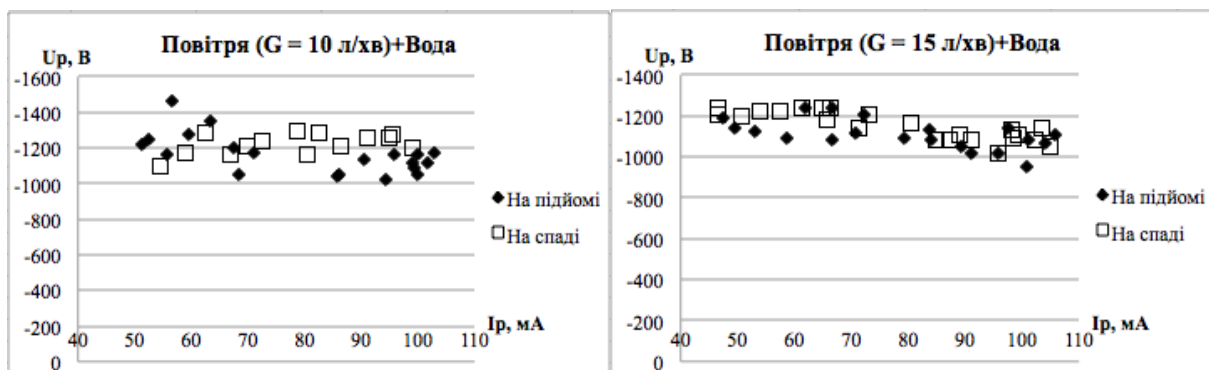


Рис. 5. Вольт-амперні характеристики первинного розряду для різних витрат плазмотвірного газу визначені з осцилограм

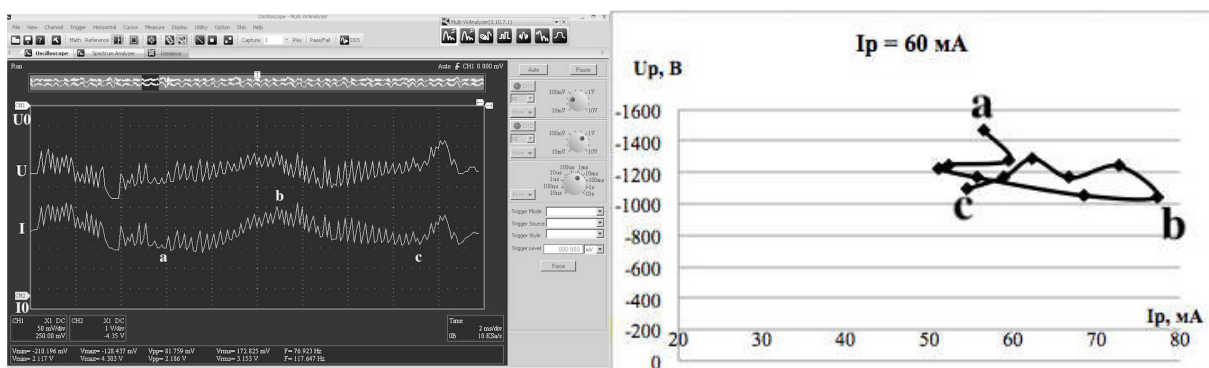


Рис. 6. Осцилограми струму та напруги при струмі первинного розряду $I_p = 60$ мА, $G = 10$ л/хв. CH1-напруга 50 мВ/поділку (подільовач напруги 1:10000), CH2-струм 1 В/поділку (вимірювальний опір 50 Ом).). ВАХ побудована на часовому інтервалі abc рівному 11 мс

Результати з оптичної діагностики плазми. Емісійний спектр плазми обертового ковзного розряду представлено на рисунку 9.

На рисунку 10 представлені температури заселення, що були отримані за допомогою залежностей $T(I/I_k)$ для різних струмів первинного розряду. В систему по-

давались потоки повітря 10 л/хв та 15 л/хв. Розряд був занурений у дистилат об'єм дистилату – 100 мл.

Температура заселення електронних рівнів (T^*e) більша ніж температури заселення коливальних та обертових рівнів (T_v , T_r). Це свідчить про те, що плазма обертового ковзного розряду є неізотермічною.

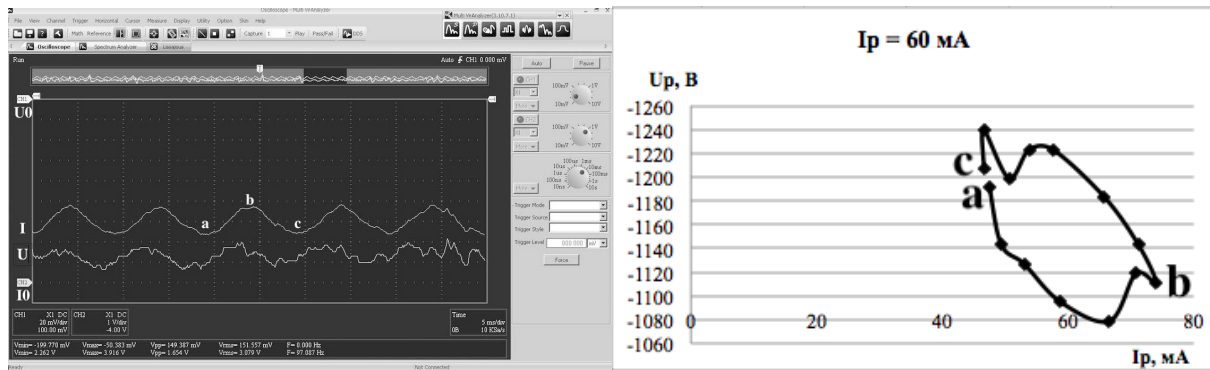


Рис. 7. Осцилограми струму та напруги при струмі первинного розряду $I_p=60 \text{ mA}$, $G=15 \text{ л/хв}$. CH1-напруга 20 мВ/поділку (поділювач напруги 1:10000), CH2-струм 1 В/поділку (вимірювальний опір 50 Ом). VAX побудована на часовому інтервалі abc рівному 10 мс

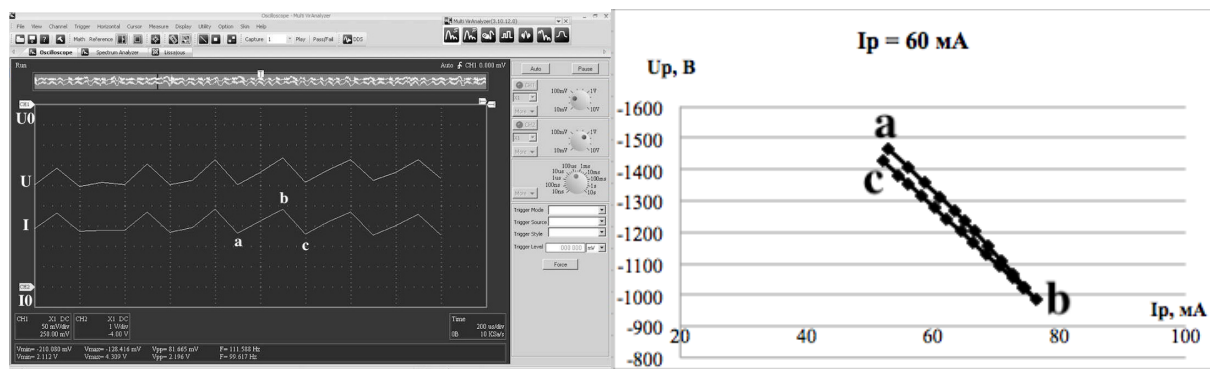


Рис. 8. Осцилограми струму та напруги при струмі первинного розряду $I_p=60 \text{ mA}$, $G=10 \text{ л/хв}$. CH1-напруга 50 мВ/поділку (поділювач напруги 1:10000), CH2-струм 1 В/поділку (вимірювальний опір 50 Ом). VAX побудована на часовому інтервалі abc 300 мкс

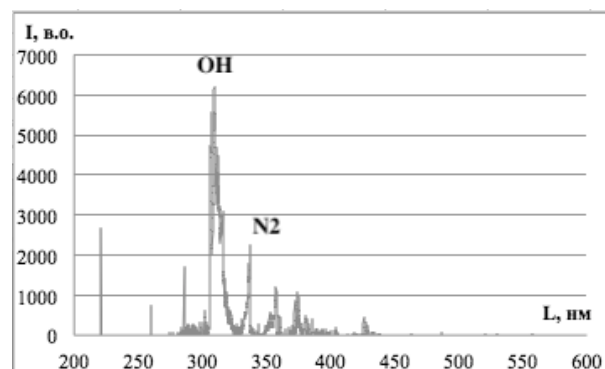


Рис. 9. Емісійний спектр плазми обертового ковзного розряду

Температури заселення коливальних та обертальних рівнів молекули N_2 та обертальних рівнів молекули ОН при потоці повітря 15 л/хв в межах похибки однакові (~ 3000 К).

При режимі роботи з вторинним розрядом струм первинного розряду фіксували на певному значенні (100 мА та 160 мА), а струм вторинного розряду змінювали в межах від 40 до 100 мА (Рис. 11). Об'єм дистилату в системі був такий самий – 100 мл. Витрати повітря були 10 л/хв та 15 л/хв.

Температура заселення електронних рівнів О І $T^*e \approx 8000$ К плазми вторинного розряду при струмі первинного розряду $I_p = 160$ мА і потоці повітря 10 л/хв. Температура заселення коливальних вища за температуру заселення обертальних рівнів N_2 . Температура заселення обертальних рівнів ОН дорівнює ≈ 3000 К і близька до $T_r(N_2)$. Тобто плазма вторинного розряду також є неізотермічною.

При фіксованому струмі первинного розряду $I_p = 100$ мА і потоці повітря 15 л/хв. Температури заселення коливальних та обертальних рівнів N_2 та температура заселення обертальних рівнів ОН в межах похибки

однакові ~ 3000 К. Проте, є значний відрив температури заселення електронних рівнів. Це вказує на те, що і в цьому режимі роботи плазма вторинного розряду є неізотермічною.

На Рис. 12 наведено результати для режиму роботи системи коли як плазмотвірний газ використовувався N_2 . Результати представлено для двох режимів роботи системи: режим коли горів тільки первинний розряд Ір (струм змінювався в межах від 40 до 200 мА); режим коли горіли первинний Ір та вторинний Іs розряди (струм первинного розряду Ір був фіксований 100 мА, а струм вторинного розряду Іs змінювався в межах від 20 до 100 мА). Потік N_2 був 10 л/хв. В системі було залито 100 мл дистилату.

Так само як і для режиму роботи з повітрям коли горів тільки первинний розряд температури заселення отримані по N_2 and ОН в межах похибки однакові ≈ 3000 К. Температури заселення електронних рівнів О І ≈ 8000 К. Для режиму коли горіли обидва розряди температури заселення коливальних рівнів N_2 та обертальних рівнів ОН в межах похибки однакові ≈ 3000 К. Температури заселення обертальних рівнів N_2 вища ніж T_v

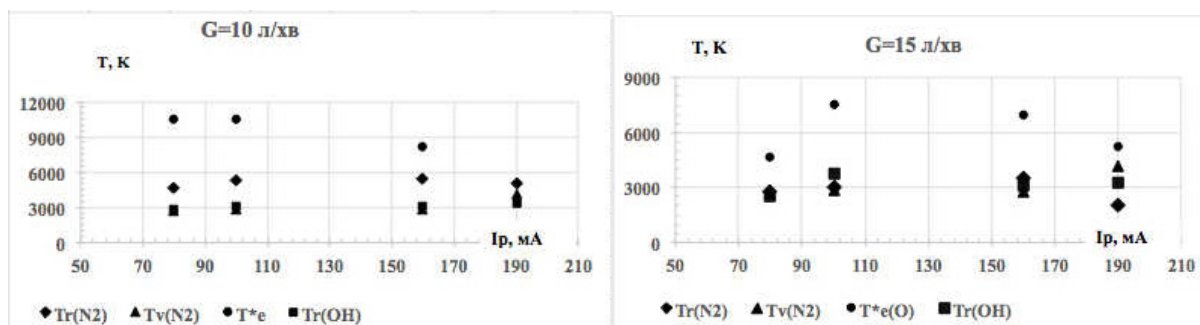


Рис. 10. Залежність температур заселення електронних рівнів О І, коливальних рівнів N_2 та обертальних рівнів N_2 і ОН від струму первинного розряду для різних потоків повітря

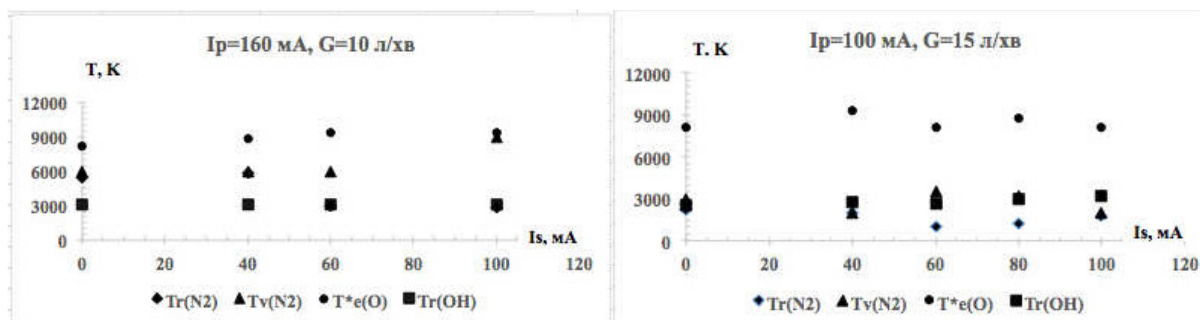


Рис. 11. Залежність температур заселення електронних рівнів О І, коливальних рівнів N_2 та обертальних рівнів N_2 і ОН від струму вторинного розряду при фіксованих струмах первинного розряду для різних потоків повітря

і дорівнює ≈ 5000 К. Температура заселення електронних рівнів ≈ 6000 К. Можна стверджувати, що плазма обертового ковзного розряду і вторинного розряду є неізотермічною.

Результати обробки розчинів. В результаті обробки отриманих розчинів системою з поглиняним розрядом, за візуальними спостереженнями можна зробити такі висновки:

1. В результаті плазмохімічного синтезу в системі азот, вода та молібдат амонію було зафіксовано утворення молібденової сині. Це свідчить про утворення відновника в реакційній суміші (атомарного водню) та відновлення йонів Молібдену (VI) до ступенів окиснення (IV-V).

2. Розчин хлориду нікеля змінив колір із світлозеленого на бурий, з утворенням осаду.

3. Розчин хлориду кобальта залишився початкового кольору, без утворення осаду, тобто реакції відновлення чи гідролізу не зафіксовано.

Спиртові розчини органічних сполук в результаті плазмохімічного синтезу свого кольору не міняли, їх склад досліджувався за допомогою ядерно-магнітного резонансу ЯМР.

Для ферроцену було зафіксовано деструкцію та відновлення цикlopentадієнільних лігандів до аліфатичних та ароматичних вуглеводнів, про що свідчить поява сигналів у ^1H ЯМР спектрі при 0,8-1,3 м.д. (Рис. 13). Хімічний склад бензотриазолу не змінився, продуктів відновлення не зафіксовано.

Висновки. В роботі було показано, що:

Плазма обертового ковзного розряду, що занурений у рідину та вторинного розряду, що підтримується обертовим ковзним розрядом є неізотермічною.

Температури заселення коливальних та обертальних рівнів для молекули азоту N_2 , в межах похибки однакові ≈ 4500 К.

Температура заселення електронних рівнів дорівнює ≈ 8000 К.

Температура заселення обертальних рівнів OH нижча ніж для заселення обертальних рівнів N_2 .

Продemonстровано можливість проведення відновлення неорганічних речовин із зміною валентності металу.

Проведено одностадійне перетворення цикlopentадієнільних лігандів в ароматичні вуглеводні, яке в хімії можливе тільки в багатостадійному процесі.

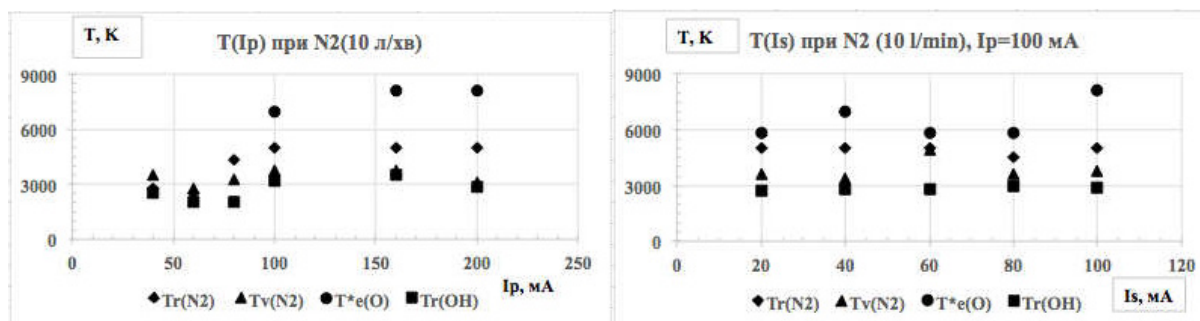


Рис. 12. Залежність температур заселення електронних рівнів O I , коливальних рівнів N_2 та обертальних рівнів N_2 і OH від струмів розрядів

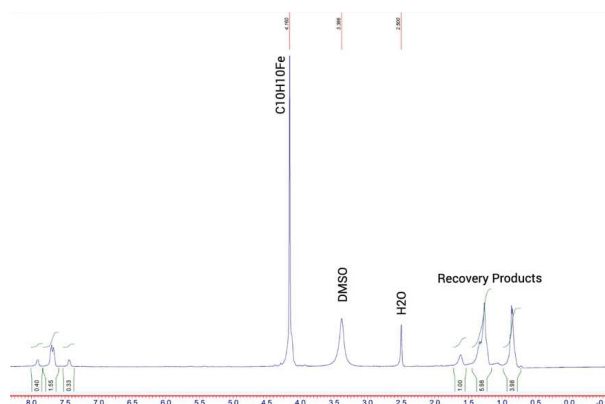


Рис. 13. ЯМР спектр ферроцену та продуктів його відновлення

ЛІТЕРАТУРА

1. *V.V. Iukhymenko, V.Ya. Chernyak, D.K. Hamazin, D.S. Levko, V.A. Bortyshevsky, R.V. Korzh*, Rotating gliding discharge submerged in liquid // Problems of Atomic Science and Technology. Series "Plasma Physics" (23). 2017, №1, p. 136-139.
2. *V. Chernyak*. Gas discharge plasma in dynamics system as a nonequilibrium plasma sources // Proc. 3rd Czech Russian Seminar on Electrophysical and Thermophysical Processes in Low-temperature Plasma, Brno, 1999, Nov. 16-19, p. 94-99.
3. *www.specair-radiation.net*
4. *X. Li et al.*, Spatial–Temporal Evolution and Plasma Parameters' Diagnosis of a Transverse Glow Discharge in Atmospheric Pressure Air // IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 47. 2019, №2, p. 1330-1335. doi: 10.1109/TPS.2018.2882987.

FERROCENE DISPROPORTIONATION REACTIONS IN A PLASMA-LIQUID SYSTEM WITH A ROTATING GLIDING DISCHARGE

Chernyak V.Ya.¹, Shulga S.V.², Iukhymenko V.V.³,
Tretiakov D.D.⁴, Nemchin O.F.⁵, Voskoboynik V.A.⁶,
Nedovesov S.S.⁷.

¹Dr. Sci. (Phys. & Math.), professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of RECS, Kyiv, Ukraine, e-mail: chernyak_v@ukr.net

²PhD (Engin.), Institute of Hydromechanics of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, e-mail: sergey.v.shulga@gmail.com

³PhD (Phys. & Math.), Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of RECS, Kyiv, Ukraine, e-mail: yvitaliy@ukr.net

⁴Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of RECS, Kyiv, Ukraine

⁵Dr. Sci. (Engin.), Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

⁶Dr. Sci. (Engin.), Institute of Hydromechanics of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

⁷Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of RECS, Kyiv, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/tpe.4.2023.6>

A plasma-liquid system with the activation of H₂O distillate and 0.1 M ferrocene solution in organic solvents (ethanol, acetonitrile) with a rotating gliding discharge plasma was studied. The research was conducted using various plasma-forming gases (air, Ar, N₂, CO₂). Determination of plasma parameters was performed by plasma emission spectroscopy methods. It was shown that the plasma of both the rotating gliding discharge and the plasma of the secondary discharge supported by the gliding discharge is

non-isothermal. The study of the physicochemical properties of the synthesis products was performed by adsorption, luminescence analysis, polarimetry, chromatography-mass spectrometry and NMR methods. It was found that cyclopentadiene ligands of ferrocene disproportionate into saturated cyclic hydrocarbons (cyclopentane and pentane). Also, as a result of plasma chemical synthesis, aromatic compounds (benzene and its derivatives) are formed.

References 8, figures 13.

Keywords: rotating sliding discharge, plasma-liquid system, ferrocene, ethanol, acetonitrile, plasma-forming gases, NMR, aromatic compounds, chromatography-mass spectrometry.

1. V.V. Iukhymenko, V.Ya. Chernyak, D.K. Hamazin, D.S. Levko, V.A. Bortyshevsky, R.V. Korzh, Rotating gliding discharge submerged in liquid // Problems of Atomic Science and Technology. Series "Plasma Physics" (23). 2017, №1, p. 136-139.

2. V. Chernyak. Gas discharge plasma in dynamics system as a nonequilibrium plasma sources // Proc. 3rd Czech Russian Seminar on Electrophysical and Thermophysical Processes in Low-temperature Plasma, Brno, 1999, Nov. 16-19, p. 94-99.

3. www.specair-radiation.net

4. X. Li et al., Spatial-Temporal Evolution and Plasma Parameters' Diagnosis of a Transverse Glow Discharge in Atmospheric Pressure Air // IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 47. 2019, №2, p. 1330-1335. doi: 10.1109/TPS.2018.2882987.

Отримано 02.08.2023

Received 02.08.2023

Прийнято до друку 23.11.2023
Accepted for publication 23.11.2023