

低能氮离子对苯甲酸钠溶液的化学改性

韩建伟* 王相勤 余增亮

(中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031)

摘要 利用气体尖端放电产生低能氮离子,这些离子在放电间隙的电场加速下攻击苯甲酸钠(PhCOONa)水溶液,造成溶液中分子的损伤.氮离子的作用使溶液的紫外吸收发生显著的变化,与茚三酮呈正反应,表明进入溶液的氮元素形成了某种形式的氨基.红外吸收光谱的分析进一步表明低能氮离子与 PhCOONa 溶液作用形成了酰胺及亚硝基化合物.所有的实验结果都反映了低能离子通过损伤分子及进一步与损伤碎片化学合成的化学改性作用.

关键词 低能氮离子,苯甲酸钠溶液,化学改性

化学改性是离子与物质相互作用过程中表现出的一种重要效应,可以分为两类.一类是外来离子的攻击引起靶分子解体和重组,分子重排产生新的化学物质^[1,2].另一类是离子首先损伤靶分子,然后离子本身参与分子重排,形成包含外来元素的新物质^[3,4].由于离子的产生与传输通常在真空环境中进行,对离子与固态样品的研究较多.即使能够利用放射性同位素发射出的较高能量粒子或将较高能量离子束引出至大气环境作用于液态或溶液样品^[5],由于粒子强度较弱,效应是相对较弱的.本文利用气体尖端放电于常压下产生离子,研究离子对溶液样品的作用是一有益的尝试.这种离子与溶液样品的研究不仅是人们认识离子同物质相互作用机理的需要,也具有潜在的应用价值.

1 实验方法

1.1 气体放电离子产生装置

利用气体放电产生离子,并将其作用于溶液样品的装置示意于图1^[6].其主要由一针状阳极A与一平板阴极C构成(均为不锈钢材料).实验时将溶液样品S盛于不锈钢皿B中.放电在放电室H中进行,高压(12~15 MPa)工作气体从进气口I进入室内,多余气体从出气口O排出,在室内形成动态平衡.放电时,平板阴极C、容器B及溶液S接触良好,S的液面为真正的阴极面.形成稳定的放电时,放电区中部是离子和电子共存

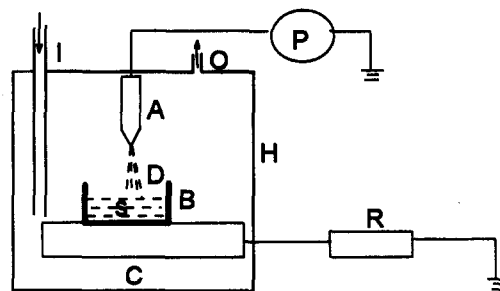


图1 气体放电离子产生装置示意图

P. 电源; A. 阳极; I. 进气口; O. 排气口; D. 放电区;
B. 容器; S. 溶液样品; C. 阴极; H. 放电室; R. 电阻

* 男, 28岁, 博士后

收稿日期: 1998-01-24, 修回日期: 1998-07-08, 国家自然科学基金(19605005)资助课题

的等离子体,在阳极和阴极附近分别集中着电子和正离子,正离子在阴极位降的加速下进入溶液^[7],攻击其中的分子,造成损伤.

1.2 气体放电离子处理

采用高纯 $N_2(99.99\%)$ 进行气体放电.放电前先向放电室内充气 5min 以上,以使室内的空气尽可能地携带出.形成稳定放电时,调节电流至 6mA,电压 3.5kV,这样产生的离子最高具有数百 eV 能量.

配置 $1.5 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PhCOONa (分析纯,不少于 99.5%,上海化学试剂总厂出品)水溶液.用移液管吸取 2mL 溶液置于不锈钢皿中,接受放电产生的氮离子作用.为了作对比,取同样量的蒸馏水,同样条件下处理.处理过的溶液及蒸馏水用大量的蒸馏水洗脱,定容至 25mL.另外收集氮离子作用过的 PhCOONa 溶液于培养皿中,置于 40℃ 培养箱中将水分蒸干,得到干燥的样品.

为了突出活性氮离子的化学合成作用,采用高纯惰性气体 $\text{Ar}(99.99\%)$ 进行放电,做类似的实验.

1.3 分析测试

利用 7530-G 紫外可见分光光度计测量 PhCOONa 溶液及蒸馏水经氮离子作用前后的紫外吸收(均以蒸馏水为参比样品).在 Magna-IR 750 型富里叶变换红外光谱仪上测得 PhCOONa 经氮、氩离子作用前后的红外吸收光谱.

茚三酮反应按如下步骤进行:取 1mL 氮离子作用过的 PhCOONa 溶液或蒸馏水于具塞试管中,加入 1mL 醋酸钠-醋酸缓冲液、1mL 茚三酮溶液,将混合液在沸水浴中加热 15min,溶液呈现淡紫色.取出反应管,加入 5mL 50% 异丙醇水溶液,激烈振荡、摇匀,冷至室温后于 570nm 处比色.以亮氨酸为标准,计算出低能氮离子作用后 PhCOONa 溶液及蒸馏水中氨基的含量.

2 实验结果

2.1 PhCOONa 溶液紫外吸收的变化

紫外吸收的测量均以蒸馏水为参比样品.图 2 是 PhCOONa 溶液及蒸馏水经 60s 氮离子作用前后的紫外吸收光谱.可以看到离子作用后蒸馏水本身发生了较大的变化,出现了一峰值约在 204nm 的宽吸收峰(d 谱).氮离子作用后的 PhCOONa 溶液在 224nm 及 268nm 两个特征波长处的吸收都增强(b 谱).为了排除溶剂水的变化对 PhCOONa 溶液吸收的影响,将氮离子作用过的 2mL 蒸馏水掺入同对照溶液同样量 PhCOONa 的溶液中,稀释至 25mL,测得 a 谱.可见 a 谱在 224nm 的吸收比 b 谱更强,而在 268nm 附近的谱形同对照 PhCOONa 的 c 谱相比变化很小.综合几个谱的变化,氮离子作用后 PhCOONa 溶液紫外吸收的变化可以这样解释:进入溶液的氮离子攻击 PhCOONa 分子,造成化学键的断裂,分子结构的损伤.受损伤的分子会发生结构重组形成稳定的损伤产物,在此过程中外来的氮离子会有一定几率介入到重组的结构中.最终的损伤产物有类似于 PhCOONa 的紫外吸收,但是在 224nm 的消光系数不比 PhCOONa 强或与之相差不大,而在 268nm 的消光系数比 PhCOONa 强较多, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ 等取代苯时,就呈现这样的吸收特性^[8].因此紫外吸收的变化表明,低能氮离子的作用形成了不同于 PhCOONa 分子的结构,而且氮离子本身极有可能介入到新的结构中去.

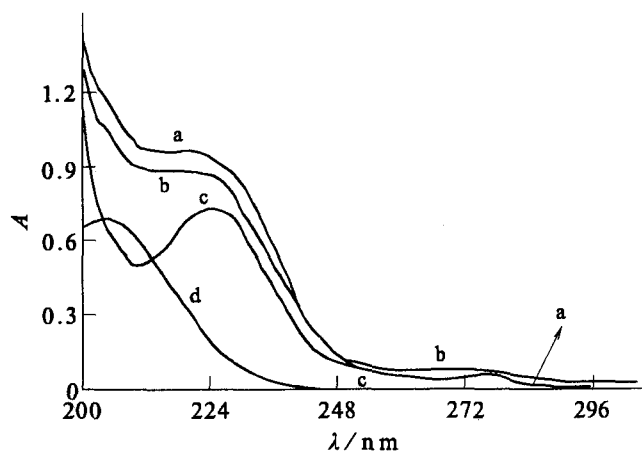


图2 氮离子作用前后 PhCOONa 溶液及水的紫外吸收

a. 氮离子处理过的水 + 对照 PhCOONa; b. 氮离子处理过的 PhCOONa;
c. 对照 PhCOONa; d. 氮离子处理过的水

2.2 PhCOONa 溶液中氨基的生成

茚三酮反应是检验蛋白质、多肽、氨基酸和一级胺等中氨基的灵敏方法. 低能氮离子作用后 PhCOONa 溶液与茚三酮呈正反应, 表明溶液中生成了含氨基物质, 这正是外来氮与溶液中氢元素化合的结果. 从图 3 可以看到 PhCOONa 溶液中生成的氨基量与离子作用时间(即参与作用的离子数目)的关系(图 3 a)与 PhCOONa 的紫外吸收随作用时间的变化趋势(图 3 c)一致, 基本上成正比关系. 茚三酮反应表明, 蒸馏水经氮离子作用也生成了胺类物质^[9], 但产额要比 PhCOONa 溶液小(图 3 b). 离子流通常仅占总电流的 1%, 据此估算得 PhCOONa 溶液和蒸馏水中氨基的产额分别为 1×10^{-2} 和 2×10^{-3} 氨基/氮离子. 氨基产额的差异可能是由于 PhCOONa 分子受损伤后能够提供更多的氨基“嫁接”点.

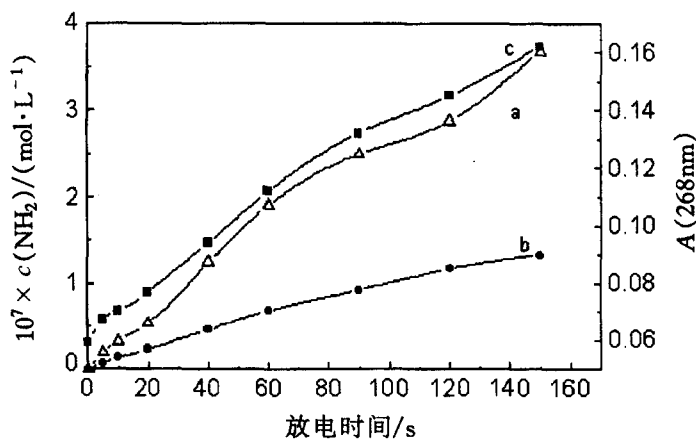


图3 PhCOONa 溶液(a)和蒸馏水(b)中氨基的生成量及
PhCOONa 溶液紫外吸收(c)与氮离子作用时间的关系

2.3 PhCOONa 红外吸收光谱的变化

红外光谱的观测反映了离子作用前后样品中固态物质的变化. PhCOONa 经氮及氩离子作用 10min 后的红外吸收光谱示于图 4. 可见惰性离子的作用仅使得吸收减弱, 峰形不变, 即只是破坏原有的分子结构并不产生新的固态结构. 而氮离子在使吸收大范围下降的同时, 产生了一些新的吸收峰, 这些峰直接与外来氮离子有关. 3450cm^{-1} 附近的吸收在其它波数的吸收减弱的情况下反而增强, 以及 $1675, 1630, 1400\text{cm}^{-1}$ 处的新峰都说明有酰胺物质(如苯甲酰胺)的形成^[10], 它们分别源自氨基的 N—H、羰基的 C=O 伸缩振动, N—H 的变形振动以及 C—N 的伸缩振动, 700cm^{-1} 以下很宽的谱带也归属于 N—H 的摇摆振动. $1385, 1295\text{cm}^{-1}$ 两处的新峰则是固态芳香亚硝基物质顺式和反式构型的 N—O 伸缩振动^[11]. 因此红外光谱的观测不仅进一步证实了外来氮元素与样品中氢元素的化合, 也体现了氮元素与氧的化合.

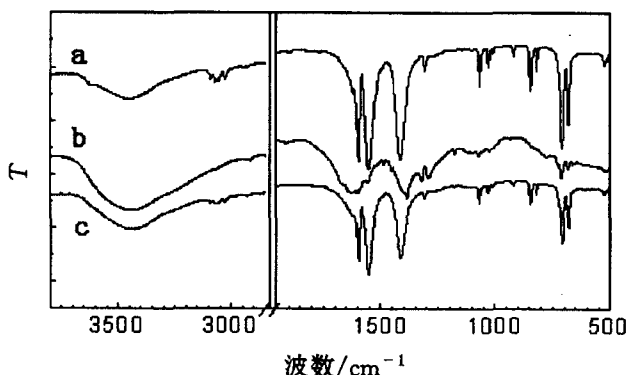


图 4 离子作用前后 PhCOONa 的红外吸收光谱

a. 对照样品; b. N^+ 作用; c. Ar^+ 作用

3 结论与讨论

低能氮离子作用于 PhCOONa 溶液, 其能量作用使 PhCOONa 及 H_2O 分子受到破坏, 形成各种具有化学活性的损伤碎片, 慢化下来的氮原子同样具有较强的化学活性, 与这些碎片如氢原子形成氨基($-\text{NH}_2$), 与氧原子形成亚硝基($-\text{NO}$)等. $-\text{NH}_2$ 作为亲核试剂攻击吸电子基团羧基($-\text{COO}^-$), 导致与羰基相连的碳氧键断裂, 形成稳定的酰胺基团. 由于羧基为间位定位基, 形成的亚硝基化合物应为间-亚硝基苯甲酸钠.

总之, 本文的实验充分体现了低能离子与溶液样品相互作用时, 活性载能离子与样品中元素及基团的化学合成引起的化学改性.

References

- 1 O. Puglisi, G. Marletta, H. Torrissi, G. Foti, L. Torrissi, *Radiation Effects*, **1982**, 65, 11.
- 2 A. Delcorte, P. Bertrand, *Nucl. Instr. Meth.*, **1996**, B117, 235.
- 3 K. Rossler, M. C. Batista, A. Izquierdo-Falquina, W. Velhoff, M. Vogt, *Radiation Effects*, **1986**, 99, 133.
- 4 G. K. Wolf, *Radiation Effects*, **1982**, 65, 107.
- 5 J. A. Laverne, R. H. Schuler, A. B. Ross, W. P. Helman, *Radiat. Phys. Chem.*, **1981**, 17, 5.
- 6 Han Jianwei, Yu Zengliang, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **1998**, 18, accepted.

- 7 Jian Yifu, "Handbook of Static Electricity", Science Press, Beijing, 1981, p. 8.
- 8 John R. Dyer, Translated. by Chen Xichou, "Organic Spectral Analysis", Yinhe Cultural Establishments Co., Taipei, 1989, p. 18.
- 9 Han Jianwei, Yu Zengliang, *Acta Physico - Chimica Sinica*, 1998, 14(8), 765.
- 10 Jing Xuying, Chen Shidi, Me Enyun, "Guide Book of Infrared Spectroscopy", Science and Technique Press, Tianjin, 1992, p. 280.
- 11 You Ruicheng, "Organic Spectroscopy", Xu's Foundation, Taipei, 1991, p. 176.

Chemical Modification of PhCOONa Solution by Low - energy Nitrogen Ions

HAN Jian - Wei * WANG Xiang - Qin YU Zeng - Liang

(Institute of Plasma Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031)

Abstract Low - energy nitrogen ions were produced with gas point discharge, and the ions were accelerated directly by the potential degradation above the cathode into PhCOONa solution. The induced change for UV absorption was measured. After the nitrogen ions impact, PhCOONa solution showed positive reaction with ninhydrin, which indicated that some types of amino group were formed when the nitrogen ions attack the solution. The investigation of infrared spectra further demonstrated that amide and nitroso - compound were the damage products. In general, the present paper clearly demonstrates the chemical modification effects of low energy ions on substances in solution.

Keywords low - energy nitrogen ions, PhCOONa solution, chemical modification

(Ed. PAN Bing - Feng)