

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ АЦЕНАФТЕНА В ПОЛЕ ТОКОВ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

А.А. Лубин^{1,2}

Р.В. Якушин¹

М.С. Ощепков¹

Ю.В. Ульянова¹

Д.О. Ботев¹

А.В. Чистолинов²

Н.Я. Подхалузина¹

И.Н. Соловьева¹

В.С. Болдырев^{1,3,4}

aalub@bk.ru

iakushin.r.v@muctr.ru

maxim.os@mail.ru

julian5594@mail.ru

botev.dm@gmail.com

a-chi@yandex.ru

podhaluzina.nat@yandex.ru

solandsol@yandex.ru

boldyrev.v.s@bmstu.ru

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

²ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация

³МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

⁴НПО «ЛКП», Хотьково, Московская обл., Российская Федерация

Аннотация

Устройства плазмохимической обработки широко используют на практике и составляют неотъемлемую часть технологий микроэлектроники, медицины, легкой промышленности, нанотехнологии, а также находят применение в качестве методов модификации поверхностей современных материалов и обработки жидкостей. Рассмотрено получение нитропроизводных ароматических соединений под действием емкостного высокочастотного безэлектродного разряда на границе фаз газ–жидкость при пониженном давлении. При плазмохимической обработке реакционной массы, содержащей 1,2-дигидроаценафтилен (аценафтен), наблюдается его полная конверсия, что подтверждается обнаружением в продуктах реакции моно- и динитропроизводных аценафтена, а также продуктов окисления боковой цепи. Предложенный метод реализации реакции нитрования ароматических веществ, относящийся к новым инструментальным методам органического синтеза наряду с фотохимией и электрохимическим синтезом, позволяет прово-

Ключевые слова

Плазмохимия, газовый разряд, аценафтен, нитроаценафтен, нитрование, окисление

дить прямое связывание молекулярного азота и кислорода в ценные азотсодержащие органические соединения. Результаты исследования демонстрируют эффективное применение методов плазмохимии в химической технологии не только для целей окислительной деструкции органических веществ, но и в качестве физико-химических инструментов тонкого органического синтеза, позволяющих проводить селективную функционализацию полиядерных ароматических соединений

Поступила 05.07.2022

Принята 27.07.2022

© Автор(ы), 2023

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 21-79-30062)

Введение. Внедрение и промышленное применение методов плазмохимии является частью развития наукоемких технологий, отвечающих современным тенденциям зеленой химии для устойчивого развития и ресурсосбережения. Приборы и устройства плазмохимической обработки широко используются на практике, они составляют неотъемлемую часть технологий в области производства микроэлектроники, в медицине, легкой промышленности, нанотехнологии, в качестве методов модификации поверхностей современных материалов и обработки жидкостей [1–7].

Перспективное направление исследований — изучение процессов, протекающих в зоне действия электроразрядной плазмы вблизи поверхности жидкости на границе раздела фаз.

Наиболее часто встречаются работы по исследованию физико-химических процессов и закономерностей, наблюдаемых при электроразрядной обработке жидкостей, которые содержат вещества органической и неорганической природы. Прикладным значением результатов данных исследований служит совершенствование зеленых технологий, в том числе водоочистки и водоподготовки путем интенсификации редокс-процессов и окислительной деструкции примесных органических веществ [8, 9].

По мнению авторов, наряду с методами органической электро- и фотохимии плазмохимические технологии могут занять нишу среди физико-химических методов тонкого органического синтеза для получения сложных органических молекул, проявляющих биологическую активность, позволяющих селективно вводить функциональные группы в молекулы исходных соединений с образованием новых химических связей.

Исследуемые процессы введения азотсодержащих функциональных групп в органические ароматические соединения имеют большое значение для изучения механизма протекающих реакций и разработки методики синтеза [10, 11].

В настоящей работе рассмотрен метод получения нитропроизводных 1,2-дигидроаценафтилена (аценафтена), основанный на плазмохимической обработке реакционной смеси путем воздействия неравновесной плазмы на границе фаз газ–жидкость.

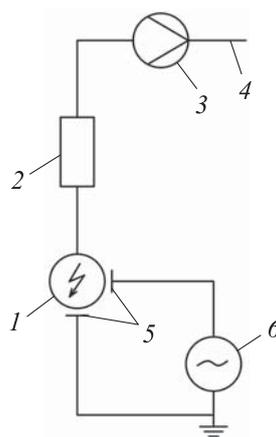
В литературе описано большое число примеров реакции нитрования аценафтена в целях получения моно- и динитропроизводных [12, 13]. 5-нитроаценафтен образуется достаточно легко в мягких условиях, а для получения 5,6-динитроаценафтена необходим избыток дымящей азотной кислоты. Последнее время наблюдается тенденция поиска альтернативных технологий синтеза.

Важность выбранного объекта заключается в том, что нитропроизводные аценафтена являются ключевыми полупродуктами на пути получения замещенного 1,8-нафталевого ангидрида и далее производных 1,8-нафталимида, которые находят широкое применение в практике органической химии. Область их применения — органические светоизлучающие диоды, лазерные активные среды, потенциальные светочувствительные биологически активные вещества, эффективные фотохимические инактиваторы на основе оксидов для борьбы с вирусами, включая вирус простого герпеса и ВИЧ, а также флуоресцентные красители для синтетических полимеров и текстильных материалов [14–23].

Экспериментальная установка и методика эксперимента. Серию экспериментов по нитрованию ароматических соединений, в том числе процесс нитрования аценафтена и его производных, инициируемый плазмохимической обработкой, проводили на лабораторной установке плазмохимической обработки жидкости (рис. 1).

Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 — реактор; 2 — обратный холодильник;
- 3 — вакуумный насос;
- 4 — выход газа;
- 5 — электроды;
- 6 — источник высокого напряжения



Реакционную смесь (10...100 мг) загружали в герметичный реактор объемом 10 мл, подключенный к обратному холодильнику, после чего

с использованием вакуумного насоса понижали давление внутри реактора до 3...4 кПа.

Плазмохимическая обработка реализована путем возбуждения емкостного высокочастотного безэлектродного разряда. Для этого разработана конструкция реактора, где заземленный и высоковольтный электроды располагали снаружи реактора вблизи части, заполненной реакционной массой так, чтобы высокочастотный разряд горел над поверхностью жидкости внутри реактора.

В качестве источника высокого напряжения использовали резонансный трансформатор, общая мощность электромагнитного излучения которого составляла 12 Вт. Частота колебаний напряжения 746 кГц, зависимость напряжения от времени приведена на рис. 2.

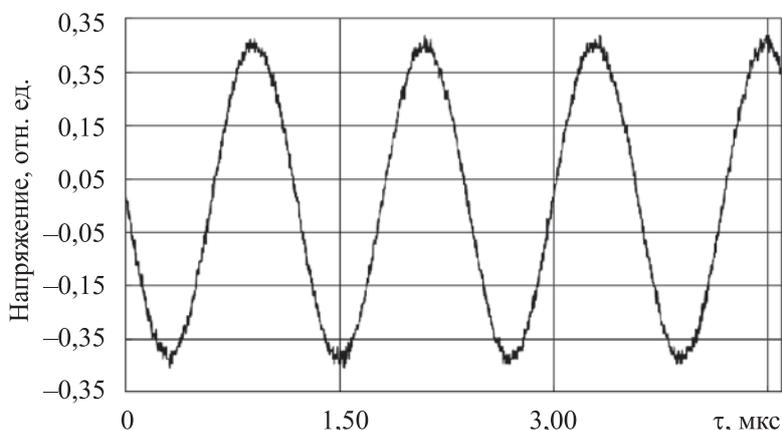
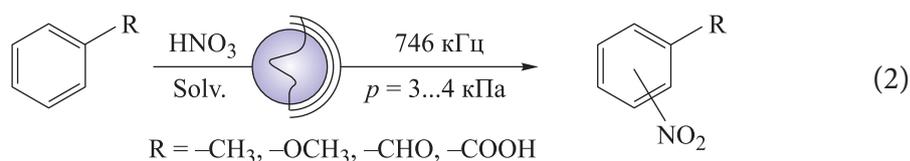
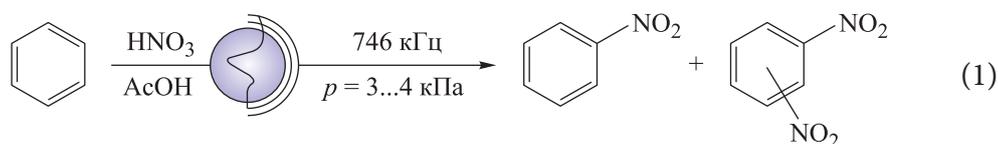


Рис. 2. Оциллограмма высоковольтного источника напряжения

В эксперименте исследован процесс нитрования аценафтена и его производных, инициируемый плазмохимической обработкой и в ее отсутствии при варьируемых условиях. Изучено также влияние времени экспозиции, природы растворителя и концентрации азотной кислоты.

Предварительно проведена серия экспериментов, демонстрирующих принципиальную возможность проведения реакции замещения в ароматических соединениях при плазмохимической обработке. Так, в качестве модельных объектов для осуществления конверсии взяты бензол и его производные (схема (1), (2)). Показано, что нитрование бензола в смеси азотной кислоты с уксусной в сочетании с плазмохимической обработкой при пониженном давлении приводит к образованию нескольких продуктов реакции — нитробензолу, примеси динитропроизводных, из которых основным компонентом является 1,3-динитробензол.



Следует отметить, что в условиях плазмохимической обработки реакция нитрования ароматических соединений сопровождается окислением боковой цепи. Однако этот процесс требует отдельного изучения и может быть контролируемым внешними условиями проведения реакции.

В целях разработки методики анализа основных ожидаемых производных аценафтена и 1,8-нафталево́й кислоты, как продукта процесса окисления, методом ВЭЖХ-УФ осуществлена наработка аналитических стандартов промежуточных веществ и целевых соединений по методикам из [12]. Кроме того, выполнена оптимизация методики ВЭЖХ-анализа, описанная в [16]. Согласно приведенным на рис. 3 хроматограммам, подобранные условия хроматографирования позволили добиться селективного разделения индивидуальных соединений.

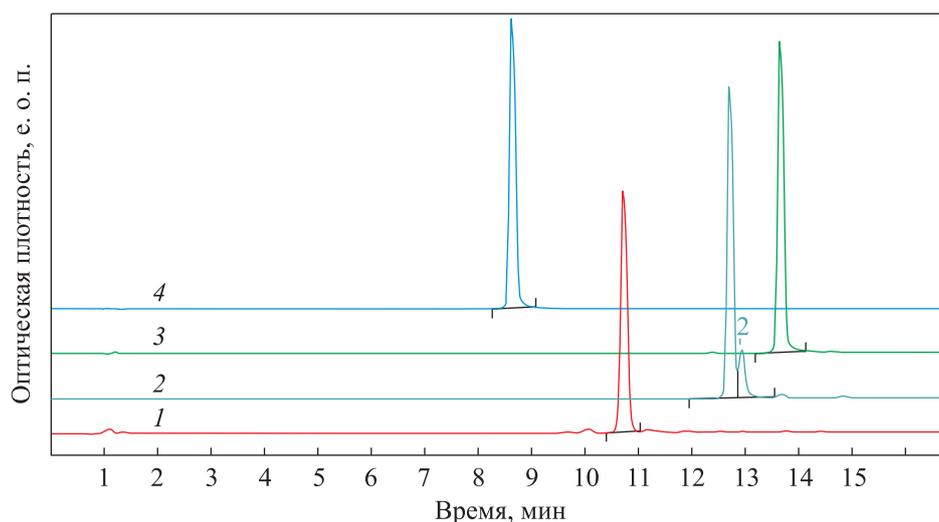


Рис. 3. Хроматограммы 5,7-динитроаценафтена (1), 5-нитроаценафтена (2), аценафтена (3), 1,8-нафталевого ангидрида (4)

Для количественного определения веществ строили калибровочные зависимости площади пика от концентрации методом абсолютной калибровки (табл. 1) с использованием программы обработки данных «МультиХром». Линейность калибровочных зависимостей выполнялась в диапазоне значений концентраций 0,01...0,6 мг/мл.

Таблица 1

Параметры градуировочных прямых, полученных для индивидуальных веществ методом ВЭЖХ

Вещество	Уравнение линии регрессии	Коэффициент корреляции R^2
Аценафтен	$y = 547,85x$	0,9972
5-нитроаценафтен	$y = 180,73x$	0,9512
1,8-нафталевый ангидрид	$y = 267,82x$	0,9998
5,7-динитроаценафтен	$y = 358,44x$	0,9984

Результаты. Реакцию нитрования аценафтена проводили в среде уксусной кислоты с использованием азотной кислоты концентрацией 63 % (масс.) при разных условиях — серия экспериментов с плазмохимическим воздействием и контрольные эксперименты при отсутствии электрофизических факторов воздействия, в том числе повышенной температуры.

Хроматограммы реакционной массы плазмохимического нитрования аценафтена в среде азотной и уксусной кислот в соотношении 1:1 и водного раствора 63 % (масс.) азотной кислоты приведены на рис. 4.

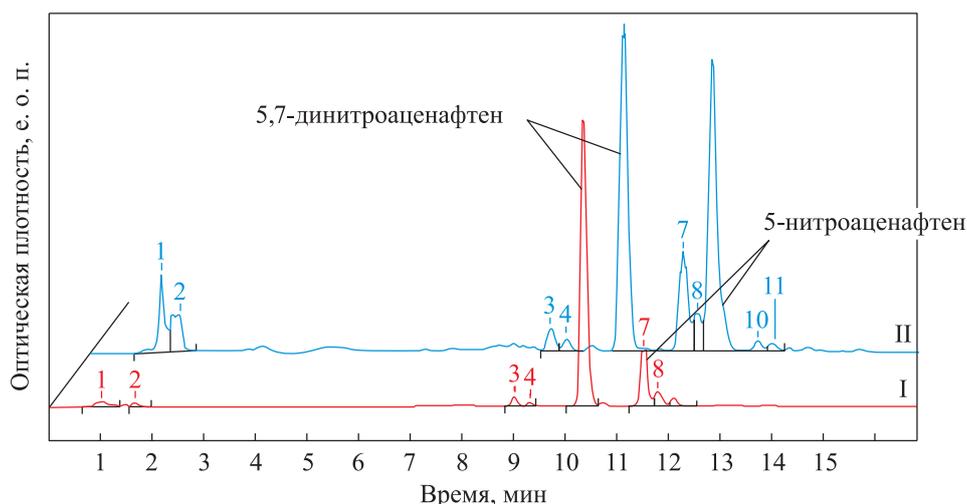


Рис. 4. Хроматограммы реакционной массы нитрования аценафтена в среде азотной и уксусной кислот в соотношении 1:1 (I), азотной кислоты (II)

По времени удерживания компонентов в реакционной массе преимущественно идентифицированы продукты нитрования аценафтена. При нитровании в среде уксусной кислоты (табл. 2, А1) преимущественно образуется 5,6-динитроаценафтен (рис. 4, I) при плазменном воздействии, в то время как при отсутствии экспозиции наблюдается образование преимущественно 5-нитроаценафтена. По-видимому, плазмохимическое воздействие интенсифицирует образование ацетилнитрата, что будет исследовано отдельно.

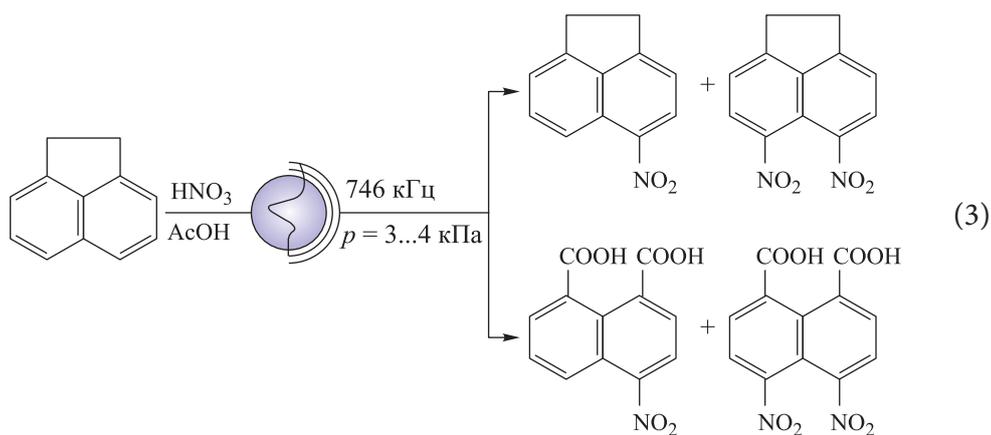
Таблица 2

Соотношение продуктов плазмохимической конверсии аценафтена (А1, А2) и 5-нитроаценафтена (А3, А4)

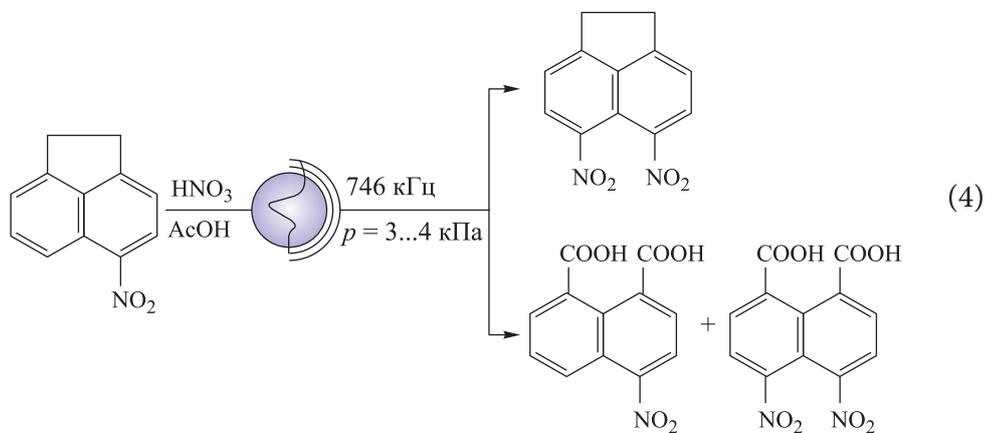
Номер пика	Название	Содержание в реакционной смеси, %			
		А1	А2	А3	А4
1	4-нитронафталин-1,8-дикарбоновая кислота	< 3	5–10	< 5	15–20
2	Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота	< 1	< 5	< 3	< 3
3	1,8-нафталевый ангидрид	< 3	< 2	< 2	5–10
4	Н.и.	< 1	< 2	< 2	< 3
5	5,7-динитроаценафтен	65–72	30–35	50–55	45–55
6	Н.и.	10–15	10–15	15–20	10–15
7	То же	< 5	< 5	5–10	< 5
8	5-нитроаценафтен	< 3	30–35	10–15	< 5
9	Н.и.	–	< 1	–	–
10	Аценафтен	–	< 1	–	–

Нитрование аценафтена в водном растворе 63 % (масс.) азотной кислоты без плазменного воздействия и при нагреве может приводить к частичному получению только моонитропроизводного. В то же время при плазмохимической обработке реакционной массы (рис. 4, II) подтверждена полная конверсия исходного аценафтена на основе обнаружения в продуктах реакции 5,6-динитроаценафтена и 5-нитроаценафтена в практически равном соотношении (см. табл. 2, А2). Следует отметить, что во всех экспериментах с применением плазмохимического воздействия наблюдалось образование продуктов окисления боковой цепи — нитропроизводных 1,8-нафталевой кислоты, для которых характерно время удерживания

на 1 и 1,5 мин соответственно. Согласно данным табл. 2, первоначально протекает процесс нитрования ароматического соединения и только после этого запускается реакция окисления боковой цепи (схема (3)). Об этом свидетельствует накопление в реакционной массе 4-нитронафталин-1,8-дикарбоновой кислоты, поскольку нитрование 1,8-нафталевого ангидрида или соответствующей дикислоты протекает по третьему положению, а указанное соединение среди продуктов реакции обнаружено не было.



Интересные результаты получены и в экспериментах, в которых в качестве исходного соединения выступал 5-нитроаценафтен количеством 10...100 мг (см. табл. 2, А3, А4). Введение второй нитрогруппы при проведении реакции по классической методике не происходит. При плазмохимической обработке наблюдается преимущественно образование 5,7-динитроаценафтена и особенно явным становится процесс окисления (схема (4)).



Так, в условиях эксперимента А4, который проводился в водном растворе азотной кислоты, получено порядка 17 % 4-нитронафталин-1,8-дикарбоновой кислоты.

Предварительные результаты кинетических исследований процесса представлены на рис. 5 и демонстрируют влияние времени плазмохимической экспозиции на степень конверсии аценафтена в модельной системе состава 10 мг аценафтена в 1 мл азотной кислоты 63 % (масс.).

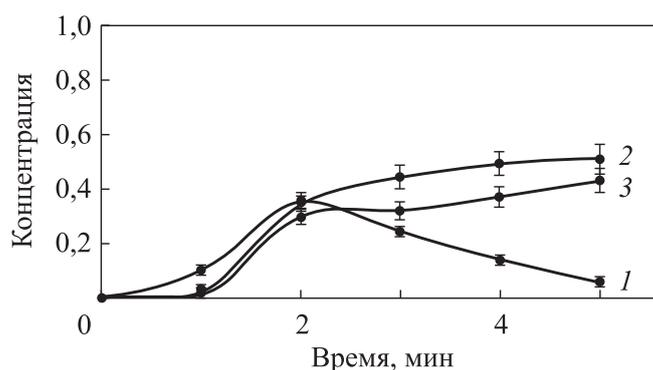


Рис. 5. Влияние времени плазмохимической экспозиции на концентрацию компонентов продуктов конверсии аценафтена 5-нитроаценафтена (1), 5,7-динитроаценафтена (2), продуктов окисления боковой цепи (3)

В первые две минуты обработки наблюдается рост концентраций продуктов нитрования и окисления аценафтена, после чего концентрация мононитропроизводного (см. рис. 5, кривая 1) постепенно снижается при продолжающемся накапливании в системе динитропроизводного (см. рис. 5, кривая 2). Кривая 3 на рис. 5 демонстрирует немонотонный рост общей концентрации продуктов окисления, куда входит доля продукта окисления боковой цепи моно- и динитропроизводных, а также неидентифицированные продукты.

На следующем этапе работы выявлен нижний предел концентрации азотной кислоты, необходимой для осуществления процесса нитрования в условиях плазмохимического воздействия. Так, при концентрации HNO_3 менее 0,9 моль/л (< 6 % (масс.)) конверсии аценафтена не происходит. Следует отметить, что концентрация азотной кислоты в срезе равного времени плазмохимической экспозиции влияет на соотношение продуктов. Это требует продолжения исследований в этом направлении и оптимизации факторов осуществления процесса для установления селективности синтеза и поиска наилучших условий получения целевого продукта.

Заключение. Результаты проведенного исследования позволяют утверждать о применении плазмохимии в химической технологии не только как о высокоэффективных методах окислительной деструкции органических веществ, но и как о новых физико-химических инструментах в тонком органическом синтезе, позволяющих проводить селективную функционализацию полиядерных ароматических соединений.

Для идентификации основных наблюдаемых продуктов плазмохимического синтеза проведена оптимизация условий хроматографирования, что позволило добиться селективного разделения индивидуальных соединений со временем удерживания 5,7-динитроаценафтена 10,7 мин, 5-нитроаценафтена 12,7 мин, аценафтена 13,6 мин, 1,8-нафталевого ангидрида 8,6 мин.

Один из основных выводов по результатам проведенной работы — возможность использования широкого диапазона концентраций азотной кислоты (6...63 % (масс.)) в сочетании с активирующим влиянием плазмохимического воздействия по сравнению с классическими методиками нитрования ароматических соединений.

Кроме того, в работах [23–25] показана возможность получения азотной кислоты различных концентраций в водных растворах при барботаже смесью кислорода с азотом в условиях плазменного воздействия коронного и диэлектрического барьерного разряда, что может быть использовано при развитии направления поиска экологически чистого метода зеленой химии [26–28] для технологии конверсии молекулярного азота и кислорода воздуха в ценные азотсодержащие органические соединения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Лаборатории № 4 мощных электромагнитных воздействий ОИВТ РАН В.М. Чепелеву за помощь в проведении электрофизических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Khangholi A., Revilla R.I., Lutz A., et al. Electrochemical characterization of plasma coatings on printed circuit boards. *Prog. Org. Coat.*, 2019, vol. 137, art. 105256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105256>
- [2] Dunaev A.V., Murin D.B. Structuring copper in the plasma medium of a high-frequency discharge. *Russ. Microelectron.*, 2018, vol. 47, no. 4, pp. 234–238. DOI: <http://doi.org/10.1134/S1063739718040029>

- [3] von Woedtke T., Schmidt A., Bekeschus S., et al. Plasma medicine: a field of applied redox biology. *In Vivo*, 2019, vol. 33, iss. 4, pp. 1011–1026.
DOI: <https://doi.org/10.21873/invivo.11570>
- [4] Nayak R., ed. Sustainable technologies for fashion and textiles. Woodhead, 2020.
- [5] Timoshina Y.A., Voznesensky E.F., Tskhay E.S., et al. Modification of surface of textile materials with silver nanoparticles in the radio-frequency induction plasma discharge of low pressure. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, vol. 1328, art. 012083.
DOI: <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1328/1/012083>
- [6] Laroussi M. Cold plasma in medicine and healthcare: the new frontier in low temperature plasma applications. *Front. Phys.*, 2020, vol. 8, art. 74.
DOI: <http://doi.org/10.3389/fphy.2020.00074>
- [7] Magureanu M., Bilea F., Bradu C., et al. A review on non-thermal plasma treatment of water contaminated with antibiotics. *J. Hazard. Mater.*, 2021, vol. 417, art. 125481.
DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125481>
- [8] Гущин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В. и др. Очистка воды от нафталина под действием диэлектрического барьерного разряда в кислороде. *Химия высоких энергий*, 2022, т. 56, № 3, с. 235–239.
- [9] Gushchin A.A., Gusev G.I., Grinevich V.I., et al. Destruction of 2,4-dichlorophenol in water solution using a combined process of sorption and plasma exposure to DBD. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2021, vol. 41, no. 1, pp. 421–431.
DOI: <http://doi.org/10.6060/ivkkt.20216411.6507>
- [10] Zhang Z., Gong X., Zhang S., et al. Observation of replacement of carbon in benzene with nitrogen in a low-temperature plasma. *Sci. Rep.*, 2013, vol. 3, no. 1, art. 3481. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep03481>
- [11] Hosseini H., Saleem M., Marotta E., et al. Nitrogen-containing organic products from the treatment of liquid toluene with plasma-activated N₂ gas. *Plasma Process. Polym.*, 2021, vol. 18, iss. 5, art. 2100012. DOI: <https://doi.org/10.1002/ppap.202100012>
- [12] Дашевский М.М., ред. Аценафтен. М., Химия, 1966.
- [13] Dood A.J., Fisher P.A., Bodden C.L., et al. Synthesis of 5,6-diaminoacenaphthylene by reduction of sterically crowded nitro groups with sodium dithionite. *SynOpen*, 2018, vol. 2, no. 4, pp. 0312–0315. DOI: <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610406>
- [14] Ye F., Liang X.-M., Xu K.-X., et al. A novel dithiourea-appended naphthalimide “on-off” fluorescent probe for detecting Hg²⁺ and Ag⁺ and its application in cell imaging. *Talanta*, 2019, vol. 200, pp. 494–502.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.076>
- [15] Oshchepkov A.S., Oshchepkov M.S., Oshchepkova M.V., et al. Naphthalimide-based fluorescent polymers for molecular detection. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, vol. 9, iss. 6, art. 2001913. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.202001913>
- [16] Grabchev I., Konstantinova T. Synthesis of some polymerisable 1,8-naphthalimide derivatives for use as fluorescent brighteners. *Dyes Pigm.*, 1997, vol. 33, iss. 3, pp. 197–203. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(96\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(96)00053-8)

- [17] Grabchev I., Qian X., Bojinov V., et al. Synthesis and photophysical properties of 1,8-naphthalimide-labelled PAMAM as PET sensors of protons and of transition metal ions. *Polymer*, 2002, vol. 43, iss. 21, pp. 5731–5736.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00417-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00417-2)
- [18] Панченко П.А., Федорова О.А., Федоров Ю.В. Флуоресцентные и колориметрические хемосенсоры на катионы на основе производных 1,8-нафталимида: принципы дизайна и механизмы возникновения оптического сигнала. *Успехи химии*, 2014, т. 83, № 2, с. 155–182.
DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004380>
- [19] Hao Y., Zhang Y., Ruan K., et al. A naphthalimide-based chemodosimetric probe for ratiometric detection of hydrazine. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, vol. 244, pp. 417–424. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.145>
- [20] Goel R., Sharma S., Paul K., et al. Naphthalimide based chromofluorescent sensor and DNA intercalator: triggered by $\text{Hg}^{2+} / \text{HSO}_4^-$ cleavage reaction. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, vol. 246, pp. 776–782. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.090>
- [21] Oshchepkov A., Oshchepkov M., Pavlova G., et al. Naphthalimide-functionalized bisphosphonates for fluorescence detection of calcification in soft tissues. *Sens. Actuators B Chem.*, 2020, vol. 314, art. 128047.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128047>
- [22] Oshchepkov M.S., Semyonkin A.S., Menkov A.O., et al. Microflow synthesis of fluorescent markers based on 1,8-naphthalimide for polylactide nanoparticles and bioimaging. *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, iss. 6, pp. 747–749.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.11.019>
- [23] Malik M.A. Nitric oxide production by high voltage electrical discharges for medical uses: a review. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2016, vol. 36, no. 3, pp. 737–766.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9698-1>
- [24] Пискарев И.М., Иванова И.П., Трофимова С.В. и др. Образование пероксинитрита под действием излучения плазмы искрового разряда. *Химия высоких энергий*, 2014, т. 48, № 3, с. 253.
- [25] Пискарев И.М. Образование долгоживущих активных продуктов под действием излучения плазмы искрового разряда. *Химия высоких энергий*, 2016, т. 50, № 5, с. 449–450. DOI: <http://doi.org/10.7868/S0023119316050120>
- [26] Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М. и др. Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии. *Теоретические основы химической технологии*, 2019, т. 53, № 5, с. 483–492. DOI: <http://doi.org/10.1134/S0040357119050026>
- [27] Якушин Р.В., Чистилинов А.В., Болдырев В.С. и др. Исследование жидкофазного окисления алифатических спиртов при плазмохимической обработке воды. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2021, № 1 (94), с. 92–108. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-1-92-108>

[28] Калистратова А.В., Ощепков М.С., Иванова М.С. и др. Применение микроволнового излучения в синтезе N-арил-N'-аминоэтилмочевин. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2021, № 5 (98), с. 125–141.

DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2021-5-125-141>

Лубин Антон Александрович — аспирант кафедры экспертизы в допинг- и наркоконтроле РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9); стажер-исследователь лаборатории № 18 плазменных технологий ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

Якушин Роман Владимирович — канд. техн. наук, декан факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, доцент кафедры органической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Ощепков Максим Сергеевич — д-р хим. наук, заведующий кафедрой химии и технологии биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Ульянова Юлия Вячеславовна — аспирант кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Ботев Дмитрий Олегович — аспирант кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Чистолинов Андрей Владимирович — научный сотрудник лаборатории № 18 плазменных технологий ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

Подхалюзина Наталья Яковлевна — канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Соловьева Инна Николаевна — канд. хим. наук, доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Болдырев Вениамин Станиславович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Химия», заведующий отделом «Инжиниринг химико-технологических систем» инжинирингового центра «Автоматика и робототехника» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1); студент магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9); советник директора НИИ НПО «ЛКП» (Российская Федерация, 141370, Московская обл., Хотьково, Художественный проезд, д. 2е).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Лубин А.А., Якушин Р.В., Ощепков М.С. и др. Плазмохимический синтез нитропроизводных аценафтена в поле токов высокой частоты при пониженном давлении. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 4 (109), с. 123–140. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-123-140>

ACENAPHTHENE NITRO DERIVATIVES PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS IN THE HIGH-FREQUENCY CURRENTS FIELD AT REDUCED PRESSURE

A.A. Lubin^{1,2}

aalub@bk.ru

R.V. Yakushin¹

iakushin.r.v@muctr.ru

M.S. Oshchepkov¹

maxim.os@mail.ru

Yu.V. Ulyanova¹

julian5594@mail.ru

D.O. Botev¹

botev.dm@gmail.com

A.V. Chistolinov²

a-chi@yandex.ru

N.Ya. Podhaluzina¹

podhaluzina.nat@yandex.ru

I.N. Solovieva¹

solandsol@yandex.ru

V.S. Boldyrev^{1,3,4}

boldyrev.v.s@bmstu.ru

¹ **Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation**

² **Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation**

³ **Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation**

⁴ **NPO “Lakokraspokrytie”, Khotkovo, Moscow Region, Russian Federation**

Abstract

Plasma-chemical processing devices are widely used in practice and are an integral part in microelectronics, medicine, light industry and nanotechnology. In addition, they are used as methods for modifying the modern materials surfaces and in liquids processing. The paper considers preparation of the aromatic compound nitro derivatives under the action of capacitive high-frequency electrodeless discharge at the gas-liquid interface with the reduced pressure. During the plasma-chemical treatment of the reaction mixture containing the 1,2-dihydroacenaphthylene (acenaphthene), its complete conversion was observed, which was confirmed by detection of the acenaphthene mono- and dinitro-derivatives, as well as of the side chain oxidation products, in the reaction products.

Keywords

Plasma chemistry, gas discharge, acenaphthene, nitro-acenaphthene, nitration, oxidation

The proposed method of implementing nitration reaction of the aromatic substances, which belongs to the new instrumental methods of organic synthesis along with photochemistry and electrochemical synthesis, allows direct binding of the molecular nitrogen and oxygen into the valuable nitrogen-containing organic compounds. Study results demonstrate effective introduction of the plasma chemistry methods in chemical technology not only for the purposes of oxidative destruction of the organic substances, but also as the physicochemical tools for the fine organic synthesis allowing selective functionalization of the polynuclear aromatic compounds

Received 05.07.2022

Accepted 27.07.2022

© Author(s), 2023

The work was supported by the grant from the Russian Science Foundation (project no. 21-79-30062)

REFERENCES

- [1] Khangholi A., Revilla R.I., Lutz A., et al. Electrochemical characterization of plasma coatings on printed circuit boards. *Prog. Org. Coat.*, 2019, vol. 137, art. 105256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105256>
- [2] Dunaev A.V., Murin D.B. Structuring copper in the plasma medium of a high-frequency discharge. *Russ. Microelectron.*, 2018, vol. 47, no. 4, pp. 234–238. DOI: <http://doi.org/10.1134/S1063739718040029>
- [3] von Woedtke T., Schmidt A., Bekeschus S., et al. Plasma medicine: a field of applied redox biology. *In Vivo*, 2019, vol. 33, iss. 4, pp. 1011–1026. DOI: <https://doi.org/10.21873/invivo.11570>
- [4] Nayak R., ed. Sustainable technologies for fashion and textiles. Woodhead, 2020.
- [5] Timoshina Y.A., Voznesensky E.F., Tskhay E.S., et al. Modification of surface of textile materials with silver nanoparticles in the radio-frequency induction plasma discharge of low pressure. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, vol. 1328, art. 012083. DOI: <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1328/1/012083>
- [6] Laroussi M. Cold plasma in medicine and healthcare: the new frontier in low temperature plasma applications. *Front. Phys.*, 2020, vol. 8, art. 74. DOI: <http://doi.org/10.3389/fphy.2020.00074>
- [7] Magureanu M., Bilea F., Bradu C., et al. A review on non-thermal plasma treatment of water contaminated with antibiotics. *J. Hazard. Mater.*, 2021, vol. 417, art. 125481. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125481>
- [8] Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., et al. Water purification to remove naphthalene by treatment with dielectric-barrier discharge in oxygen. *High Energy Chem.*, 2022, vol. 56, no. 3, pp. 208–212. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0018143922020047>

- [9] Gushchin A.A., Gusev G.I., Grinevich V.I., et al. Destruction of 2,4-dichlorophenol in water solution using a combined process of sorption and plasma exposure to DBD. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2021, vol. 41, no. 1, pp. 421–431. DOI: <http://doi.org/10.6060/ivkkt.20216411.6507>
- [10] Zhang Z., Gong X., Zhang S., et al. Observation of replacement of carbon in benzene with nitrogen in a low-temperature plasma. *Sci. Rep.*, 2013, vol. 3, no. 1, art. 3481. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep03481>
- [11] Hosseini H., Saleem M., Marotta E., et al. Nitrogen-containing organic products from the treatment of liquid toluene with plasma-activated N₂ gas. *Plasma Process. Polym.*, 2021, vol. 18, iss. 5, art. 2100012. DOI: <https://doi.org/10.1002/ppap.202100012>
- [12] Dashevskiy M.M., ed. Atsenaften [Acenaphthene]. Moscow, Khimiya Publ., 1966.
- [13] Dood A.J., Fisher P.A., Bodden C.L., et al. Synthesis of 5,6-diaminoacenaphthylene by reduction of sterically crowded nitro groups with sodium dithionite. *SynOpen*, 2018, vol. 2, no. 4, pp. 0312–0315. DOI: <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610406>
- [14] Ye F., Liang X.-M., Xu K.-X., et al. A novel dithiourea-appended naphthalimide “on-off” fluorescent probe for detecting Hg²⁺ and Ag⁺ and its application in cell imaging. *Talanta*, 2019, vol. 200, pp. 494–502. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.076>
- [15] Oshchepkov A.S., Oshchepkov M.S., Oshchepkova M.V., et al. Naphthalimide-based fluorescent polymers for molecular detection. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, vol. 9, iss. 6, art. 2001913. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.202001913>
- [16] Grabchev I., Konstantinova T. Synthesis of some polymerisable 1,8-naphthalimide derivatives for use as fluorescent brighteners. *Dyes Pigm.*, 1997, vol. 33, iss. 3, pp. 197–203. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(96\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(96)00053-8)
- [17] Grabchev I., Qian X., Bojinov V., et al. Synthesis and photophysical properties of 1,8-naphthalimide-labelled PAMAM as PET sensors of protons and of transition metal ions. *Polymer*, 2002, vol. 43, iss. 21, pp. 5731–5736. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00417-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00417-2)
- [18] Panchenko P.A., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V. Fluorescent and colorimetric chemosensors for cations based on 1,8-naphthalimide derivatives: design principles and optical signalling mechanisms. *Russ. Chem. Rev.*, 2014, vol. 83, no. 2, pp. 155–182. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004380>
- [19] Hao Y., Zhang Y., Ruan K., et al. A naphthalimide-based chemodosimetric probe for ratiometric detection of hydrazine. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, vol. 244, pp. 417–424. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.145>
- [20] Goel R., Sharma S., Paul K., et al. Naphthalimide based chromofluorescent sensor and DNA intercalator: triggered by Hg²⁺ / HSO₄⁻ cleavage reaction. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, vol. 246, pp. 776–782. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.090>
- [21] Oshchepkov A., Oshchepkov M., Pavlova G., et al. Naphthalimide-functionalized bisphosphonates for fluorescence detection of calcification in soft tissues. *Sens. Actuators B Chem.*, 2020, vol. 314, art. 128047. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128047>

[22] Oshchepkov M.S., Semyonkin A.S., Menkov A.O., et al. Microflow synthesis of fluorescent markers based on 1,8-naphthalimide for polylactide nanoparticles and bioimaging. *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, iss. 6, pp. 747–749.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.11.019>

[23] Malik M.A. Nitric oxide production by high voltage electrical discharges for medical uses: a review. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2016, vol. 36, no. 3, pp. 737–766.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9698-1>

[24] Piskarev I.M., Ivanova I.P., Trofimova S.V., et al. Formation of peroxyxynitrite induced by spark plasma radiation. *High Energy Chem.*, 2014, vol. 48, no. 3, pp. 213–216.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S0018143914030138>

[25] Piskarev I.M. Spark plasma radiation-induced formation of long-lived active species. *High Energy Chem.*, 2016, vol. 50, no. 5, pp. 424–425.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S001814391605012X>

[26] Bogomolov B.B., Boldyrev V.S., Zubarev A.M., et al. Intelligent logical information algorithm for choosing energy- and resource-efficient chemical technologies. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2019, vol. 53, no. 5, pp. 709–718.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040579519050270>

[27] Yakushin R.V., Chistolov A.V., Boldyrev V.S., et al. Research of liquid phase oxidation of aliphatic alcohols in plasma chemical water treatment. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2021, no. 1 (94), pp. 92–108 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-1-92-108>

[28] Kalistratova A.V., Oshchepkov M.S., Ivanova M.S., et al. Microwave radiation applied in the N-aryl-N'-aminoethylureas. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2021, no. 5 (98), pp. 125–141 (in Russ.).

DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2021-5-125-141>

Lubin A.A. — Post-Graduate Student, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation); Intern-Researcher, Laboratory No. 18 Plasma Technologies, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

Yakushin R.V. — Cand. Sc. (Eng.), Dean of the Faculty of Chemical-Pharmaceutical Technologies and Biomedical Preparations, Assoc. Professor, Department of Organic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Oshchepkov M.S. — Dr. Sc. (Chem.), Head of the Department of Chemistry and Technology of Biomedical Preparations, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Ulyanova Yu.V. — Post-Graduate Student, Department of Chemistry and Technology of Biomedical Preparations, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Botev D.O. — Post-Graduate Student, Department of Chemistry and Technology of Biomedical Preparations, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Chistolinov A.V. — Researcher, Laboratory No. 18 Plasma Technologies, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

Podkhaluzina N.Ya. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Organic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Solovieva I.N. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry and Technology of Biomedical Preparations, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Boldyrev V.S. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University, Head of the Department, Engineering of Chemical and Technological Systems, Engineering Center Automation and Robotics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation); Master's Degree Student, Faculty of Digital Technologies and Chemical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation); Director's Advisor, Scientific and Research Institute, NPO "Lakokraspokrytie" (Khudozhestvennyy proezd 2e, Khotkovo, Moscow Region, 141370 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Lubin A.A., Yakushin R.V., Oshchepkov M.S., et al. Acenaphthene nitro derivatives plasma-chemical synthesis in the high-frequency currents field at reduced pressure. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 4 (109), pp. 123–140 (in Russ.).

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-123-140>