

СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ АДАМАНТИЛИДЕНАДАМАНТАН-1,2-ДИОКСЕТАНА

© Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, Б.М. Гареев, Р. Хоролжав

Исследована сонолюминесценция растворов стабильного при комнатной температуре 4-членного циклического пероксида – адамантилиденадамантан-1,2-диоксетана в бензоле и ацетонитриле при 60–72°C. Наряду с тривиальной хемилюминесценцией диоксетана, вызванной его термическим распадом с образованием электронновозбужденных молекул кетона – адамантанона, вследствие повышения температуры раствора при сонолизе, обнаружено существование дополнительного свечения. Данная сонохемилюминесценция, связанная, очевидно, также с разложением молекул диоксетана, усиливается в присутствии активатора – 9,10-дибромантрацена. Обсуждены возможные механизмы обнаруженного специфического воздействия ультразвука на молекулы диоксетана.

Ключевые слова: сонолюминесценция, хемилюминесценция, сонохемилюминесценция, адамантилиденадамантан-1,2-диоксетан.

Введение. Сонолюминесценция (СЛ) – явление свечения кавитационных пузырьков, возникающих при сонолизе жидкостей, исследуется с 1934 г. [1]. Давно установлено, что наряду с газофазной люминесценцией пузырьков может иметь место также испускание света, обусловленное реакциями продуктов сонолиза в объеме раствора, называемое сонохемилюминесценцией (СХЛ). Наиболее известна яркая СХЛ, превышающая по интенсивности обычную СЛ воды, наблюдаемая в водных растворах люминола [2–4]. Кроме данного примера, СХЛ, связанная с окислительными процессами при сонолизе, характерна для таких жидкостей как уксусный и кротоновый альдегиды [5–6], ароматические углеводороды [7]. Описана СХЛ, наблюдаемая после прекращения сонолиза в воде, водных растворах аминокислот, пептидов, протеинов, гормонов [8]. Интересен пример СХЛ при сонолизе водного раствора хелатного комплекса тербия [9]. Подобные исследования актуальны в связи с возросшим в последнее

время интересом к разработке водорастворимых биологически активных добавок, представляющих собой сложные композиции белковых соединений и соединений переходных и редкоземельных металлов. Такие препараты замедляют вредное воздействие радиации и противодействуют раковым заболеваниям [8]. Исследования СХЛ позволят получить ценную информацию о взаимодействии между биологически активными добавками и ионами металлов в растворах. Они также необходимы для понимания элементарных процессов, происходящих при сонолизе, а в утилитарном плане способствуют развитию методов визуализации акустических полей в устройствах, использующих ультразвуковое воздействие на жидкости [10]. В свете изложенного является интересным поиск новых сонохемилюминесцентных систем и путей их использования.

С этой целью нами проведено изучение СЛ в растворах адамантилиденадамантан-1,2-диоксетана для выявления вклада в нее

ШАРИПОВ Глюс Лябибович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа РАН, e-mail: glus@anrb.ru

АБДРАХМАНОВ Айрат Маратович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа РАН, e-mail: abdrakhmanov@rambler.ru

ГАРЕЕВ Булат Махмутович, Институт нефтехимии и катализа РАН, e-mail: gareev-bulat@ya.ru

ХОРОЛЖАВ Рагчаагийн – Ph.D., Институт физики и технологий Монгольской академии наук, e-mail: Khoroljavr@yahoo.com

возможной СХЛ. Как известно, диоксетаны способны к эффективной хемилюминесценции (ХЛ), поскольку их термоактивируемый распад приводит к образованию карбонильных продуктов в возбужденных триплетном и синглетном состояниях с суммарным выходом до 0,75 [11].

Экспериментальная часть. В работе использовали свежеперегнанные растворители марки «хч»: ацетонитрил, бензол, хлористый метилен. Адамантилиденадамantan-1,2-диоксетан (I) синтезировали по [11] окислением алкена (адамантилиденадамantan) синглетным кислородом. Раствор 100 мг алкена и 1 мг метиленового голубого в 20 мл CH_2Cl_2 , барботируемый кислородом, облучали 1 ч осветителем ОИ-18 через фильтр ЖС-16. В результате происходила практически полная конверсия алкена в диоксетан. После хроматографического выделения на силикагеле (100/40) диоксетан очищали перекристаллизацией из ацетонитрила. Адамantanон (II), производства Пермского фарминститута марки «хч» дополнительно очищали перекристаллизацией из ацетонитрила. Адамантилиденадамantan синтезировали из адамantanона. 9,10-дибромантрацен (ДБА) фирмы Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Схема экспериментальной установки для изучения многопузырьковой СЛ и ХЛ приведена на рис. 1. В установке используется ультразвуковой диспергатор фирмы Ace Glass Incorporated (Ultrasonic Processor, 100 W), работающий на частоте 20 кГц, снабженный титановым волноводом с диаметром излучающей поверхности 6 мм, и встроенным измерителем мощности ультразвука (максимум – 30 Вт). Эксперименты были проведены на мощности 10 Вт. Ультразвуковые колебания через волновод 1 передаются в заполненную жидкостью металлическую кювету 2, снабженную рубашкой для термостатирования, трубкой для подачи газов и торцевым кварцевым окном для регистрации СЛ. Стандартный объем жидкости – 10 мл. Температура в кювете поддерживается термостатом и конт-

ролируется термопарой. В этой же кювете регистрируется ХЛ при заданной температуре без включения ультразвука. Для регистрации свечения кювета помещается в светонепроницаемую камеру 3, снабженную детектором 4 – фотоумножителем ФЭУ-39.

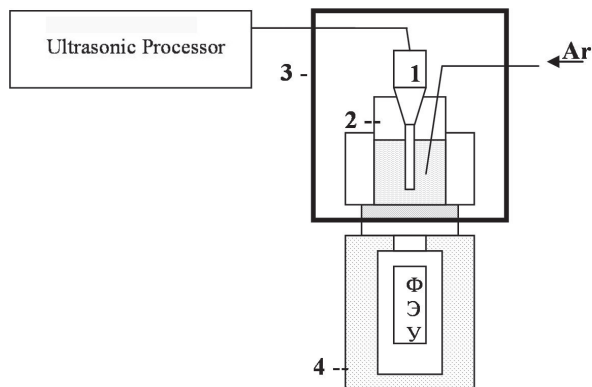
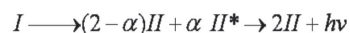
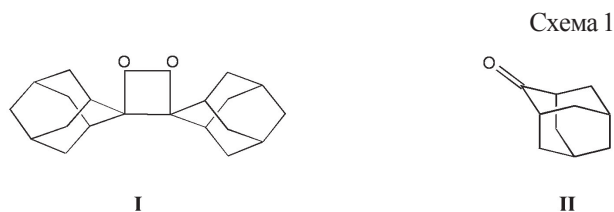


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования СЛ и ХЛ

Обсуждение результатов. Сонолиз, проводимый под действием ультразвукового облучения, ведет к разогреву растворов [12]. Это обстоятельство особенно необходимо учитывать при изучении сонолиза органических жидкостей и растворов, содержащих пероксиды. В таких средах возможно возбуждение термически активируемой ХЛ, связанной с распадом пероксидов (например, диоксетанов). Стабильный при комнатной температуре диоксетан I, распадающийся при термолизе на две молекулы II с образованием значительной доли молекул кетона в электронно-возбужденном состоянии и последующим высвечиванием света (схема 1), весьма удобен для моделирования подобных процессов.



При достаточно невысоких температурах термолиза (до 100°C) расход I очень незначителен и снижение его концентрации

вследствие реакции термического распада, протекающей со скоростью порядка 10^{-6} – 10^{-5} моль·л⁻¹·с⁻¹, пренебрежимо мало по сравнению с его начальной концентрацией в растворе (10^{-3} – 10^{-2} моль·л⁻¹·с⁻¹). По этой причине интенсивность ХЛ при постоянной температуре остается практически неизменной в течение длительного времени термоллиза (десятки минут и часы), сильно увеличиваясь, однако, с ростом температуры раствора [11].

Кроме изложенного и твердо прогнозируемого достаточно тривиального механизма термического воздействия ультразвука на растворы диоксетана и наличия ХЛ, вызванного общим повышением температуры раствора, могут иметь место и другие, более специфические механизмы влияния ультразвукового воздействия на распад диоксетана в растворе. Рассмотрим некоторые из них.

Во-первых, в режиме кавитации молекулы диоксетана с некоторой вероятностью могут проникать непосредственно в пульсирующие кавитационные пузырьки и подвергаться там термическому распаду. Так как схлопывание пузырька приводит к разогреву его содержимого до высоких температур ($T_{\text{макс}}$ достигает нескольких тысяч К [12]), скорость распада **I** в газовой фазе пузырька намного превысит скорость его распада в жидкости. Однако вероятность попадания объемной молекулы диоксетана в пузырек за счет испарения при незначительной концентрации в растворе (до 0,1 моль·л⁻¹) невелика. Наряду с этим, хотя интенсивность ХЛ при реакции в газовой фазе обычно выше, чем в случае реакции в жидкой фазе, слишком большие температуры могут привести к тушению возбужденных продуктов. Поэтому возможность значительного вклада данного механизма в СХЛ является проблематичной.

Во-вторых, согласно работе [13], при схлопывании пузырька может происходить не только разогрев его содержимого, но и небольшого слоя жидкости, прилегающего к кавитационной полости (модель горячей оболочки). Разогрев пограничного слоя должен приводить к увеличению скорости распада

диоксетана, и, следовательно, к увеличению интенсивности ХЛ.

В-третьих, можно ожидать влияния ультразвука на распад диоксетана, не связанного непосредственно с термическим воздействием внутри или на поверхности кавитационных пузырьков. Например, это влияние может быть обусловлено движением легких молекул растворителя относительно объемных молекул диоксетана, чувствительных к различным воздействиям вследствие наличия в них энеергонасыщенного напряженного четырехчленного цикла [11]. Впервые подобный механизм действия ультразвука на вещество обсуждался при изучении ультразвуковой деполимеризации. Еще в 30-е гг. XX в. было открыто действие ультразвуковых волн на полимеры [14]. Шмид [15] предположил, что деполимеризация макромолекул под действием ультразвука обусловлена движением молекул растворителя относительно малоподвижных и образующих достаточно жесткие структуры макромолекул полимеров. Деполимеризация может осуществляться и до порога развитой кавитации при весьма малых интенсивностях ультразвука [16]. Деполимеризация эффективно осуществляется и при условиях, когда возникновение других звукохимических реакций исключено, например, в присутствии CO_2 [17]. С другой стороны, результаты исследования деструкции макромолекул [18] показывают, что и другие механические процессы, сопровождающие кавитацию (ударные волны, кумулятивные струи и т.д.), также играют значительную роль в процессе расщепления полимерных цепей. Таким образом, эффект деполимеризации в ультразвуковом поле является суперпозицией двух процессов: действия механических напряжений при деформации макромолекул в процессе обтекания участка макромолекулы потоком растворителя и действия кавитации и обусловленных ею ударных волн, кумулятивных струй.

При исследовании влияния ультразвука на термический распад **I** в качестве растворителей были выбраны ацетонитрил и бензол. Эти растворители обладают незначительным послесвечением после прекращения со-

нолиза. Кроме того, молекулы CH_3CN ($M = 41 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) и C_6H_6 ($M = 78 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) значительно легче молекул диоксетана ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$, $M = 300 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Воздействие ультразвука на распад диоксетана оценивали в различных опытах. Так, на рис. 2 приведена зависимость интенсивности свечения раствора диоксетана в ацетонитриле, подвергаемого сонолизу, от разных факторов. Участок 1 – интенсивность хемилюминесценции раствора **I** ($10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, 5 мл) при температуре $T = 60^\circ\text{C}$. При включении ультразвука интенсивность свечения увеличивается, температура раствора повышается до $T = 70\div 72^\circ\text{C}$ из-за поглощения энергии ультразвука. Увеличение интенсивности ХЛ диоксетана за счет увеличения температуры оценивалось в холостом опыте без включения ультразвука. Раствор диоксетана нагревался от 60 до 72°C и фиксировалось изменение интенсивности ХЛ. Интенсивность сонолю-

минесценции растворителя оценивалась в холостом опыте с чистым ацетонитрилом. Оказалось, что увеличение интенсивности свечения раствора диоксетана при включении ультразвука примерно на 15% превышает суммарное значение интенсивности СЛ растворителя и увеличения интенсивности ХЛ из-за дополнительного разогрева раствора. Такое превышение может свидетельствовать о дополнительном (помимо чисто термического воздействия сонолиза) вкладе СХЛ, связанном с сонохимическим разложением **I**, в общую интенсивность СЛ раствора диоксетана. Однако столь небольшая добавка, фиксируемая на фоне измерений интенсивности, проводимых, как это видно из рисунка, с погрешностью в 5–10%, не позволяла утверждать это со 100% достоверностью.

Для повышения точности измерений было решено повысить общую интенсивность свечения с помощью добавок 9,10-диброман-

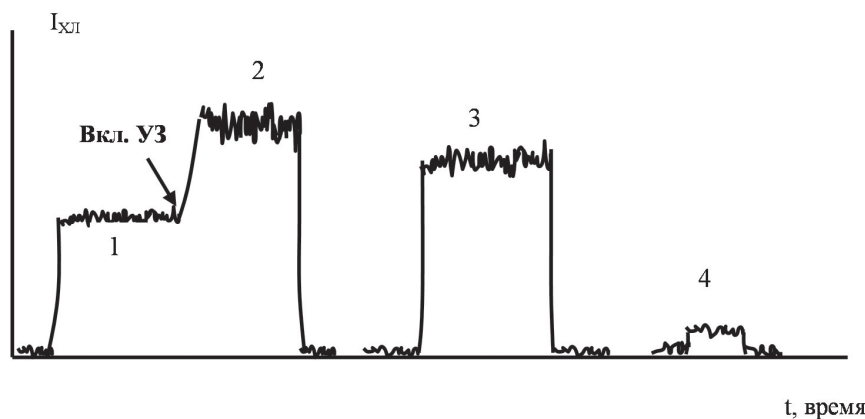


Рис. 2. Интенсивность свечения раствора диоксетана в ацетонитриле при различных условиях: 1 – интенсивность ХЛ при 60°C , 2 – интенсивность ХЛ + СЛ при 72°C , 3 – интенсивность ХЛ при 72°C , 4 – интенсивность СЛ ацетонитрила при 72°C

Таблица 1

Интенсивность хеми- и сонолюминесценции растворов, насыщенных аргонem при $T = 62^\circ\text{C}$ (температура термoлиза и сонолиза)

№	Растворитель	[I], моль·л ⁻¹	[ДБА], моль·л ⁻¹	Интенсивность ХЛ	Интенсивность СЛ	Σ^*
1	бензол	–	–	–	95	
2	бензол	–	10^{-3}	–	81	
3	бензол	10^{-2}	–	32	164	127
4	бензол	10^{-2}	10^{-3}	77	210	158

Примечание. * – сумма интенсивностей ХЛ раствора диоксетана и СЛ раствора без диоксетана.

трацена – известного активатора ХЛ по механизму безызлучательного переноса энергии от триплетно-возбужденных карбонильных продуктов распада диоксетанов на активатор [11]. Кроме того, были использованы растворы в бензоле, как хорошем растворителе для ДБА.

Результаты этих экспериментов приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, для растворов в бензоле, насыщенных аргоном (с целью минимизации СХЛ бензола, связанной с окислением ароматического растворителя кислородом [7]), существует достоверное превышение интенсивности СЛ раствора диоксетана над суммарным значением интенсивности ХЛ того же раствора при температуре сонолиза (но не подвергаемого сонолизу) и интенсивности СЛ раствора, не содержащего диоксетан. Данное превышение является более значительным при наличии в растворе ДБА.

Таким образом, установлено наличие свечения при сонолизе раствора I, не связанного непосредственно с повышением температуры раствора. Очевидно, оно связано с дополнительным сонохемилюминесцентным распадом диоксетана. Кроме изложенных выше возможных механизмов специфического действия ультразвука на растворы диоксетана, могут существовать и другие причины существования этой дополнительной СХЛ. В частности, может иметь место хемилюминесцентный распад молекул диоксетана, обусловленный переносом электрона на них от продуктов сонолиза растворителя – восстановителей, например, атома H. Как известно, реакции обратимого переноса электрона, так называемая химически инициированная электронообменная люминесценция, очень эффективны для стимулирования хемилюминесцентного распада диоксетанов [11]. Не исключена и более прозаическая причина – сильный локальный перегрев небольшого объема раствора, прилегающего непосредственно к поверхности погруженного в жидкость излучателя ультразвука. Если выяснится наличие подобного механизма, вероятно, его можно будет использовать в целях диагностики таких перегревов.

Для выявления вклада перечисленных возможных механизмов в СХЛ диоксетана необходимы дополнительные исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования, культуры и науки Монголии в рамках научно-исследовательского проекта № 13-03-92202-Монг-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frenzel H., Schultes H. Z. Luminescenz im ultraschallbeschickten Wasser // Z. Phys. Chem. 1934. В. 27. P. 421–424.
2. Harvey E.N. Sonoluminescence and Sonic Chemiluminescence // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 2392–2398.
3. Taylor T.K., Jarman P.D. Spectrum and lifetime of the acoustically and chemically induced emission of light from luminol // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 257–258.
4. Negishi K. Experimental Studies on Sonoluminescence and Ultrasonic Cavitation // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. P. 1450–1465
5. Старчевский В.Л., Василина Т.В., Грундель Л.М., Маргулис М.А., Мокрый Е.Н. Изучение процессов окисления органических соединений в поле ультразвуковых волн. III. Механизм зарождения и обрыва цепей при окислении уксусного альдегида под действием ультразвука // ЖФХ. 1984. Т. 53. С. 1940–1944.
6. Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. Львов: Высшая школа, 1987. 120 с.
7. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М. Сонохемилюминесценция ароматических углеводородов // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 9. С. 1634–1639.
8. Khoroljav R. Study of water, amino acid and peptide sonochemiluminescence. Authors abstract, Diss. can. Physic and Mathematics, Ulaanbaatar, MNU and Mongolian Academy of Science. 1999. 21 p.
9. Kulmala S., Ala-kleme T., Latva M., Haapakka K., Hakanen A. Sonoluminescence of chelated terbium(III) in aqueous solution // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 2529–2533.
10. Sunartio D., Yasui K., Tuziuti T., Kozuka T., Iida Y., Ashokkumar M., Grieser F. Correlation between

Na* Emission and «Chemically Active» Acoustic Cavitation Bubbles // *ChemPhysChem*. 2007. V. 8. P. 2331–2335.

11. Шарипов Г.Л., Казаков В.П., Толстикова Г.А. Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов. М.: Наука, 1990. 288 с.

12. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 288 с.

13. Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф. Исследование динамики схлопывания кавитационного пузырька. II. Результаты численного интегрирования уравнений динамики пузырька с учетом теплообмена // *ЖФХ*. 1982. Т. 56. С. 323–327.

14. Szent-Györgyi A. Chemical and Biological Effects of Ultrasonic Radiation // *Nature*. 1933. V. 131. P. 278.

15. Schmid G. Zerreiben von Makromolekülen, Versuch einer Erklärung der depolymerisierenden Wirkung von Ultraschallwellen // *Phys. Zs.* 1940. V. 41. P. 325.

16. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике / под ред. В.С. Григорьева и Л.Д. Розенберга. М.: Изд-во ин-та лит., 1957. 726 с.

17. Prudhomme R.O. Sur la dépolymerisation par les ultrasons // *J. Chim. Phys.* 1950. V. 47. P. 795.

18. Weissler A. Cavitation in Ultrasonic Depolymerization // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1951. V. 23. P. 370.

SONOLUMINESCENCE OF ADAMANTILIDENEADAMANTANE-1,2-DIOXETANE SOLUTIONS

© G.L. Sharipov¹, A.M. Abdrakhmanov¹, B.M. Gareev¹, R. Khoroljav²

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

² Institute of Physics and Technology of the Mongolian Academy of Sciences, Ulan Bator, Republic of Mongolia

The sonoluminescence of stable at room temperature a four-member cyclic peroxide – namely adamantilideneadamantane-1,2-dioxetane in benzene and acetonitrile solutions at 60–72°C was studied. Along with the trivial dioxetane chemiluminescence caused by its thermal decomposition with the formation of electronically excited molecules of the ketone – adamantanone due to the rising temperature during of the solution sonolysis revealed the existence of an additional glow. This sonochemiluminescence related, obviously, with the decomposition of the dioxetane molecules is enhanced in the presence of an activator – 9,10-dibromoanthracene. Possible mechanisms of the observed specific effect of ultrasound on the dioxetane molecules are discussed.

Key words: sonoluminescence, chemiluminescence, sonochemiluminescence, adamantilideneadamantane-1,2-dioxetane.