

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70} ИЗ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА ПРИ ОДНОПУЗЫРЬКОВОМ СОНОЛИЗЕ

Гареев Б.М.¹, Абдрахманов А.М.², Шарипов Г.Л.³.

¹Гареев Булат Махматович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник,

²Абдрахманов Айрат Маратович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник,

³Шарипов Глюс Лябибович – доктор химических наук, главный научный сотрудник,
лаборатория химии высоких энергий и катализа,

Институт нефтехимии и катализа, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
г. Уфа

Аннотация: впервые, при однопузырьковом сонолизе в режиме движущегося пузырька в пучности стоячей волны в центре сферического реактора, осуществлён синтез фуллеренов C_{60} и C_{70} из органических жидкостей: бензола и толуола. Масс-спектрометрический анализ в накопленных продуктах длительного (суммарно 30 часов) сонолиза жидкостей показал наличие фуллеренов C_{60} и C_{70} . Установлено, синтез фуллерена C_{60} за одинаковое время сонолиза в бензоле происходит в 10 раз быстрее, чем в толуоле. Концентрация синтезированных фуллеренов при поглощаемой в 100 мл облучаемой жидкости мощности ультразвука ~ 5 Вт составила: $C_{60} \sim 3 \cdot 10^{-6}$, $C_{70} \sim 8 \cdot 10^{-7}$ моль/л для бензола и $C_{60} \sim 3,1 \cdot 10^{-7}$, $C_{70} \sim 2 \cdot 10^{-8}$ моль/л для толуола.

Ключевые слова: однопузырьковый сонолиз, бензол, толуол, масс-спектры, фуллерены C_{60} и C_{70} .

SYNTHESIS OF FULLERENES C_{60} AND C_{70} FROM BENZENE AND TOLUENE DURING SINGLE-BUBBLE SONOLYSIS

Gareev B.M.¹, Abdrakhmanov A.M.², Sharipov G.L.³.

¹Gareev Bulat Makhmutovich – candidate of physical and mathematical sciences, research fellow,

²Abdrakhmanov Airat Maratovich – candidate of physical and mathematical sciences, senior research fellow,

³Sharipov Glyus Lyabibovich – Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher,

LABORATORY OF HIGH ENERGY CHEMISTRY AND CATALYSIS,

INSTITUTE OF PETROSCHEMISTRY AND CATALYSIS, UFA FEDERAL RESEARCH CENTER OF THE RUSSIAN
ACADEMY OF SCIENCES,
UFA

Abstract: for the first time, with single-bubble sonolysis in the mode of a moving bubble in the antinode of a standing wave in the center of a spherical reactor, the synthesis of fullerenes C_{60} and C_{70} from organic liquids: benzene and toluene was carried out. Mass-spectrometric analysis in the accumulated products of long-term (30 hours in total) sonolysis of liquids showed the presence of fullerenes C_{60} and C_{70} . It was established that the synthesis of fullerene C_{60} for the same sonolysis time in benzene occurs 10 times faster than in toluene. The concentration of synthesized fullerenes at an ultrasound power of ~ 5 W absorbed in 100 ml of irradiated liquid was: $C_{60} \sim 3 \cdot 10^{-6}$, $C_{70} \sim 8 \cdot 10^{-7}$ mol/l for benzene and $C_{60} \sim 3.1 \cdot 10^{-7}$, $C_{70} \sim 2 \cdot 10^{-8}$ mol/l for toluene.

Keywords: single-bubble sonolysis, benzene, toluene, mass spectra, fullerenes C_{60} and C_{70} .

УДК 544.778.3

Однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ) - это интенсивное свечение в жидкости одиночного пузырька, левитирующего в пучности стоячей ультразвуковой волны и осуществляющего сонолиз раствора [1]. Температура в периодически возникающей при ультразвуковых колебаниях неравновесной плазме пузырька может достигать более 10^4 К [2, 3]. Попадание растворенных летучих веществ внутрь колеблющегося, но неподвижного пузырька при ОПСЛ происходит путем испарения со стенок пузырька [4]. С увеличением мощности ультразвука пузырек начинает совершать трансляционные перемещения около центра стабилизации. При этом нарушается сферическая поверхность пузырька, в ней возникают локальные микроразрывы, через которые происходит впрыск раствора внутрь пузырька. В спектрах возникающей однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения пузырька (ОПСЛ-РД) при этом регистрируются атомарные линии или полосы люминесценции, проникающих в пузырек малолетучих веществ [5-7]. Сонолюминесценция и сонохимические реакции имеют место и при многопузырьковом сонолизе растворов, где пузырьки также движутся, однако интенсивность этих проявлений сонолиза, например, интенсивности свечения, достигаемой в пузырьке температуры и давления, намного ниже, чем при ОПСЛ-РД [3, 8], поэтому его применение предпочтительно для интенсификации процессов

сонолиза. Ранее в работе [9] сообщалось о синтезе фуллерена C_{60} при многопузырьковом сонолизе бензола. В работе [10] нами получены C_{60} и C_{70} при однопузырьковом сонолизе в режиме движения пузырька водных коллоидных суспензий наночастиц графита. В этой работе синтез фуллеренов объяснен разложением наночастиц графита в пузырьковой плазме до фрагментов C_2 и последующей самосборкой каркасов C_{60} и C_{70} из этих фрагментов в плазменных условиях.

В настоящей работе в качестве объектов для выявления возможных аналогичных сонохимических превращений при однопузырьковом сонолизе в режиме движения пузырька, были выбраны бензол и толуол. Из этих двух жидкостей разложение до фрагментов C_2 намного лучше идет в бензоле, чем в толуоле [11].

В работе использовались бензол (осч), толуол (осч). ОПСЛ-РД пузырька всех растворов генерировалась и регистрировалась на установке ультразвукового облучения растворов со сферическим резонатором, работающим в режиме левитации светящегося пузырька в пучности стоячей волны на частоте около 27 кГц, описанной в работе [3]. Все растворы были подготовлены для сонолиза путем вакуумирования (0,01 Торр, 30 мин) для удаления растворенных газов. После этого растворы насыщались инертным газом Ar 30 минут со скоростью подачи 15 мл/с при давлении 4 Торр и вновь вакуумировались 30 мин. Во время ультразвукового сонолиза при ОПСЛ-РД температуру жидкостей поддерживали при $-15\text{ }^\circ\text{C}$ для толуола и $6\text{ }^\circ\text{C}$ для бензола парами жидкого азота.

Для контроля над образованием фуллеренов использовалась следующая процедура. Из раствора после сонолиза при ОПСЛ-РД, который продолжался 5 часов, был выпарен бензол. Для экстракции из сухого остатка в реакционную колбу добавляли 10 мл толуола, который интенсивно перемешивали 60 минут магнитной мешалкой. Для увеличения концентрации экстрагированных продуктов сонолиза соединяли экстракты после 5 экспериментов и упаривали полученные 50 мл до 5 мл.

Масс-спектрометрический анализ высокого разрешения проводился на приборе MAXIS IMPACT от Bruker Daltonics GmbH. Для всех анализов использовался источник фотоионизации при атмосферном давлении (APPI, на основе конструкции Apollo II, Bruker Daltonics Inc., MA) с использованием лампы Kr с основными полосами излучения при 10,0 и 10,6 эВ.

Так, на рисунке 1 приведен масс-спектр продуктов сонолиза в бензоле после ОПСЛ-РД, экстрагированных в толуол. В анализируемом экстракте обнаружены характеристические пики для фуллерена C_{60} при 720 а.м., кроме этого, идентифицированы пики, принадлежащие C_{70} при 840 а.м. Пики в области спектра 735 - 790 а.м., скорее всего, относятся к кислородсодержащим аддуктам C_{60} . Для определения концентрации фуллеренов в экстракте были использованы в качестве эталонов растворы фуллеренов C_{60} и C_{70} концентрацией по 10^{-4} моль/л в толуоле (рис. 1 б, с).

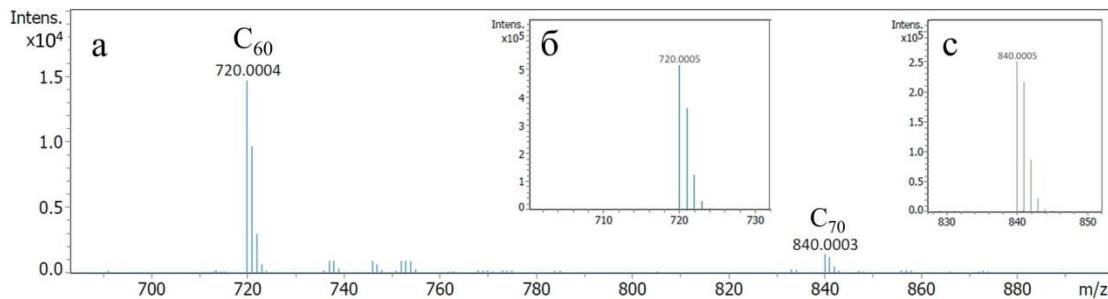


Рис. 1. Масс спектр продуктов сонолиза бензола после ОПСЛ-РД ($t = 30$ часов) экстрагированных в толуол – а, масс спектры фуллеренов C_{60} (б) и C_{70} (с) в толуоле ($C = 10^{-4}$ моль/л).

По нашим оценкам концентрация C_{60} в экстракте продуктов синтеза (5 мл) составила $C_{60} \sim 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а для $C_{70} \sim 8 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Сонолюминесцентный синтез фуллеренов из толуола проводили аналогичным способом. В полученном спектре (рис. 2) также обнаружены характеристические пики для фуллерена C_{60} при 720 а.м. В области 840 а.м. для фуллерена C_{70} присутствуют лишь малоинтенсивные пики. Сравнением масс-спектров продуктов сонолиза и масс-спектров фуллеренов в эталонных растворах определена концентрация для фуллерена C_{60} , которая составила около $3,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

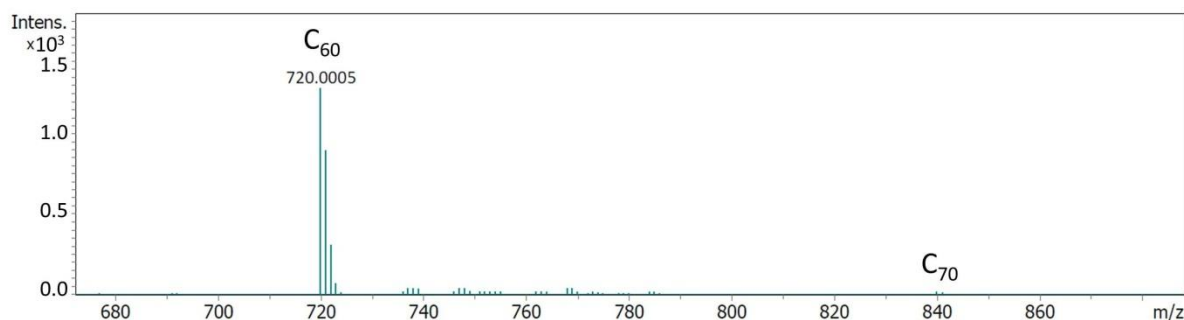


Рис. 2. Масс спектр продуктов сонолиза толуола после ОПСЛ-РД ($t = 30$ часов).

Малоинтенсивные пики в масс-спектре толуола для фуллерена C_{70} в области 840 а.м. свидетельствуют о гораздо меньшей его концентрации.

Таким образом, исследованы продукты сонолиза, полученные при ОПСЛ-РД бензола и толуола. В этих продуктах идентифицированы фуллерены C_{60} и C_{70} . Установлено, что синтез фуллерена C_{60} за одинаковое время сонолиза в бензоле происходит в 10 раз быстрее, чем в толуоле. Определены концентрации синтезированных фуллеренов, которые при поглощаемой в 100 мл облучаемой жидкости мощности ультразвука ~ 5 Вт составили: $C_{60} \sim 3 \cdot 10^{-6}$, $C_{70} \sim 8 \cdot 10^{-7}$ моль/л для бензола и $C_{60} \sim 3,1 \cdot 10^{-7}$, $C_{70} \sim 2 \cdot 10^{-8}$ моль/л для толуола.

Работа выполнена по теме FMRS-2022-0077 государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Список литературы / References

1. *Gaitan D.F., Crum L.A., Church C.C., Roy R.A.* Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable cavitation bubble // *Journal of the Acoustical Society of America*, 1992. 91. P. 3166-3183.
2. *Flannigan D.J., Suslick K.S.* Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation // *Nature*, 2005. 434. P. 52-55.
3. *Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M.* Spectroscopic measurement of electronic temperature in the bubbles during single- and multibubble sonoluminescence of metal carbonyl solutions and nanodispersed suspensions // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019. 51. P.178-181.
4. *Suslick K.S., Flint E.B., Grinstaff M.W., Kemper K.A.* Sonoluminescence from Metal Carbonyls // *J. Phys. Chem.*, 1993. 97. P. 3098-3099.
5. *Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M.* Luminescence of Tb^{3+} and Gd^{3+} ions in sonolysis under the conditions of a single bubble moving in aqueous solutions of $TbCl_3$ and $GdCl_3$ // *Technical Physics*, 2013, V. 58 №. 2. P. 255-258.
6. *Flannigan D.J., Suslick K.S.* Emission from electronically excited metal atoms during single-bubble sonoluminescence // *Physical Review Letters*, 2007. 99(13). 134301.
7. *Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A.* Porous SiO_2 nanoparticles containing ruthenium or sulfur compounds: sonochemical producing and sonoluminescence in aqueous suspensions // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020. V. 61. 104842.
8. *Hiller R., Putterman S.J., Barber B.P.* Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence. *Phys. Rev. Lett.*, 1992. 69. P. 1182-1184.
9. *Kato R., Yanase E., Yokoi H., Usuba S., Kakudate Y., Fujiwara S.* Possible new route for the production of C_{60} by ultrasound // *Ultrasonics Sonochemistry*, 1998. V. 5(1). P. 37-38.
10. *Sabirov D.S., Gareev B.M., Yanybin V.M., Sharipov G.L.* Ubiquitous fullerenes: a detection of C_{60} and C_{70} under sonolysis of aqueous graphite colloidal suspensions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024. 680. P. 132676.
11. *Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A.* Sonoluminescence in solutions of organic aromatic luminophores: monomer and excimer luminescence of benzene, toluene and p-xylene // *Journal of Luminescence*, 2021. 238. P. 118279.