

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ ВАНИЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

О. В. Вусович<sup>1</sup>, О. Н. Чайковская<sup>1</sup>, И. В. Соколова<sup>1\*</sup>, Н. Ю. Васильева<sup>2</sup>

УДК 535.37:547.587.21

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Томск, просп. Ленина, 36, Россия; e-mail: ivsok@rambler.ru

<sup>2</sup> Томский техникум информационных технологий, Томск, Россия

(Поступила 27 мая 2015)

С помощью методов электронной спектроскопии изучены протолитические формы ванилиновой кислоты в водных растворах и установлены интервалы pH, в которых существуют различные ионные формы: анионная, дианионная, катионная и нейтральная в основном и возбужденном состояниях. Методами квантовой химии определено распределение электронной плотности (зарядов) на атомах, формирующих протолитические формы молекулы. Образование аниона происходит в результате диссоциации по карбоксильной группе. Дианион образуется в присутствии двух и более эквивалентов щелочей в результате отрыва протона от фенольной и карбоксильной групп. Катион ванилиновой кислоты образуется протонированием по карбоксильной группе. Обнаружены различия в спектральных проявлениях протолитических форм в основном и возбужденном состояниях.

**Ключевые слова:** ванилиновая кислота, электронная спектроскопия, протолитические формы.

*Protolytic forms of vanillic acid in aqueous solutions were studied by electronic spectroscopy. The pH range for anionic, dianionic, cationic and neutral ionic forms of vanillic acid in ground and excited states was determined. The electron density distribution in the active fragment of vanillic acid was found using quantum chemistry methods. Anion formation occurs as a result of the proton separation from the carboxyl group. The dianion is formed in the presence of two or more alkali equivalents as a result of separation of a proton from the phenol and carboxyl groups. Cationic form of vanillin acid is formed by adding hydrogen proton to the carbonyl oxygen. The protolytic forms have different spectral manifestation in the ground and excited states.*

**Keywords:** vanillic acid, electron spectroscopy, protolytic form.

**Введение.** Природные фенолы, в частности ванилиновая кислота (ВК), в настоящее время широко применяются в качестве катализаторов в реакции изомеризации для получения полимеров [1]. ВК является антимикробным агентом для строительных и текстильных материалов и сельскохозяйственных продуктов [1], в медицине используется как элемент в составе антиаллергических препаратов и модификатора зубных цемента [1, 2], обладает антибактериальным, противогрибковым, противоглистным и противовоспалительным действием [3]. Метокси-, гидрокси- и карбоксильная группы определяют ионное равновесие природных фенолов ванилинового ряда в водных растворах в основном и возбужденном электронных состояниях [4]. Особенно сильно влияние среды на проявление протолитических форм наблюдается в реакциях под действием света, для которых кислотно-основные свойства среды и возможность образования водородных связей между субстратом и растворителем часто оказываются определяющими факторами, влияющими на скорость и направление фотофизических и фотохимических процессов [5].

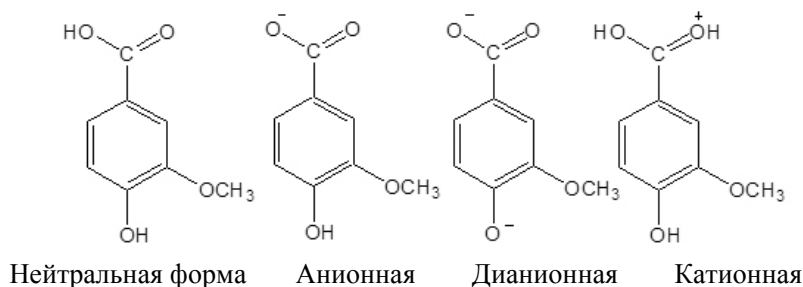
## PROTOLYTIC EQUILIBRIUM OF VANILLIC ACID IN GROUND AND EXCITED STATES

O. V. Vusovich<sup>1</sup>, O. N. Tchaikovskaya<sup>1</sup>, I. V. Sokolova<sup>1\*</sup>, and N. Y. Vasil'eva<sup>2</sup> (<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, 36 Lenin Prosp., Tomsk, 634050, Russia; e-mail: ivsok@rambler.ru; <sup>2</sup>Tomsk College of Information Technology, Tomsk, Russia)

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Цель данной работы — изучение кислотно-основного равновесия протолитических форм ВК в основном ( $S_0$ ) и возбужденном ( $S_1$ ) электронных состояниях методами квантовой химии и молекулярной спектроскопии в продолжение исследований фотохимических процессов в природных фенолах ванилинового ряда: ванилине, изованилине и ВК [6—8].

**Эксперимент.** Объект исследований — 4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота (ВК) (Acros Organics) приобретен у ЗАО “Вектон”:



Протолитическое равновесие рассматривается как последовательное изменение спектров в диапазоне рН от меньшего к большему. Появление новых полос поглощения и флуоресценции свидетельствует об образовании новой протолитической (ионной) формы. Протолитическое равновесие исследовано в водном растворе при концентрации ВК  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  моль/л. Для исследования ионных форм добавлены  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  и  $NaOH$ . Значения рН растворов измерены с помощью рН-метра 673. Электронные спектры поглощения и флуоресценции зарегистрированы на спектрофотофлуориметре СМ 2203 (Беларусь). По стандартной методике в основном состоянии по данным спектров поглощения построены кривые титрования и рассчитаны значения  $pK_a$  кислотности и основности, которыми принято характеризовать силы кислот и оснований. Значение  $pK_a^{*Ф-К}$  в возбужденном франк-кондоновском состоянии вычислено по формуле [9]:

$$pK_a^{*Ф-К} = pK_a - 0.625\Delta\nu/T,$$

где  $T$  — абсолютная температура;  $\Delta\nu$  — разность частот максимумов полос поглощения двух протолитических форм.

Для корректного описания протолитического равновесия ВК определены донорно-акцепторные свойства каждого активного центра молекулы с помощью полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) с предварительной оптимизацией геометрии методом AM1 [10].

**Результаты и их обсуждение.** ВК — типичная бензойная кислота, как подавляющее большинство кислот она может диссоциировать [11]. В основном состоянии уже в водном растворе ВК существует в анионной форме ( $\nu_{\text{пол}} = 34700$  и  $39500$   $\text{см}^{-1}$ ),  $pK_a$  кислотности 4.5 ( $(pK_a(1) = 4.52$  (25 °С, вода) [12]). Образование нейтральной формы происходит при небольших добавках кислоты путем присоединения протона к карбоксильной группе рН  $4.5 \pm 1$ . При этом в спектрах поглощения наблюдается длинноволновый сдвиг на  $1000$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 1).

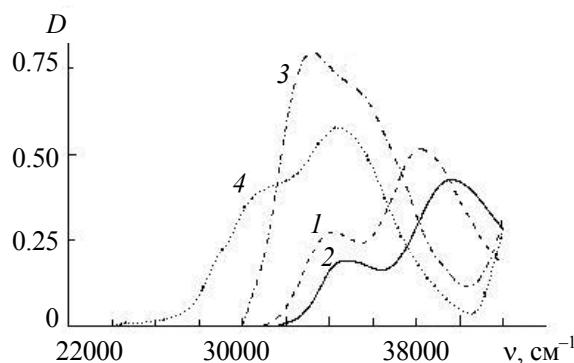


Рис. 1. Спектры поглощения различных протолитических форм ванилиновой кислоты: 1 — нейтральная, 2 — анионная, 3 — дианионная, 4 — катионная

При увеличении концентрации серной кислоты до 70 % образуется катионная форма в основном состоянии ( $pK_a$  основности  $-6.7$ ). В спектрах поглощения это проявляется сдвигом максимума в красную область ( $\nu_{\text{погл}} = 31000$  и  $34000 \text{ см}^{-1}$ ). Подтверждением образования новой протолитической формы служит наличие изобестической точки в области  $41500 \text{ см}^{-1}$ . Катионная форма образуется так же, как в ванилине и изованилине [4, 6], путем присоединения протона к атому кислорода карбоксильной группы.

Как в ванилине и изованилине, при возбуждении основность ВК увеличивается,  $pK_a^{*\text{Ф-К}} = 4.04$ . При уменьшении pH растворов от 6.45 до  $-1$  изменяется интенсивность флуоресценции в области 325 нм (рис. 2). В диапазоне pH от  $-0.55$  до  $-0.95$  (концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе 25 %) наблюдается двухполосная флуоресценция с максимумами 325 и 415 нм. При увеличении содержания кислоты до 90 % возрастает интенсивность флуоресценции в области 415 нм (рис. 2). Максимум полосы флуоресценции для катионной формы ВК зарегистрирован вблизи 415 нм (табл. 1).

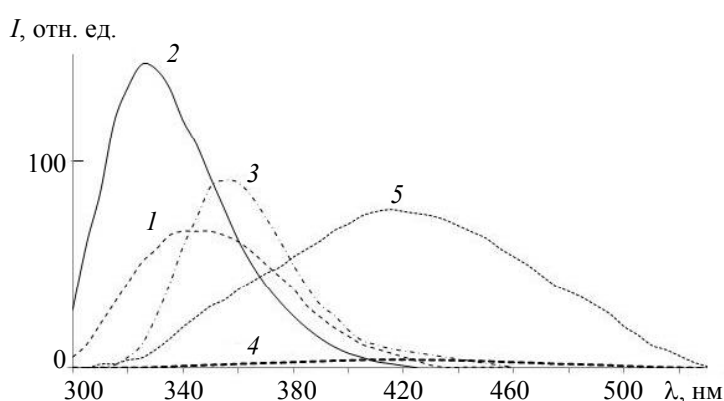


Рис. 2. Спектры флуоресценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 290 \text{ нм}$ ) различных протолитических форм ванилиновой кислоты в водном растворе: 1 — нейтральная pH 4.3, масштаб шкалы относительной интенсивности полос флуоресценции  $y = 10$ ; 2 — анионная pH 6.45,  $y = 10$ ; 3 — дианионная pH 10.75,  $y = 10$ ; 4 — катионная pH  $-1$  (90 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $y = 10$ ; 5 — катионная pH  $-1$  (90 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $y = 0.5$

Из экспериментальных данных видно, что нейтральная форма ВК существует при малых добавках серной кислоты (pH 3—4,  $10^{-3}$  моль/л). В водном растворе наряду с нейтральной формой существует анион, что проявляется в виде плеча на длинноволновом крае спектра поглощения. Образование нейтральной формы происходит при больших добавках кислоты (10 %). Флуоресценция аниона наблюдается в области 325 нм, нейтральной формы — на длине волны возбуждения флуоресценции 330 нм (табл. 1).

При возбуждении кислотность ВК при переходе от нейтральной формы к аниону уменьшается,  $pK_{a1}^{*\text{Ф-К}} = 5.43$ . Максимум спектра флуоресценции аниона находится вблизи 325 нм (рис. 2). При диссоциации ВК наблюдается гипсохромный сдвиг спектра флуоресценции (при переходе от нейтральной формы к анионной), а затем батохромный. При увеличении pH до 10 и более происходит отрыв протона от фенольной и карбоксильной групп с образованием дианиона (табл. 1),  $pK_{a2}$  кислотности 11. Однако при переходе от аниона к дианиону в возбужденном состоянии кислотность увеличивается,  $pK_{a2}^{*\text{Ф-К}} = 5.57$ . Действительно, для ВК в возбужденном состоянии образование любой анионной

Т а б л и ц а 1. Спектрально-люминесцентные свойства ванилиновой кислоты и значения pH

Характеристика	Нейтральная форма	Анион	Катион	Дианион
Поглощение, $\text{см}^{-1}$ (нм)	34200 (292)	34700 (288)	31050 (322)	33500 (298)
	38400 (260)	39800 (251)	34400 (290)	35250 (283)
Флуоресценция, $\text{см}^{-1}$ (нм)	30300 (330)	30770 (325)	24100 (415)	27400 (365)
pH ( $S_0$ )	6.7—4.5	6.7—11	<6.7	>11
pH ( $S_1$ )	4.04—5.43	5.57—5.43	<4.04	>5.57

формы равновероятно, поэтому в спектрах флуоресценции трудно выделить какую-либо отрицательно заряженную форму:  $pK_{a1}^{*Ф-К}$  и  $pK_{a2}^{*Ф-К}$  имеют очень близкие значения. ВК интересна тем, что при образовании анионной формы по сравнению с ванилином и изованилином [4, 6] в ее молекуле происходит смена центра, по которому идет реакция депротонирования. Анион образуется в результате диссоциации по карбоксильной группе уже в водном растворе (в основном состоянии), а при дальнейшей диссоциации ( $pH$  раствора до 10 и более) происходит отрыв протона и от фенольной группы — образуется дианион. В спектрах флуоресценции протолитических форм ВК изменение  $pH$  приводит к изменениям не только положения максимумов, но и интенсивности полос. Так, при переходе от нейтральной формы к катиону интенсивность падает в 20 раз (рис. 2). Самой интенсивной флуоресценцией обладает анионная форма (рис. 2).

Для определения донорно-акцепторной способности ВК и выяснения, по какому из атомов кислорода происходит отрыв или присоединение протона, проведены квантово-химические расчеты. В спектрах всех форм данных молекул длинноволновые полосы поглощения имеют природу  $\pi\pi^*$ -типа. Анализ природы электронно-возбужденных состояний показывает, что длинноволновый  $\pi\pi^*$ -переход нейтральной формы ВК формируется переносом заряда с фенольной части и метоксигруппы на карбонильную группу молекулы. Следует отметить, что по сравнению с основным состоянием в возбужденных  $\pi\pi^*$ -состояниях наблюдается увеличение заряда на карбонильной группе, в  $\pi\sigma^*$ -состояниях — незначительное уменьшение. В состояниях, имеющих  $n\pi^*$ -природу как в нейтральной форме, так и в отрицательно заряженных формах, значительно уменьшается заряд на карбонильном и гидроксильном кислородах.

**Т а б л и ц а 2.** Заряды на атомах кислорода различных групп в основном и возбужденных состояниях для нейтральной формы ванилиновой кислоты

Кислород	$S_0$	$S_1, \pi\pi^*$	$S_2, \pi\pi^*$	$S_3, n\pi^{**}$	$S_4, \pi\sigma^*$	$S_5, \pi\sigma^*$
ОН карбоксильной группы	0.674	0.489	0.453	0.461	0.587	0.653
Карбонильный кислород	-0.785	-0.821	-0.827	-0.522	-0.762	-0.760
Гидроксильная группа	0.287	0.447	0.473	0.155	0.263	0.233
Метоксигруппа	-0.176	-0.114	-0.099	-0.094	-0.088	-0.126

Из анализа зарядов на атомах кислорода в основном и возбужденном состояниях для нейтральной формы ВК (табл. 2) видно, что наибольшей протоноакцепторной способностью обладает карбонильный кислород. Протонодонорной способностью в основном состоянии обладает карбоксильная группа, но при возбуждении вероятность отдать протон у карбокси- и гидроксигрупп одинаковая (заряды на атомах кислорода карбокси- и гидроксигрупп в  $S_1$ -состоянии близки — 0.489 и 0.447). Существует маленький интервал  $pH$  в возбужденном состоянии, где не только наблюдается анионная форма, но и происходит образование дианиона.  $ОСН_3$ -группа находится в молекуле на таком расстоянии от группы ОН, которое может привести к образованию, с одной стороны, внутримолекулярной водородной связи типа  $О-H\cdots O-CH_3$  [13], а с другой — протолитической формы.

**З а к л ю ч е н и е.** Методами электронной и флуоресцентной спектроскопии исследовано кислотно-основное равновесие протолитических форм ванилиновой кислоты. Изучение протолитических форм ванилиновой кислоты интересно и с точки зрения переноса протона, так как в своей структуре исследуемые молекулы содержат одновременно фенольную группу, увеличивающую кислотность в возбужденном состоянии ( $pK_a > pK_a^*$ ), и карбонильную группу, которая в возбужденном состоянии становится более основной ( $pK_a < pK_a^*$ ). Катионная форма ванилиновой кислоты образуется при присоединении протона водорода к карбонильному кислороду. Появление новых заряженных форм сопровождается в спектрах поглощения и флуоресценции сдвигами полос и уменьшением их интенсивности. Анионная форма наблюдается в основном состоянии в большом диапазоне  $pH$ , а в возбужденном состоянии эту форму можно наблюдать только при  $pH$  в диапазоне 5.43—5.57. В  $S_1$ -состоянии возрастает роль дианионной формы. Образование аниона происходит при отрыве протона от карбоксильной группы, дианиона — от фенольной и карбоксильной групп. Зафиксировать наличие нейтральной формы исследуемой молекулы как в основном, так и в возбужденном состоянии удается только в узких диапазонах значений  $pH$ . При диссоциации ванилиновой кислоты наблюдается гипсохромный сдвиг спектра флуоресценции (при переходе от нейтральной формы к анионной), а затем

батохромный. Показано, что самой интенсивной флуоресценцией обладает анионная форма, а самой низкоинтенсивной — катионная.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/223, код проекта 1766.

- [1] **М. В. Бельков, С. Д. Бринкевич, С. Н. Самович, И. В. Скорняков, Г. Б. Толсторожев, О. И. Шадыро.** Журн. прикл. спектр., **78**, № 6 (2011) 851—858 [**M. V. Belkov, S. D. Brinkevich, S. N. Samovich, I. V. Skornyakov, G. B. Tolstorozhev, O. I. Shadyro.** JAS, **78** (2011) 794—801]
- [2] **А. В. Мережкин, В. А. Иванов, В. М. Потехин, А. В. Тюльменков, И. П. Дейнеко.** Способ получения ванилиновой кислоты, пат. России № 2109008 (1998)
- [3] **Jiaju Zhou, Guirong Xie, Xinjian Yan.** Encyclopedia of Traditional Chinese Medicines, **5** (2011) 204
- [4] **О. В. Вусович, О. Н. Чайковская, И. В. Соколова, Н. Ю. Васильева.** Изв. ВУЗов. Физика. **57**, № 1 (2014) 79—86
- [5] **Т. В. Соколова.** Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства некоторых метилфенолов и дигидрохинолинов в разных средах, автореф. дис. ... канд. хим. наук, Томск (2006) 3—6
- [6] **Н. Ю. Васильева, Н. М. Кожевникова, Л. М. Кондратьева, С. В. Носкова, И. В. Соколова, О. Г. Шадринцева.** Опт. атм. и океана, **15**, № 3 (2002) 267—270
- [7] **О. В. Вусович, О. Н. Чайковская, Н. Ю. Васильева, И. В. Соколова.** Материалы I Междунар. Росс.-Казах. конф. “Химия и химическая технология”, Томск, 26—29 апреля 2011 г., Томск, изд-во Томск. политех. ун-та (2011) 421—424
- [8] **О. В. Вусович, И. Н. Лапин, В. А. Светличный, Н. Б. Сульимова, О. Н. Чайковская.** Изв. ВУЗов. Физика, **56**, № 11 (2013) 72—75
- [9] **С. Паркер.** Фотолюминесценция растворов, Москва, Мир (1972)
- [10] **N. Yu. Vasil'eva, O. V. Vusovich, N. M. Kozhevnikova.** High Energy Chem., **36**, N 4 (2002) 265—271
- [11] **О. В. Вусович.** Материалы II Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых “Инноватика -2006”, Томск, 17—18 мая 2006 г., Томск, ТГУ (2006) 76—78
- [12] <http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=6172>
- [13] **Г. Б. Толсторожев, М. В. Бельков, Т. Ф. Райченко, И. В. Скорняков, О. И. Шадыро, С. Д. Бринкевич, С. Н. Самович, О. К. Базыль, В. Я. Артюхов, Г. В. Майер.** Опт. и спектр., **115**, № 5 (2013) 807—811