

УДК 541.145; 541.128

*О.В. ВУСОВИЧ**, *И.Н. ЛАПИН****, *В.А. СВЕТЛИЧНЫЙ****, *Н.Б. СУЛЬТИМОВА***, *О.Н. ЧАЙКОВСКАЯ**, *******СРАВНЕНИЕ ФОТОЛИЗА ВАНИЛИНА И ИЗОВАНИЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹**

Изучены общие кинетические закономерности реакций стационарного и лазерного фотолиза 3-метокси-4-гидроксибензальдегида (ванилин) и 3-гидрокси-4-метоксибензальдегида (изованилин) методом наносекундного лазерного флеш-фотолиза. В качестве источника возбуждения использовали 4-ю гармонику Nd:YAG-лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм), длительность импульса 7 нс, 100 МВт/см², задержка 30 нс. В результате фотолиза происходит образование одинакового фотопродукта в области поглощения 715 нм. Константы скорости гибели ванилина и изованилина подчиняются закону первого порядка и составляют $2,3 \cdot 10^6$ и $2,5 \cdot 10^6$ с⁻¹ соответственно.

Ключевые слова: ванилины, экотоксиканты, фотолиз, метод накачка-зонд.

Исследование фотохимии природных фенолов имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Лигнин является потенциальным неисчерпаемым источником для получения индивидуальных фенольных соединений: ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты и др. Ванилин является основным и наиболее ценным продуктом и используется как ароматизатор в пищевой и парфюмерной промышленности, в качестве исходного сырья лекарственных препаратов, обладающих биологически-активными свойствами: антисептическими, бактерицидными, фунгицидными, антиоксидантными [1], а также основного стандарта при проведении хроматографического анализа состава древесины. В качестве объектов исследования взяты ванилин, его изомер (изованилин), а также ванилиновая кислота, которая образуется в кондитерских изделиях под действием УФ-света и свидетельствует о порче пищевого продукта.

Многофункциональность ванилина связана с наличием в структуре трех реакционных групп кислорода: метокси-, гидрокси- и карбонильная. Эти группы определяют ионное равновесие ванилина в воде в основном и возбужденном электронных состояниях [2].

Цель данной работы заключалась в исследовании фотолиза ванилина и изованилина под действием лампового и лазерного излучения.

В работе использовались химически чистые (99 %) объекты исследования фирмы «AcrosOrganics» – 3-метокси-4-гидроксибензальдегид (ванилин), 3-гидрокси-4-метоксибензальдегид (изованилин).

В качестве источника УФ-излучения для фотохимических исследований использовалась XeBr ($\lambda_{\text{изл}} \sim 283$ нм) импульсная эксилампа [3] с параметрами: $\Delta\lambda = 5\text{--}10$ нм, $W_{\text{пик}} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс. За время облучения поглощенная исследуемым раствором энергия составляла $E = 1\text{--}4,5$ Дж/см³.

Кроме того, использовалось несфокусированное монохроматическое импульсное излучение (6 нс, 15 Гц) 4-й гармоники (266 нм, 20 мДж) твердотельного Nd:YAG-лазера (LS-2132UTF, LOTIS ТП). Растворы помещались в кварцевую кювету и облучались с различными временными экспозициями. Вкачанная (поглощенная образцом) энергия оценивалась как разность между падающей и прошедшей через кювету с исследуемым образцом энергией излучения. Энергия (средняя мощность излучения) до и после кюветы с образцом измерялась калориметрической головкой Ophir 12A-Rc дисплеем NovaII.

Фотопревращения облученных образцов исследовались по изменениям в спектрах поглощения по сравнению со спектрами исходных соединений на спектрофлуориметре с функцией спектрофотометра SM2203 (ЗАО «СОЛАР», Беларусь).

Спектры нестационарного поглощения исследовались методом накачка-зонд (*pump-probe*) на установке с флуоресцентным зондом [4] при возбуждении излучением 4-й гармоники того же импульсного Nd:YAG-лазера. Зондирование проводилось как синхронно с накачкой (вариант 1), так

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ на поддержку ведущей научной школы (№ НШ-512.2012.2) в научно-образовательном центре ТГУ «Квантовая химия, спектроскопия и фотоника наноматериалов».

и с задержкой 30 нс (вариант 2). Такая схема эксперимента позволяет, при необходимости, разделить короткоживущее (синглет-синглетное с временами жизни 10^{-8} с и меньше) и долгоживущее (триплет-триплетное, долгоживущих радикалов, промежуточных фотопродуктов и т.д. с временами жизни больше $5 \cdot 10^{-8}$ с) поглощение. Флуоресцентный зонд из смеси хорошо излучающих и фотостабильных органических красителей обеспечивал широкополосное спонтанное излучение в спектральном диапазоне 370–800 нм (аналог «белого» света в чистых растворителях при пикосекундной и фемтосекундной накачках). При использовании 4-й гармоникой Nd:YAG-лазера осуществлялось прямое возбуждение исследуемых ванилинов.

Схема установки накачка-зонд, используемой в работе, приведена на рис. 1.

Электронные спектры поглощения облученных и необлученных водных растворов ванилина и изованилина представлены на рис. 2, а. Спектр поглощения облученного ХеВг-эксилампой изованилина отличается от необлученного раствора небольшим сдвигом максимумов в основных полосах поглощения в длинноволновую область (228 и 236 нм, 278 и 286 нм соответственно), а также появлением новых полос в области 250 и 360 нм (рис. 2, а, кривые 1 и 2). Спектр поглощения облученного раствора ванилина также отличается от необлученного появлением полос поглощения в области 250 и 360 нм (рис. 2, а, кривые 3 и 4). Аналогичные спектры поглощения наблюдаются под действие лазерного излучения светом 266 нм. Полученные спектральные изменения под действием лампового и лазерного излучения свидетельствуют не только об изменении сольватной оболочки исследуемых молекул, но и об образовании продуктов фотолиза хинонной структуры [3].

Падение интенсивности в основной полосе наблюдается в спектрах флуоресценции при увеличении времени облучения водных растворов и ванилина, и изованилина (рис. 2, б). Одновременно зафиксировано появление полосы с максимумом в области 416 нм и плечом на 436 нм. Образующийся фотопродукт начинает распадаться после

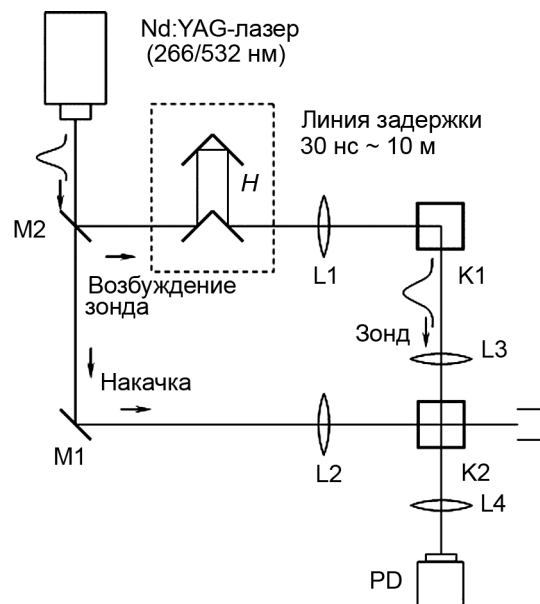


Рис. 1. Схема установки накачка-зонд: M1, M2 – поворотные зеркала; L1 и L2 – длиннофокусные сферическая и цилиндрическая линзы соответственно; K1 – кювета с флуоресцентным зондом (раствором смеси специально подобранных органических красителей); L3 и L4 – коллиматоры; K2 – кювета с исследуемым образцом; PD – спектрометр на пзс-линейке с оптоволоконным вводом

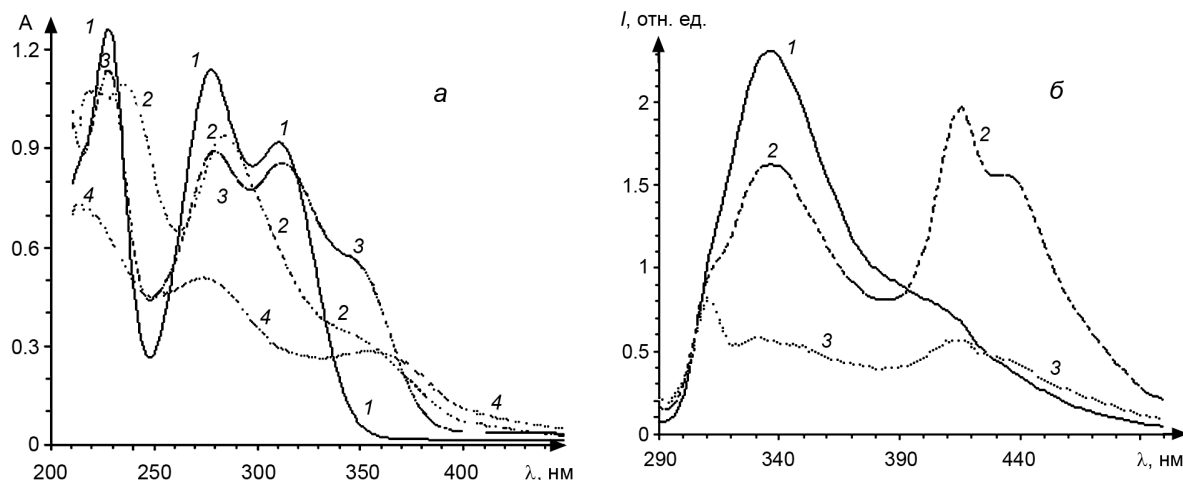


Рис. 2. Электронные спектры поглощения водных растворов изованилина (кр. 1 и 2) и ванилина (кр. 3 и 4) $c = 10^{-4}$ моль/л до (кр. 1 и 3) и после облучения ХеВг-эксилампой (кр. 2 и 4) 4 Дж/см^3 вкачанной в раствор энергии (а). Спектры флуоресценции водных растворов изованилина до (кр. 1) и после облучения 4 Дж/см^3 (кр. 2) и 60 Дж/см^3 (кр. 3) вкачанной энергии (б)

поглощения раствором изованилина 15 Дж/см^3 , но при стационарном фотолизе ванилина данный фотопродукт начинает накапливаться только после 130 Дж/см^3 .

Константы скорости гибели ванилина и изованилина подчиняются закону первого порядка и составляют $2,3 \cdot 10^6$ и $2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ соответственно (рис. 3).

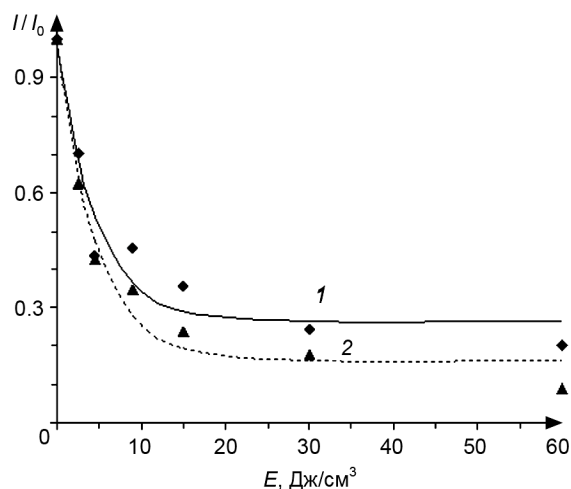


Рис. 3. Кинетика расходования изованилина (1) и ванилина (2) при 330 нм после лазерного возбуждения $\lambda = 266 \text{ нм}$ в зависимости от вкачанной энергии

В работе был проведен анализ промежуточных продуктов фотолиза ванилина и изованилина в воде, образующихся после 30 нс лазерной задержки методом накачка-зонд. Как видно из рис. 4 и 5, наблюдается образование одинакового промежуточного фотопродукта, характеризующегося широким спектром поглощения в области с максимумом 710 нм .

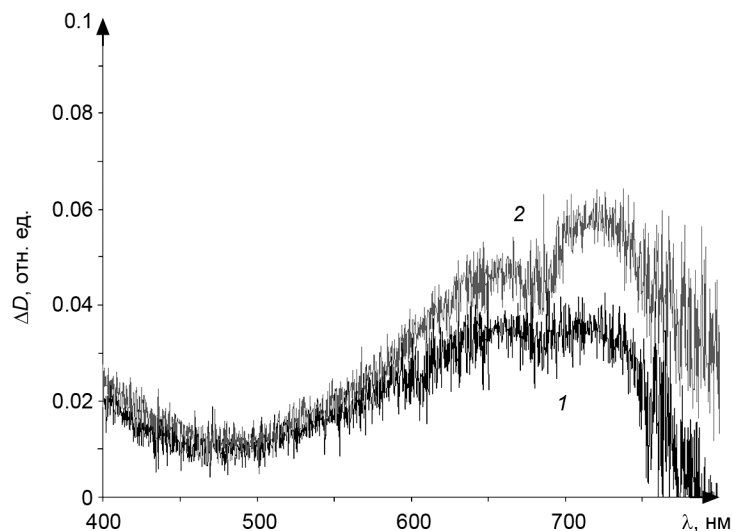


Рис. 4. Дифференциальные спектры наведенного поглощения промежуточных продуктов фотолиза ванилина без задержки (кр. 1) и с задержкой 30 нс (кр. 2) после лазерного импульса ($\lambda = 266 \text{ нм}$)

Можно предположить, что механизмы фотораспада ванилина и изованилина идентичны и приводят к образованию одного и того же промежуточного фотопродукта под действием лампового и лазерного излучения. В работе [5] подробно обсуждаются каналы деградации энергии возбуждения различных ионных форм ванилинов в водных растворах, а также приведены квантово-химические расчеты для объяснения механизма фотопревращения нейтральной формы ванилинов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при возбуждении ванилина и изованилина энергия деградирует по каналу внутренней конверсии в первое возбужденное синглетное состояние со

скоростью примерно $10^{10-11} \text{ с}^{-1}$, после чего энергия возбуждения переходит в систему триплетных состояний со скоростью 10^{10} с^{-1} . Из этого можно сделать предположение, что зафиксированное в исследованиях широкополостное поглощение с максимумом в области 715 нм принадлежит триплетному поглощению образующегося фотопродукта.

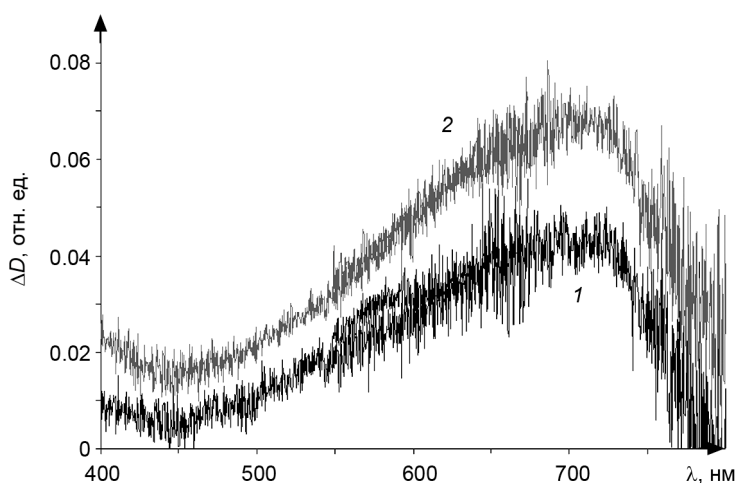


Рис. 5. Дифференциальные спектры наведенного поглощения промежуточных продуктов фотолиза изованилина без задержки (кр. 1) и с задержкой 30 нс (кр. 2) после лазерного импульса ($\lambda = 266 \text{ нм}$)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahal H. S., Vadheka L. P., and Mukherjee T. // Res. Chem. Intermed. – 2006. – V. 32. – No. 7. – P. 671–682.
2. Васильева Н. Ю., Вусович О. В., Кожевникова Н. М. и др. // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – Т. 15. – № 3. – С. 267–270.
3. Светличный В. А. // Приборы и техника эксперимента. – 2010. – Т. 53. – № 4. – С. 117–123.
4. Соколова Т. В., Чайковская О. Н., Соснин Э. А., Соколова И. В. // Журн. прикл. спектр. – 2006. – Т. 73. – № 5. – С. 566–572.
5. Вусович О. В., Чайковская О. Н., Соколова И. В., Васильева Н. Ю. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 1 (в печати).

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 09.10.13.

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, Россия

***Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова

Национального исследовательского Томского государственного университета,
г. Томск, Россия

E-mail: dgim@sibmail.com; v_svetlichnyi@bk.ru

Вусович Ольга Владимировна, ст. преподаватель факультета инновационных технологий;

Лапин Иван Николаевич, мл. науч. сотр. лаб. новых материалов и перспективных технологий;

Светличный Валерий Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотр., зав. лаб. новых материалов и перспективных технологий;

Сульимова Наталья Борисовна, к.х.н., науч. сотр.;

Чайковская Ольга Николаевна, д.ф.-м.н., доцент, декан физического факультета.