

На правах рукописи



Вусович Ольга Владимировна

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛОВ
И ХИНОЛОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета и в лаборатории фотофизики и фотохимии молекул физического факультета.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Чайковская Ольга Николаевна

Официальные оппоненты:

Татиколов Александр Сергеевич, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, лаборатория физико-химических основ регуляции биологических систем, ведущий научный сотрудник

Егоров Николай Борисович, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов (№ 43), доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита состоится 11 мая 2017 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.23, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/VusovichOV11052017.html>

Автореферат разослан «____» марта 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук,
доцент



Кузнецова
Светлана Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерес исследователей к изучению фотоники хинолоновых производных и ванилинов связан с их использованием в качестве активных сред для лазеров, люминофоров, флуоресцентных меток, а также в качестве предшественников для синтеза различных соединений обладающих биологической (фармакологической) активностью.

Работы, посвященные ванилину, изованилину, ванилиновой кислоте и хинолонам, можно разделить на следующие основные группы. В первую группу можно отнести публикации по аналитическому определению и биологической активности ванилинов и хинолонов в различных средах, включая лекарственные препараты. Во вторую группу относятся работы, направленные на исследование увеличения выхода и чистоты ванилиновых и хинолоновых соединений, а также на уменьшение токсичности конечных продуктов переработки древесины в соответствии с основными принципами «зеленой химии». Патентная литература описывает, главным образом, различные способы синтеза и очистки ванилинов, а также синтеза лекарственных препаратов на основе хинолонов. Наблюдается дисбаланс между прикладными работами и работами по исследованию фотофизических и фотохимических свойств ванилинов и хинолонов. Поэтому механизмы процессов, протекающих в исследуемых соединениях, до сих пор остаются не изученными.

Особенностью строения этих соединений является наличие в их структурах атомов кислорода, приводящее к большому многообразию фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в них при возбуждении электромагнитным полем. Использование квантово-химических расчетов делает возможным прогнозирование и интерпретацию свойств, трудно измеряемых в лабораторных условиях: распределение электронной плотности, положение триплетных состояний, а также электронных уровней, запрещенных в оптических переходах. Построение энергетической схемы электронно-возбужденных состояний органических молекул позволяет определить возможные каналы дезактивации энергии возбуждения, объяснить многие экспериментальные эффекты.

Молекулы в электронно-возбужденных состояниях испытывают химические превращения отличные от основного состояния. Спектральные эффекты: наличие «аномальной» флуоресценции, большой стоков сдвиг, низкий квантовый выход люминисценции и др. обусловлены протолитической диссоциацией. Внутри- и межмолекулярные процессы переноса протона с образованием ионных форм, сопровождаются усилением (уменьшением) процессов безызлучательной дезактивации энергии возбуждения.

Объекты исследования. Карбостирил, карбостирил 151, ванилин, изованилин, ванилиновая кислота.

Предмет исследования

Физико-химические свойства природных фенолов и карбостиролов в основном и возбужденных электронных состояниях.

Цель работы. Установить связь спектрально-люминесцентных, фотохимических свойств ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151 с особенностями внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) получить экспериментальные данные о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях и установить закономерности протолитического равновесия ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151 в водных растворах;
- 2) построить схемы фотофизических процессов, протекающих в исследуемых молекулах;
- 3) построить схемы возможных фотохимических реакций исследуемых молекул.

Научная новизна. В работе впервые установлены механизмы первичных фотофизических процессов, протекающих в молекулах ароматических соединений: карбостирил, карбостирил 151, ванилин, изованилин, ванилиновая кислота и определены константы скоростей этих процессов. Выявлены причины экспериментально наблюдаемых изменений в каналах интеркомбинационной конверсии для различных ионных форм этих

соединений. Показано, что возбуждение в коротковолновую часть спектра поглощения ванилина в водном растворе приводит к активации интеркомбинационной конверсии и исчезновению флуоресценции. Проведен сравнительный анализ распределения электронной плотности в протолитических формах изученных соединений.

Описаны процессы переноса и фотопереноса протона в хинолоновых производных (карбостирил и карбостирил 151). Выявлены закономерности влияния CF_3 группы на излучательную активность хинолонов.

Теоретическая значимость работы. Расширены представления о механизмах формирования флуоресценции природных фенолов и карбостирилов и их ионных форм. Обобщены знания о реакционной способности исследуемых молекул с их строением и условиями осуществления фотохимической реакции.

Практическая значимость работы

1. Результаты работы могут найти применение при разработке методик определения ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты в различных объектах, в том числе пищевых продуктах, что позволит улучшить их качество.

2. Анализ значений $\text{pK}_a^{*\text{Ф-К}}$ ванилина и изованилина показал, что ванилин обладает более кислотными и основными свойствами ($\text{pK}_a=7,2$; $\text{pK}_a^{*\text{Ф-К}}=-0,5$; $\text{pK}_b=-1$; $\text{pK}_b^{*\text{Ф-К}}=5,4$), по сравнению с изованилином (изованилин $\text{pK}_a=9,2$; $\text{pK}_a^{*\text{Ф-К}}=0,64$; $\text{pK}_b=-1$; $\text{pK}_b^{*\text{Ф-К}}=3,7$). Полученный результат влияет на разделение представителей ванилинового ряда в процессах лигнификации и делигнификации, в частности ванилина и изованилина в смеси.

3. Ограничение перехода карбостирила в возбужденном состоянии в таутомерную форму с сильным разделением зарядов – цвиттерион, приведет к увеличению срока службы его в качестве кислотно-основного флуоресцентного индикатора лекарственных препаратов (маркера).

Методология и методы диссертационного исследования. Исследования по теме диссертационной работы проводились с помощью современных методов и аналитического оборудования. Значения рН растворов измерялись с помощью рН-метра 673. Для растворов, где соответствует, отрицательные значения рН использовались шкалу Гаммета. Электронные спектры поглощения и флуоресценции регистрировались на спектрофотофлуориметре СМ 2203 (Беларусь). По стандартной методике в основном состоянии по данным из спектров поглощения были построены кривые титрования и рассчитаны значения pK_a кислотности и основности, которыми принято характеризовать силы кислот и оснований. Значение $\text{pK}_a^{*\text{Ф-К}}$ в возбужденном Франк-Кондоновском состоянии вычислялось по формуле: $\text{pK}_a^{*\text{Ф-К}} = \text{pK}_a - 0,625\Delta\nu/T$, где T – абсолютная температура, $\Delta\nu$ – это разность максимумов полос поглощения (или флуоресценции) двух протолитических форм. Для описания влияния физических свойств растворителей на спектры флуоресценцию использовалось уравнение

$$\text{Липперта: } \Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1},$$

где Δf – ориентационная поляризуемость, n – показатель преломления, ε – диэлектрическая проницаемость.

Для корректного описания протолитического равновесия многоатомных молекул использовались квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием со спектроскопической параметризацией (ЧПДПс) с предварительной оптимизацией геометрии методом АМ1. Для теоретической оценки основности соединений был использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП).

Личный вклад автора. В исследованиях, представленных в диссертации, автору принадлежит постановка, выбор метода и решение поставленных задач, физико-химическая интерпретация и анализ полученных результатов, обобщение полученной информации, выступление на научных мероприятиях и написание научных статей.

Изучение фотореакций, внутри- и межмолекулярных водородных связей, квантово-химическое исследование влияния переноса протона на спектрально-люминесцентные

свойства и фотопроцессы, протекающие в исследуемых соединениях выполнено совместно с Н.Ю. Васильевой, И.В. Соколовой и О.Н. Чайковской.

Достоверность полученных результатов определяется:

- хорошим согласием расчетных и экспериментальных результатов, при получении которых использовался комплексный подход, включающий современные физические и квантово-химические методы исследования;

- совпадением положения максимумов полос поглощения исследуемых соединений с данными, полученными другими авторами (*Weast, R.C. (ed.), Zolaikha Rasouli, Raouf Ghavami* и др.);

- совпадением полученных значений pK_a ванилина и хинолона с данными, полученными другими авторами (*Serjeant, E.P., Dempsey B., Шорина Н.В., Chapman and Hall*);

Соответствие паспорту научной специальности. Работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Положения, выносимые на защиту.

1. Механизмы формирования флуоресценции ванилина и изованилина в воде различаются при возбуждении в 290 нм и 350 нм.

2. Кислотно-основные свойства ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты в основном и возбужденном состояниях различаются: pK_a^* ванилина и изованилина при возбуждении уменьшается (ванилин $pK_a=7,2$; $pK_a^{*\Phi-K}=-0,5$; изованилин $pK_a=9,2$; $pK_a^{*\Phi-K}=0,64$), для ванилиновой кислоты: pK_{a1} увеличивается ($pK_a=4,5$; $pK_a^{*\Phi-K}=5,57$), а pK_{a2} уменьшается ($pK_a=11$; $pK_a^{*\Phi-K}=5,43$).

3. В $S(\pi\pi^*)$ состояниях нейтральных форм ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты при возбуждении происходит увеличение электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы, а в $S(\pi\sigma^*)$ и $(\pi\pi^*)$ состояниях – уменьшение.

4. Выявленное влияние CF_3 группы в карбостириле 151 заключается в перераспределении электронной плотности с пиридинового на бензойное кольцо, что приводит к увеличению вероятности отрыва протона водорода от ОН группы в возбужденном состоянии с образованием цвиттериона и к отсутствию флуоресценции нейтральной формы.

Апробация результатов работы Основные результаты работы были представлены на V, X, XI, XII International Conference «Atom and Molecular Pulsed Lasers» (Tomsk, 2001 г., 2011 г., 2013 г., 2015 г.), International Conference on the luminescence (Moscow, 2001 г.), 2 Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2001» (г. Санкт-Петербург, 2001 г.), II, IX Всероссийской школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Инноватика» (г. Томск, 2006, 2013 гг.), Молодежной школе-конференции с международным участием «Лазеры и лазерные технологии» (г. Томск, 2010 г.), I Международная Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическая технология» (г. Томск, 2011 г.), Полифункциональные химические материалы и технологии (г. Томск, 2012 г.), а также на конференциях и семинарах ТГУ, 21st International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics (Tomsk, 2015 г.).

Результаты были получены при выполнении следующих проектов:

1. ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2011 годы, мероприятие 1.2.1, ГК от 27.08.2009 г. № П1128.

2. Грант для аспирантов Программа «Интеграция» Министерства образования Российской Федерации, 2001 г.

3. Изучение механизмов фотофизических и фотохимических процессов в синтетических и природных полифункциональных соединениях и наноматериалах под действием различных источников излучения, включая лазеры на парах металлов НИР №01201256275 (2012 - 2013 гг.).

4. Изучение механизмов фотопроцессов в молекулярных структурах под действием различных источников излучения. Теоретические исследования по физике фундаментальных взаимодействий. Минобрнауки РФ задание №2014/223 код проекта 1766 (2014 - 2016 гг).

5. Проекты РФФИ № 98-03-32082а, № 98-02-03026 р_Сибирь.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 6 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 5 статей в российских журналах, переводные версии которых индексируются в Web of Science и Scopus), 4 статьи в изданиях, индексируемых в Web of Science, 1 статья в сборнике научных трудов, 3 статьи в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (115 наименований), 2-х приложений. Объем диссертационной работы – 135 страниц. Работа содержит 43 рисунка и 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы и выбор объектов исследований, а также сформулированы цели и задачи работы и дано краткое описание структуры диссертации.

Первая глава («Литературный обзор») посвящена анализу химических реакций, протекающих в растворах исследуемых молекул. Обсуждены особенности влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых соединений. Приведен аналитический обзор квантово-химических методов расчета и обоснован выбор ЧПДП/с и МЭСП.

Во второй главе («Материалы и методы») приводится описание объектов и методов исследования.

Объекты исследования: 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин), 3-гидрокси-4-метоксибензальдегид (изованилин), 4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота (ванилиновая кислота), 7-гидрокси-хинолон-2 (карбостирил), 7-окси-4-(3-фторметил)-хинолон-2 (карбостирил 151) (рис. 1).

Карбостирил и карбостирил-151 предоставлены научно-производственной фирмой «Альфа-Аконис». Ванилин, изованилин и ванилиновая кислота приобретена у фирмы ЗАО «Вектон» произведенные «Acros organics». Спектрально-люминесцентные свойства молекул исследовались в растворах с концентрацией от 10^{-5} до 10^{-4} моль/л. В качестве растворителей использовали воду (бидистиллят), CCl_4 , C_2H_5OH , CH_3CN . Для исследования протолитических форм молекул использовали растворы с добавлением H_2SO_4 , HCl и $NaOH$.

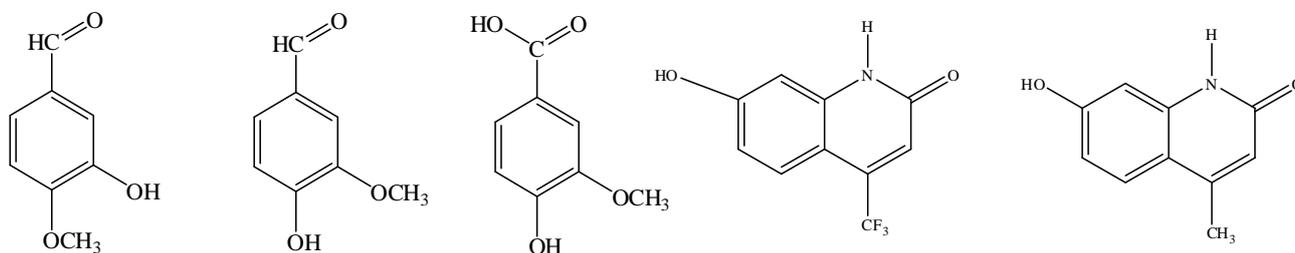


Рисунок 1 – Объекты исследования: ванилин, изованилин, ванилиновая кислота, карбостирил, карбостирил 151

В третьей главе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств нейтральных и ионных форм ванилинов.

Для ванилина и изованилина спектрально выделено три, а для ванилиновой кислоты четыре протолитические формы (рис. 2). При изменении pH водных растворов исследуемых

соединений наблюдаются обратимые изменения в спектрах поглощения и флуоресценции, отнесенные к образованию протолитических форм.

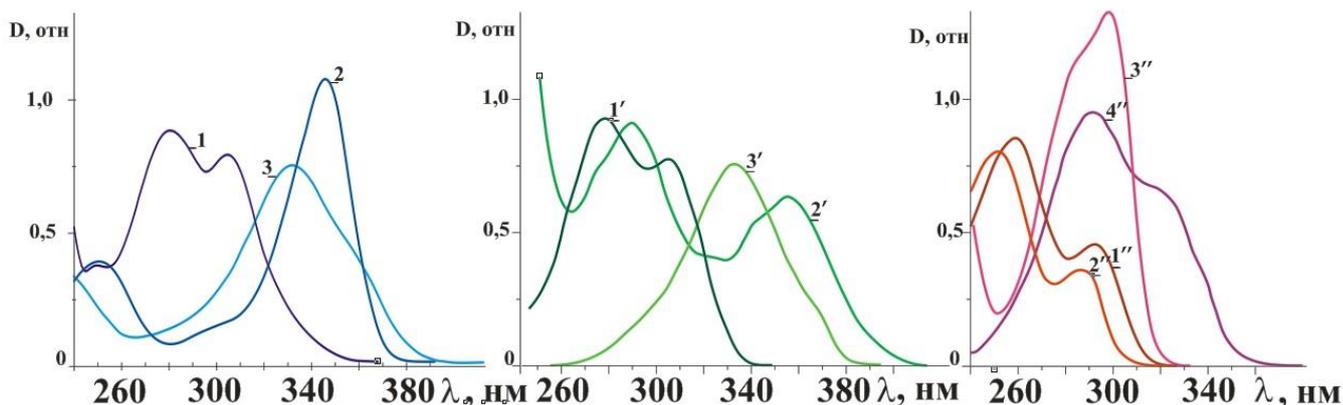


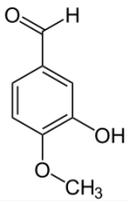
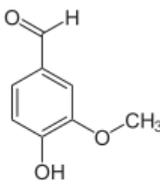
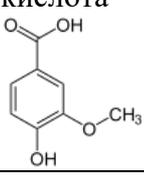
Рисунок 2 – Спектры поглощения: $C = 10^{-5}$ М: 1 – ванилин рН = 5,5; 2 – ванилин рН = 12,8; 3 – ванилин рН <-1; 1' – изованилин рН=6,2; 2' – изованилин рН=12,1; 3' – изованилин рН<-1, 1'' – ванилиновая кислота рН= 6,1; 2'' – ванилиновая кислота рН=10,75; 3'' – ванилиновая кислота рН<-1; 4'' – ванилиновая кислота рН= 12,45

Анализ возможных химических реакций, протекающих в растворах ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты при изменении рН показал, что образование соединений: дегидрованилин, 3,4-дигидроксibenзальдегида, метоксигидрохинон, ванилиновая кислота, изованилиновая кислота, изованилиновый спирт, протокатеховая кислота происходит от 8 часов до нескольких суток и под действием дополнительных факторов. Используя методы электронной спектроскопии и квантово-химические расчеты, показано, что при возбуждении в исследуемых молекулах происходит образование ионных форм. Доказательством этому является нелинейная зависимость графика Липперта (рис. 3). «Аномально» большой стоксов сдвиг в воде ($\approx 9000\text{см}^{-1}$) отражает суммарное влияние на ванилин растворителя: общих эффектов и специфического взаимодействия, которое обусловлено как образованием водородных связей, а также кислотно-основными взаимодействиями (образования ионных форм ванилина при возбуждении) и взаимодействиями с переносом заряда.

Спектры поглощения нейтральных форм ванилина и изованилина имеют близкие значения по положению и интенсивности (рис. 2). Анионные формы различаются по положению максимумов длинноволновой полосы ($\Delta\lambda = 10$ нм) и по форме. Сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения между нейтральной и анионной формами ванилина равен 95 нм, а в изованилине – 67 нм. Кислотно-основное равновесие в ванилине и изованилине полностью определяется функциональными группами: гидроксильной –ОН группой и карбонильной –С=О, а в ванилиновой кислоте, наряду с выше перечисленными группами, также и карбоксильной –СООН. Анализ значений рКа растворов изученных молекул показал, что ванилин обладает более кислотными и основным свойствами, по сравнению с изованилином (табл. 1).

Результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными: положение и интенсивность полос поглощения, значения дипольных моментов. Во всех ионных формах ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты состояние S_1^* имеет природу $\pi\pi^*$ -типа (табл. 2). Дезактивация энергии возбуждения происходит как по каналам внутренней конверсии, так и по каналам интерконверсии. Экспериментальные данные указывают, что для всех протолитических форм ванилина существует зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения. А также при возбуждении флуоресценции в коротковолновую часть спектра (~ 270 нм и выше) наблюдается изменения интенсивности флуоресценции (рис. 4).

Таблица 1 – Положение максимума полос поглощения и флуоресценции ионных форм изованилина, ванилина и ванилиновой кислоты при различных значениях pH

Соединение		Нейтральная форма (НФ)	Анионная форма (АФ)	Катионная форма (КФ)	Дианионная форма (ДАФ)
Изованилин 	Поглощение, [см ⁻¹] ([нм])	32600 (306) 35800 (279)	28000 (357)	30000 (333)	-
	Флуоресценция, [см ⁻¹] ([нм])	29850 (335) 24390 (410)	24100 (415)	24690 (405) 27030 (370)	-
	pH (S ₀)	-1 ÷ 9,2	> 9,2	< -1	-
	pH (S ₁)	0,64 ÷ 3,7	> 3,7	< 0,64	-
Ванилин 	Поглощение, [см ⁻¹] ([нм])	32600 (306) 35800 (279)	28800 (347)	30000(333)	-
	Флуоресценция, [см ⁻¹] ([нм])	30300 (330) 23530 (425)	25320 (395) 19230 (520)	22222 (450)	-
	pH (S ₀)	-1 ÷ 7,2	>7,2	<-1	-
	pH (S ₁)	-0,5 ÷ 5,4	>5,4	<-0,5	-
Ванилиновая кислота 	Поглощение, [см ⁻¹] ([нм])	34200(292) 38400 (260)	34700(288) 39800(251)	31050(322) 34400(290)	33500(298) 35250(283)
	Флуоресценция, [см ⁻¹] ([нм])	27397 (365)	30769 (325)	24096 (415)	27397 (365)
	pH (S ₀)	6,7 ÷ 4,5	6,7 ÷ 11	<4,5	>11
	pH (S ₁)	4,04 ÷ 5,43	5,57 ÷ 5,43	<4,04	>5,57

Слабая флуоресценция ванилина обусловлена наличием в схеме электронно-возбужденных состояний (рис. 5) S₂(nπ*) и S₄(πσ*)-уровней, а также преобладанием безызлучательных процессов (K (S₁(ππ*)→T₄(nπ*))=10¹² с⁻¹) над радиационным распадом (τ_{рад}=10⁸ с⁻¹). При возбуждении водного раствора в область 350 нм для ванилина (310 нм для изованилина, таблица 2) зафиксирована флуоресценция, которая соответствует излучательному S₁-S₀ переходу в анионной форме.

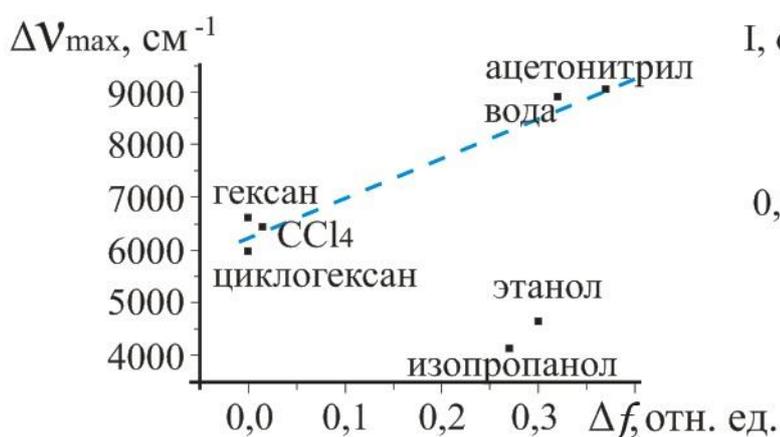


Рисунок 3 – График Липперта для ванилина, иллюстрирующий влияние растворителя на спектры испускания

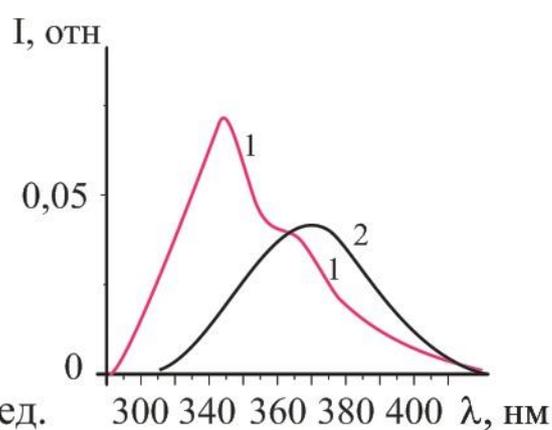


Рисунок 4 – Спектр флуоресценции изованилина C=10⁻⁵ М, pH=6,2: 1 – λ_{возб} =270 нм; 2 – λ_{возб} =310 нм

Проведенный анализ природы электронно-возбужденных состояний показывает, что длинноволновой S₀→S₁* переход ππ*-типа нейтральных форм (НФ) ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты формируется переносом заряда с фенольной части и метокси-группы

на карбонильную группу молекул. Также следует отметить, что по сравнению с основным состоянием в возбужденных электронных состояниях $\pi\pi^*$ -типа наблюдается увеличение заряда на атоме кислорода карбонильной группы, а в $S_{\pi\sigma^*}$ состояниях происходит незначительное уменьшение. В состояниях, имеющих $\pi\pi^*$ природу, как в НФ, так и отрицательно заряженных формах значительно уменьшается заряд на атомах кислорода карбонильной и гидроксильной (O^-) группах.

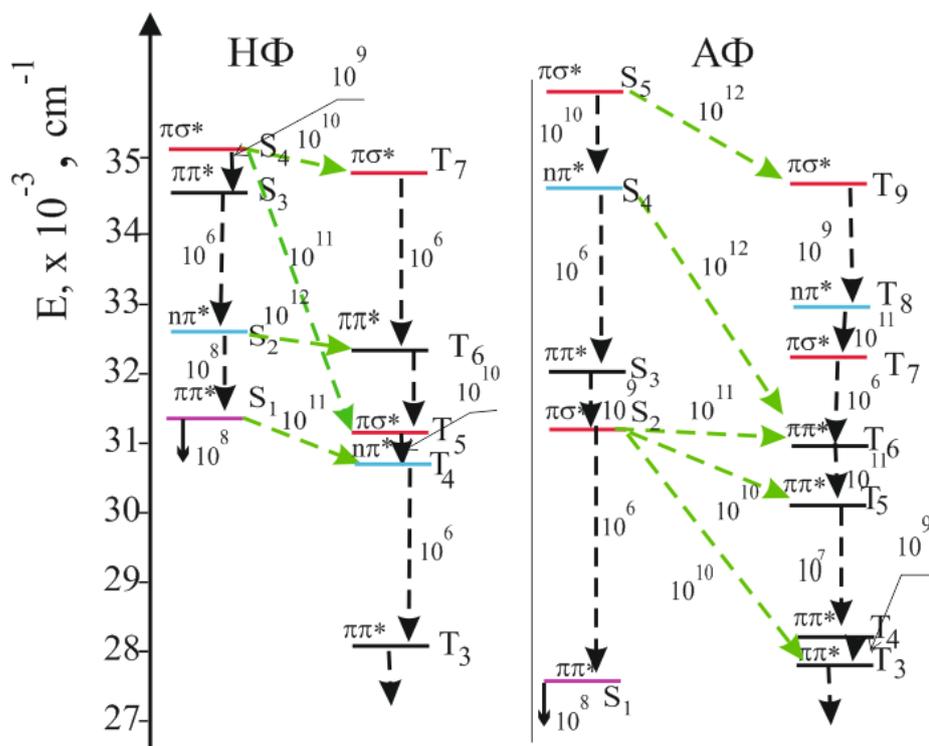


Рисунок 5 – Схема деактивации энергии возбужденных состояний нейтральной и анионной формы ванилина

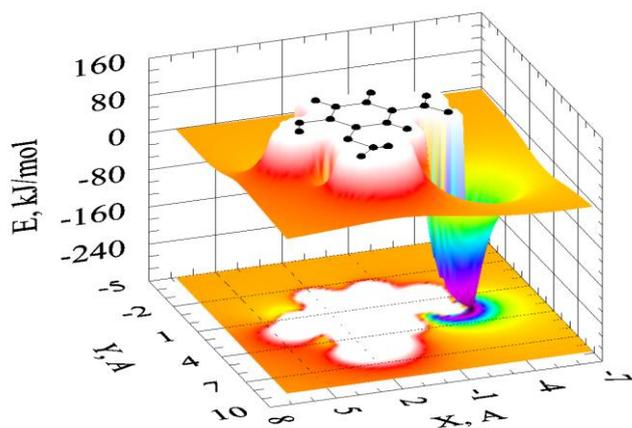
Таблица 2 – Спектральные характеристики нейтральной формы изованилина, рассчитанные методом ЧПДП/с

Уровень природы	$\lambda_{\text{погл}}$, см ⁻¹ (нм)	Сила осциллятора	μ , D (μ_0)	Радиационная константа (с ⁻¹)	Переход K_{ST} (с ⁻¹)
$S_1 \pi\pi^*$	31901 (313)	0,191	4,5 (3,8)	10^8	$S_1\pi\pi^* \approx T_3\pi\pi^* (10^8)$
$S_2 \pi\sigma^*$	33427 (298)	0,000	3,1	10^4	$S_2 \pi\sigma^* \approx S_1\pi\pi^* (10^7)$
$S_3 \pi\pi^*$	34644 (288)	0,260	6,8	10^8	
$S_4 \pi\sigma^*$	37389 (267)	0,003	9,6	10^6	$S_4\pi\sigma^* \approx T_7\pi\sigma^* (10^8)$
$S_5 \pi\pi^*$	38679 (258)	0,001	1,4	10^6	$S_5\pi\pi^* \approx S_4\pi\sigma^* (10^{11})$

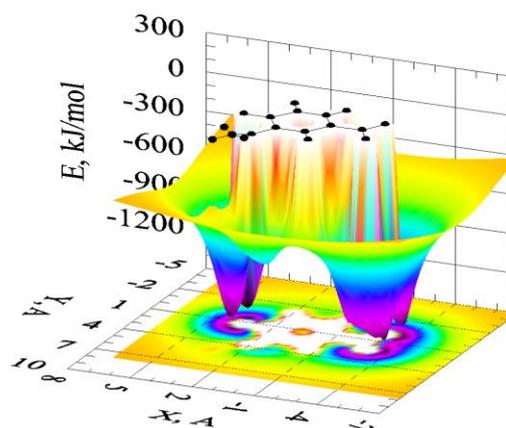
В НФ ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты протоноакцепторным центром является атом кислорода карбонильной группы. В АФ ванилина и изованилина за счет того, что происходит отрыв протона от гидроксильной группы, одновременно, образуется два протоноакцепторных центра: около атомов кислорода карбонильной и O^- групп. Вероятность подхода протона к каждой из этих групп примерно одинакова.

Отрыв протона от карбоксильной группы приводит к образованию двух почти равных минимумов МЭСП около карбоксильной и карбонильной групп в АФ ванилиновой кислоты. Симметричное расположение карбонильного кислорода и O^- карбоксильной группы делает равновероятным атаку протона по этим центрам.

Значения МЭСП показали, что наибольшей протоноакцепторной способностью обладает ДАФ ванилиновой кислоты (рис. 6).



Нейтральная форма ванилина



Дианион, ванилиновая кислота

Рисунок 6 – Значения МЭСП кДж/моль (координаты минимума в плоскости XY, Z=0): для нейтральной формы ванилина 1 – -556 (X=-3.80: Y= 2.40) и дианиона ванилиновой кислоты: 1 – -1300 (X= 3.60:Y= 0.40); 2 – -1250 (X= 3.80:Y=2.00); 3 – -1100 (X= -3.80:Y=2.20)

В четвертой главе рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства карбостирила и карбостирила 151. Карбостирил в водном растворе существует в нейтральной форме. При изменении $8,2 < \text{pH} < 12,9$ водного раствора карбостирила спектр поглощения сдвигается в длинноволновую область на 13 нм (табл. 3, рис. 7), что связано с образованием анионной формы. В дальнейшем, при увеличении $\text{pH} > 12,9$, наблюдаются коротковолновый сдвиг полосы поглощения примерно на 19 нм и резкое падение интенсивности поглощения.

В возбужденном состоянии в растворе $1,78 < \text{pH} < 7,35$ карбостирила наблюдаются две полосы флуоресценции с максимумами в области $\lambda = 360$ нм и $\lambda = 440$ нм (табл. 3), которые отнесены к НФ и АФ, соответственно. При $7,35 < \text{pH} < 9,07$ полоса в области 360 нм исчезает, а интенсивность длинноволновой полосы увеличивается (рис. 7). Когда pH достигает 9,07 и более, наблюдаем синий сдвиг флуоресценции на 20 нм (табл. 3).

Спектральное положение полосы поглощения растворов карбостирила, в диапазоне $0,8 < \text{pH} < 8,2$ практически совпадает с полосой поглощения НФ, при $\text{pH} < 0,8$ наблюдается небольшой красный сдвиг длинноволновой полосы на 3 нм. В спектрах флуоресценции (табл. 3) наблюдаются более заметные изменения: в растворе $-0,11 < \text{pH} < 1,78$ наблюдается полоса флуоресценция с максимум 460 нм (сдвиг полосы по отношению к НФ составляет 100 нм), затем появляется излучение в области коротких длин волн ($\lambda = 395$ нм).

Карбостирил 151 в НФ в основном состоянии существует, как в водном растворе, так и в этаноле. В возбужденном состоянии происходит диссоциация молекулы с отрывом протона, причем в водном растворе флуоресцирует только анион, а в этаноле наблюдается флуоресценция обеих форм: нейтральной и анионной. Флуоресценция НФ в этаноле обнаружена в области 390 нм, а аниона в области 485 нм (рис. 8). Спектральные данные показали, что при $\text{pH} \geq 8$ в растворе существует только АФ карбостирила 151 (рис. 8). Спектры поглощения анионной формы карбостирила 151 зарегистрированы при $\text{pH} > 8,0$, флуоресценция же АФ карбостирила 151 наблюдается в более широком диапазоне pH , а именно $2,3 \div 14$. Максимум полосы флуоресценции АФ находится в области 485 нм (табл. 3).

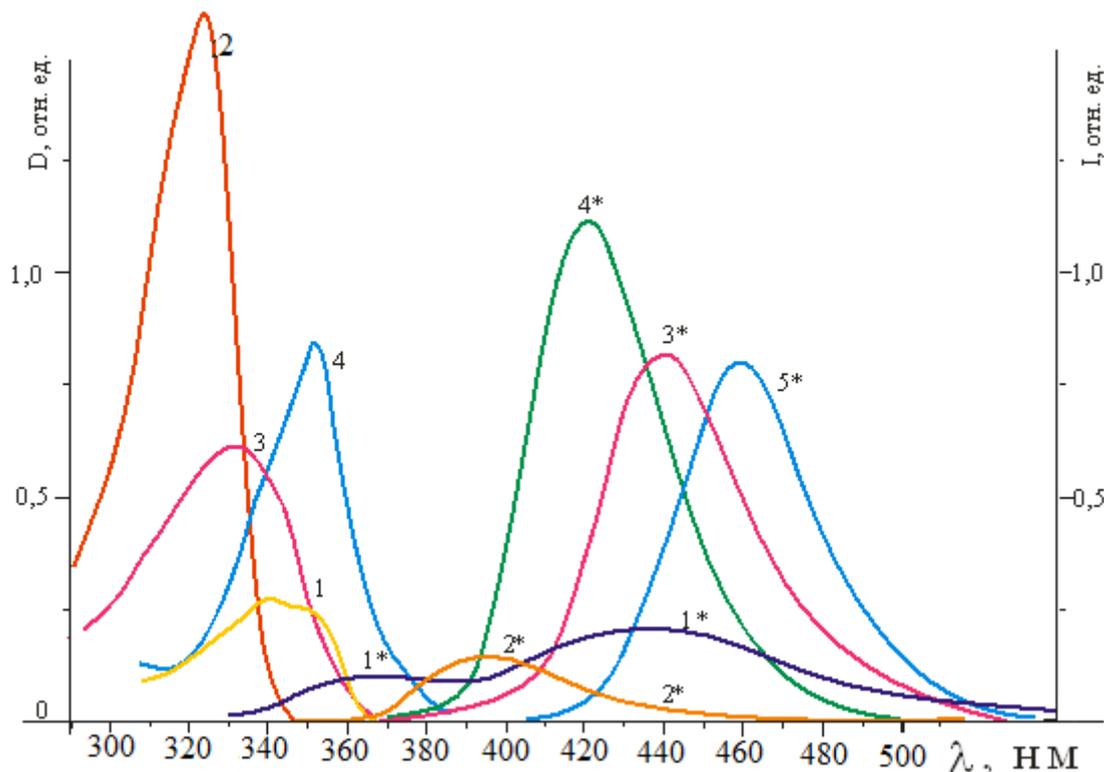


Рисунок 7 – Спектры поглощения и флуоресценции карбостирила, $C=5 \cdot 10^{-5}$ М: при $pH=5,8$ 1 – поглощение, 1* – флуоресценция (этанол); при $pH=-0,8$ 2 – поглощение, 2* – флуоресценция; при $pH=8,5$ 3 – поглощение, 3* – флуоресценция; при $pH=10,7$ 4 – поглощение, 4* – флуоресценция; при $pH=0,7$ 5* – флуоресценция

Исследование спектров поглощения и флуоресценции карбостирила 151 в воде при подкислении показало, что спектральное положение полосы поглощения катионной формы практически совпадает с полосой поглощения НФ, наблюдается небольшой красный сдвиг длинноволновой полосы на 8 нм. В возбужденном состоянии (табл. 3) в водных растворах сначала наблюдается флуоресценция в области 520 нм (стоксов сдвиг полосы по отношению к поглощению НФ 180 нм), затем появляется флуоресценция в синей области спектра $\lambda=440$ нм.

По значениям pK_a и $pK_a^{*Ф-К}$ можно сделать вывод, что протолитическое равновесие в возбужденном состоянии смещается в сторону меньших pH , то есть в S_1^* состоянии кислотность карбостирила возрастает. Кислотность карбостирила 151 в возбужденном состоянии возрастает более значительно, чем для карбостирила (8,07 для S_0 и 2,51 для $S_1^{*Ф-К}$, соответственно).

В основном состоянии pK_b основности карбостирила равна 0,4. Регистрация спектров поглощения в кислых водных растворах карбостирила показывает, что образование катионной формы по карбонильному кислороду невозможна. В возбужденном состоянии кислотность фенольной части молекулы растет, и также увеличивается основность атома кислорода карбонильной группы, в связи с тем, что длинноволновый переход $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ формируется переносом заряда с ароматической части и ОН-группы на гетероциклическое кольцо молекулы, фотокатион образуется с присоединением протона по атому кислорода карбонильной группы (рис. 9). Образование КФ по карбонильному кислороду фиксируем в возбужденном состоянии. Образование катионной формы по карбонильному кислороду возможно в случае фотопереноса протона от гидроксильной группы к карбонильному кислороду.

Анализ спектральных сдвигов полос поглощения позволяет предположить, что образование ионных форм в карбостирилах идет с участием атомов кислорода гидроксильной и карбонильной групп. В основном состоянии протонирование проходит по

атому кислорода гидроксильной группы, об этом свидетельствуют и экспериментальные данные по значениям pK_a . В основном состоянии молекула карбостирила 151 достаточно долго существует в НФ даже в кислых средах, способность как присоединить протон (pK_b основности $-0,6$), так и отдать протон мала, по сравнению с первым электронно-возбужденным состоянием S_1^* из-за низкой константы кислотности в состоянии S_0 . В возбужденном состоянии S_1^* резко возрастают кислотные свойства молекулы, карбостирил 151 существует в АФ в широком диапазоне pH ($2,3 < pH < 14$).

Таблица 3 – Положение максимума полос поглощения и флуоресценции ионных форм карбоститрила и карбостирила 151 при различных значениях pH

Соединение		НФ	АФ	ДАФ	КФ*	Цвиттерион
Карбостирил	Поглощение, $[cm^{-1}]$ ($[nm]$)	31200 (320)	30030 (333)	28410 (352)	30960 (323)	-
	Флуоресценция, $[cm^{-1}]$ ($[nm]$)	27778 (360)	22727 (440)	23810 (420)	25316 (395)	21740 (460)
	pH (S_0)	0,8 ÷ 8,2	8,2 ÷ 12,9	> 12,9	< 0,8	-
	pH (S_1)	2 ÷ 7	7 ÷ 9	> 9	< - 0,6	-0,6 ÷ 2
Карбостирил 151	Поглощение, $[cm^{-1}]$ ($[nm]$)	29410 (340)	27028 (370)	-	28736 (348)	-
	Флуоресценция, $[cm^{-1}]$ ($[nm]$)	25640 (390) **	20618 (485)	-	22727 (440)	19230 (520)
	pH (S_0)	-2 ÷ 8,07	> 8,07		< -2	-
	pH (S_1)		2,3 ÷ 14		< 0,1	0,1 ÷ 2,3

* катионная форма: по OH_2^+ в состоянии S_0 , по $C=OH^+$ в состоянии S_1 ; ** этанол

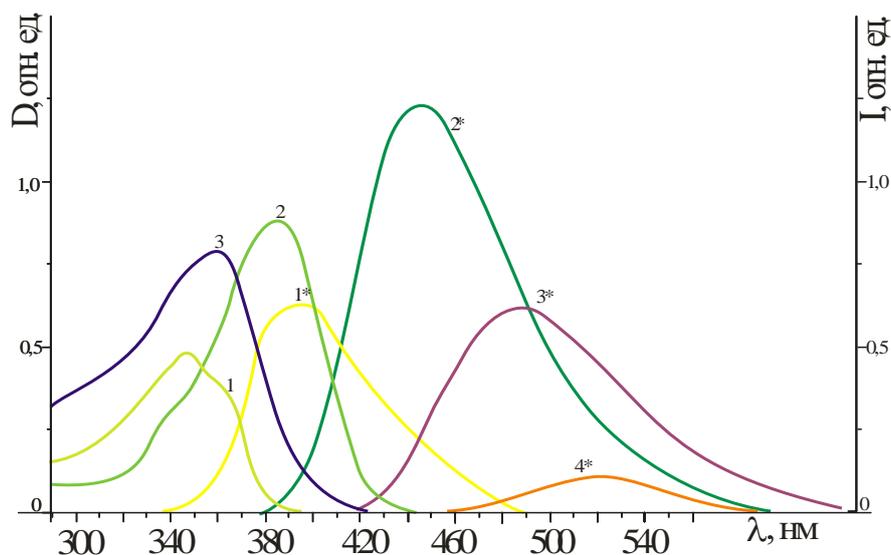


Рисунок 8 – Спектры поглощения и флуоресценции карбостирила 151 $C=5 \cdot 10^{-5}$ M:
 1 – поглощение $pH=1,1 \div 6,2$; 1* – флуоресценция $pH=5,6$ (этанол); 2 – поглощение $pH < -0,8$,
 2* – флуоресценция $pH < -0,8$; 3 – поглощение $pH > 8,0$; 3* – флуоресценция $pH > 2,0$;
 4* – флуоресценция $pH = -0,3 \div 1,18$

Таким образом, в карбостириле 151, в возбужденном состоянии при поглощении кванта света из НФ образуется АФ (АФ*), если значения рН среды лежат в интервале $2,3 < \text{pH} < 14$, флуоресценция НФ отсутствует, но если среда более кислая ($0,1 < \text{pH} < 2,3$), то возможен фотоперенос протона с образованием цвиттериона, излучающего в области 520 нм. При возбуждении КФ по атому кислорода гидроксильной группы в возбужденном состоянии происходит фотоперенос протона, образуется КФ (КФ*) по атому кислорода карбонильной группы (рис. 10).

Из анализа изменений кислотно-основных свойств исследуемых карбостиролов при изменении рН водных растворов и возбуждении предложены схемы процессов переноса и фотопереноса протона (рис. 9 и 10). Для этих молекул возможны процессы внутримолекулярного переноса протона при возбуждении НФ и КФ по атому кислорода гидроксильной группы. Процессы переноса протона значительно влияют на излучательную способность молекул. Наиболее интенсивной флуоресценцией обладают в карбостириле – анионная форма, наиболее эффективная флуоресценция в карбостириле 151 наблюдается в катионной форме.

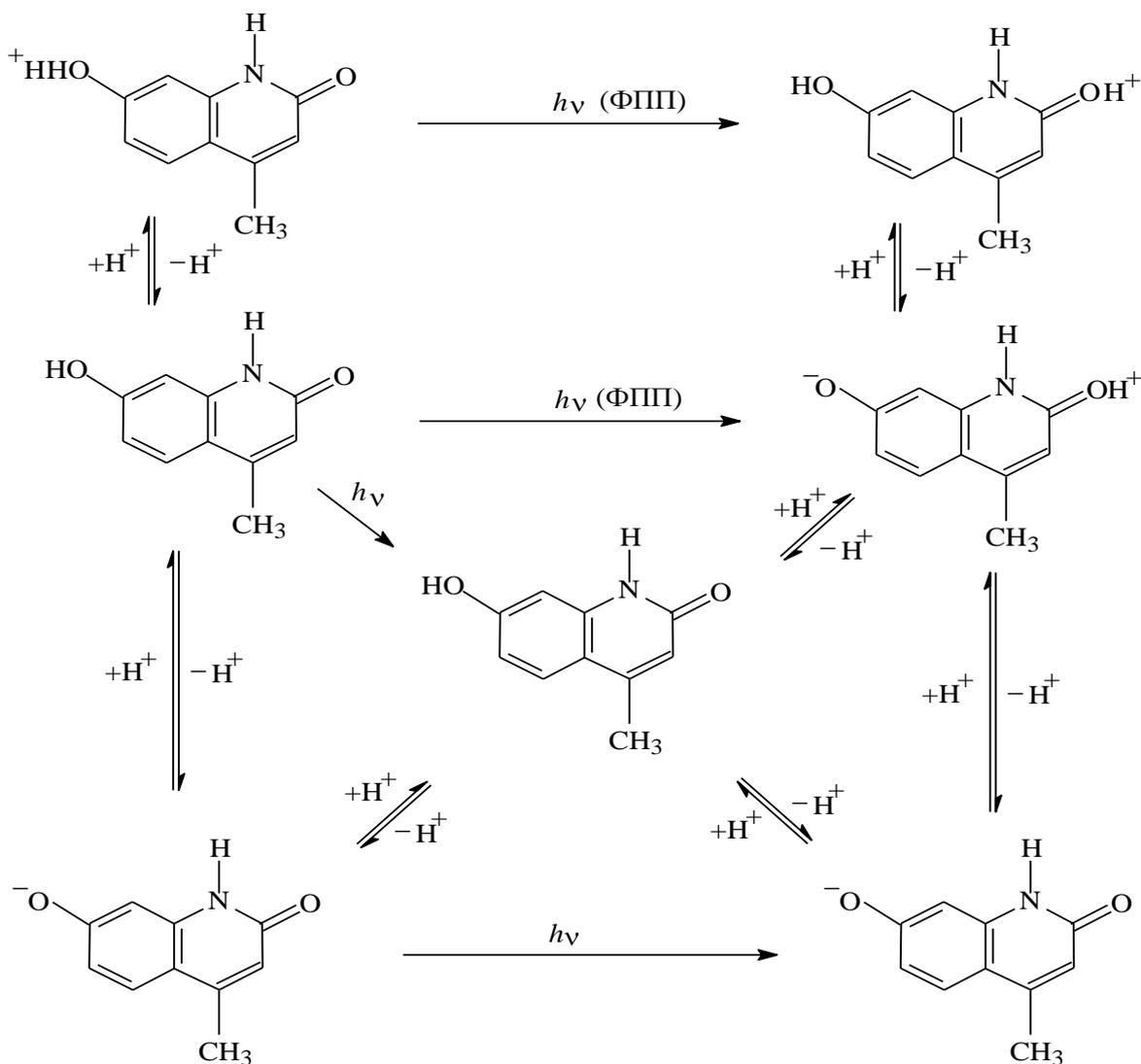


Рисунок 9 – Схема возможных процессов переноса протона в карбостириле

В карбостириле и карбостириле 151, наряду с заряженными формами, в возбужденном состоянии существует таутомерная форма с сильным разделением зарядов – цвиттерион, которая имеет самую длинноволновую флуоресценцию. Отсутствие флуоресценции НФ в водном растворе карбостирила 151 связано с тем, что фторметильная группа в 4 положении приводит к увеличению вероятности отрыва протона водорода от ОН группы при

возбуждении. В возбужденном состоянии в водных растворах карбостирила 151 образуется три протолитические формы в зависимости от рН среды: КФ по атому кислорода карбонильной группы, цвиттерион и АФ.

Цвиттерион в карбостирале может образовываться двумя путями: в процессе внутримолекулярного переноса протона из НФ и КФ, а при добавлении кислоты – только из НФ (рис. 9). Привлечение методов квантовой химии позволило предложить возможность образования протолитических форм для карбостирала и карбостирала 151 в зависимости от изменения рН среды, а также установить влияние внутри- и межмолекулярных процессов переноса протона на спектральные свойства молекул в основном и возбужденных электронных состояниях. При образовании КФ по $>C=OH^+$ -группе происходит перенос электронной плотности на ароматическое кольцо с пиридинового кольца.

Перераспределение электронной плотности между фрагментами в цвиттерионе карбостирала 151 связано с переносом заряда от гидроксигруппы к карбонильной группе: на гидроксильном кислороде НФ заряд в S_0 состоянии $q=-0,078$, в ЦВ* S_1 состоянии $q=-0,935$; на карбонильной группе НФ заряд в S_0 состоянии $q=-0,649$, в ЦВ* S_1 состоянии $q=-0,075$ (таблица 4). Кроме этого в бензольном кольце при возбуждении эффективный заряд увеличивается с 0,269 (НФ) до 0,601 (ЦВ*). По сравнению с карбостиралом (НФ заряд в S_0 состоянии $q=0,720$, в ЦВ* S_1 состоянии $q=-0,047$) в пиридиновом фрагменте карбостирала 151 значения зарядов практически не меняются при возбуждении (НФ заряд в S_0 состоянии $q=0,458$, в ЦВ* S_1 состоянии $q=0,321$).

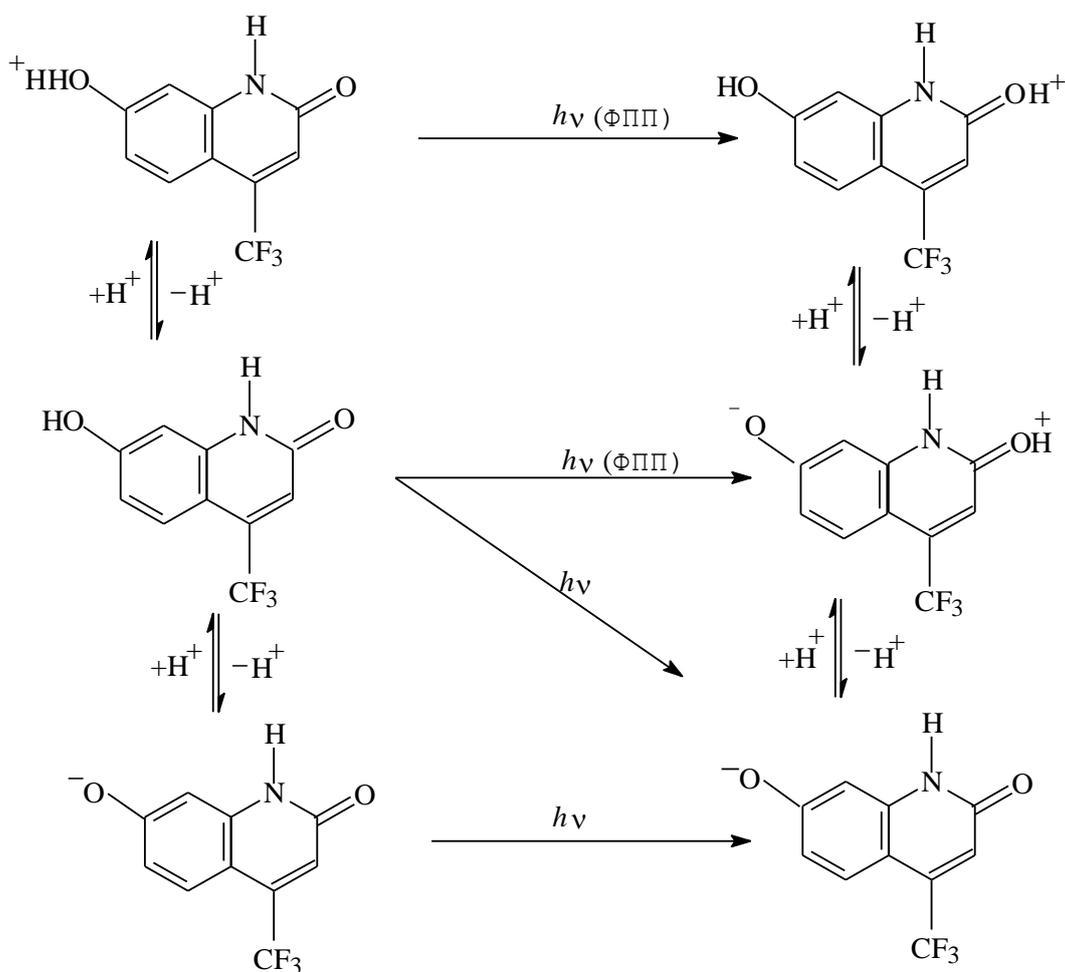


Рисунок 10 – Схема возможных процессов переноса протона в карбостирале 151

Таблица 4 – Распределение зарядов во фрагментах карбостирила 151 в основном и возбужденных синглетных состояниях

Фрагмент молекулы	Нейтральная форма			Анион			Цвиттерион		
	S_0	S_1^*	$S, n\pi^*$	S_0	S_1^*	$S, \sigma\pi^*$	S_0	S_1^*	$S, n\pi^*$
Ароматическое кольцо	0,269	0,446	-0,091	0,374	0,715	0,810	0,601	0,931	0,489
ОН (O^- для аниона)	-0,078	-0,040	-0,100	-0,853	-0,685	0,657	0,935	-0,763	-0,174
Пиридиновое кольцо	0,458	0,225	0,294	0,573	0,546	0,054	0,321	0,409	0,211
=O, (=ОН ⁺ для цвиттериона)	-0,649	-0,631	-0,102	-0,207	-0,214	-0,634	-0,075	-0,093	-0,103

В табл. 5 представлены значения МЭСП для АФ и НФ в состоянии S_1^* . Наиболее вероятные места атаки протона в состоянии S_1^* для АФ находятся у атома кислорода карбонильной группы (значение МЭСП -854 кДж/моль) и гидроксильной группы (-776 кДж/моль). Значения МЭСП позволяют сделать вывод о практически равной вероятности присоединить протон по этим двум центрам. В НФ наибольшей протоно-акцепторной способностью при возбуждении обладает карбонильная группа (рис. 11). При возбуждении кислотность карбостирила растет и одновременно увеличивается протоно-акцепторная способность карбонильной группы в связи с тем, что длинноволновый $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ переход формируется переносом заряда с ароматической части и ОН-группы на гетероциклическое кольцо молекулы. Такое изменение кислотно-основных свойств приводит к тому, что при возбуждении НФ в зависимости от рН среды могут существовать одновременно с НФ две протолитические формы: АФ и цвиттерион.

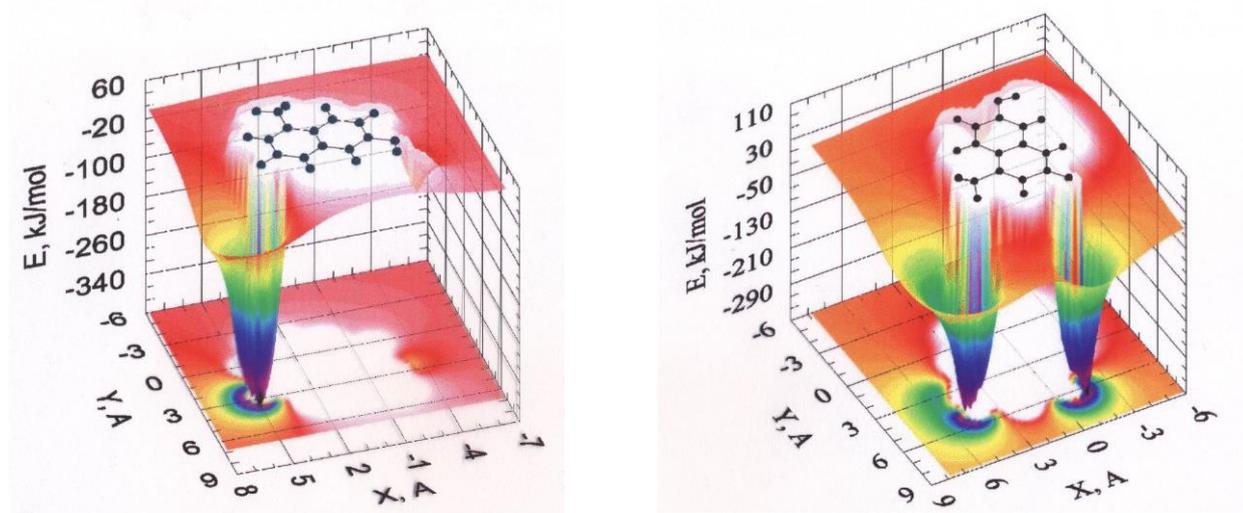


Рисунок 11 – Карта значения МЭСП (в плоскости XY: Z= 0,00) для нейтральных форм карбостирила и карбостирила 151

Таблица 5 – Значения МЭСП для 7-ОН-4-СН₃-хинолона-2 и 7-ОН-4-СF₃-хинолона-2

Форма	Группа	СН ₃			СF ₃		
		S ₀	S ₁ [*]	S [*] ππ	S ₀	S ₁ [*]	S [*] ππ
Нейтральная форма	-ОН	-61	-24	-192	-19		-135
	=О	-643	-620		-564	-584	
	-СR ₃				-286	-331	-315
Анионная форма	-O ⁻	-1209	-986	-317	-1152	-875	-973
	=О	-913	-916	-1090	-838	-934	-892
	-СR ₃	-140	-317	-418	-502	-584	-528
	фенольное кольцо	-266					
	пиридиновое кольцо			-455			
Цвиттерион	-O ⁻		-603			-557	
	=ОН ⁺		-95	-184			
	-СR ₃					-336	-339
	пиридиновое кольцо			-69			

На рис. 12 приведены константы внутренней и интеркомбинационной конверсий, полученных в расчетах для четырех протолитических форм карбостирила, константы внутренней и интеркомбинационной конверсий можно предположить следующие пути деградации энергии возбуждения в протолитических формах.

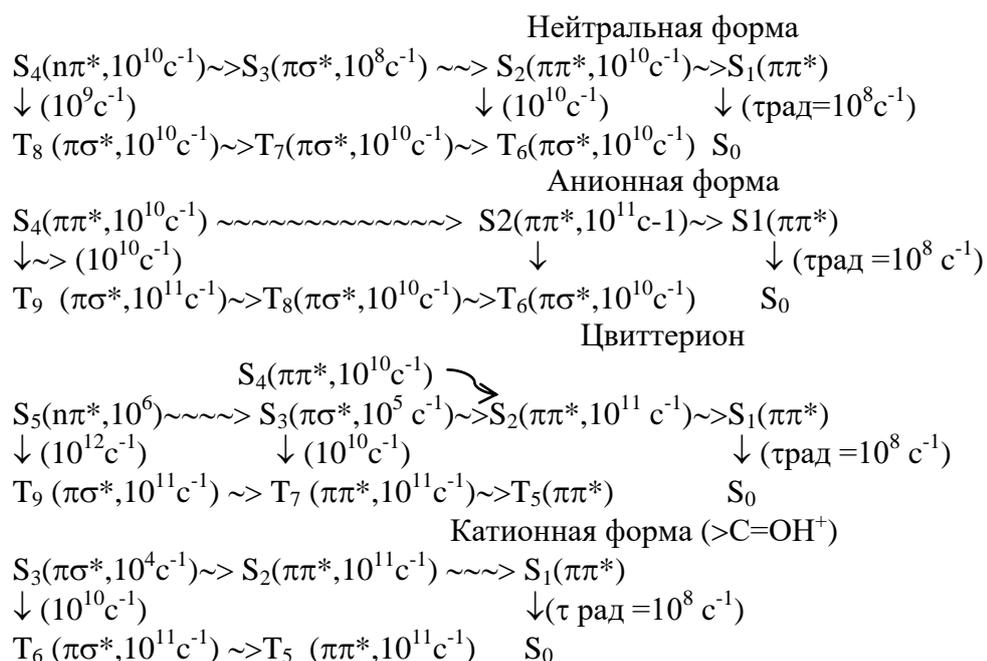


Рисунок 12 – Пути деградации энергии возбуждения в протолитических формах карбостирила

Из рис. 12 видно, что, наряду с радиационным каналом распада состояния S₁^{*}, во всех формах существует вероятность ухода энергии в триплетные состояния. Константы интерконверсии между синглетными и триплетными состояниями сравнимы с константами безызлучательной деградации энергии через внутреннюю конверсию. Можно разделить каналы деградации энергии на два типа: ππ-канал и σπ-канал. В НФ при возбуждении состояния ππ*-типа существует вероятность ухода энергии в триплетные состояния из-за высокой константы интерконверсии между состояниями К (S₅ππ* ~>T₈πσ*)=10⁹ с⁻¹, но

энергия может вернуться в систему электронных синглетных состояний при взаимодействии состояний с константой скорости $K (S_2\pi\pi^* \rightarrow T_6\pi\sigma^*) = 10^{10} \text{ с}^{-1}$. В АФ наблюдается аналогичная картина. При образовании цвиттериона реализуются два различных канала деградации энергии в зависимости от природы электронного состояния. В КФ наиболее вероятен триплетный канал дезактивации энергии при возбуждении в $S_3(\pi\sigma^*)$, при возбуждении в более низкие состояния – через канал внутренней конверсии. Во всех ионных формах возбуждение состояния S_1 радиационный распад доминирует.

Радиационный канал распада энергии возбуждения через состояние S_1 в АФ является доминирующим, в то время как в НФ велика вероятность ухода энергии в триплетные состояния, так константа скорости интерконверсии между первым синглетным и пятым триплетным состояниями ($K_{ST} = 10^9 \text{ с}^{-1}$) сравнима по величине с константой радиационного распада из S_1 (10^8 с^{-1}).

Выводы:

1. В основном и возбужденных состояниях ванилин и изованилин существует в трех, а ванилиновая кислота - четырех протолитических формах. Ванилин обладает более кислотными и основным свойствами, по сравнению с изованилином. В нейтральных формах молекул протоноакцепторным центром является карбонильный кислород. В анионе ванилина и изованилина за счет того, что происходит отрыв протона в гидроксигруппе, образуется два протоноакцепторных центра: карбонильный кислород и О- (гидроксид ион) группа. Вероятность подхода протона к каждой из этих групп примерно одинакова.

2. Стоксов сдвиг ванилина в этаноле самый маленький ($\approx 4000 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с неполярными апротонными растворителями.

3. Слабая флуоресценция ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты обусловлена наличием в схеме электронно-возбужденных состояний $S(\pi\pi^*)$ и $S(\pi\sigma^*)$ -уровней, а также преобладанием безызлучательных процессов над радиационным распадом. При возбуждении водного раствора в область $\lambda_{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$ для ванилина ($\lambda_{\text{возб}} = 310 \text{ нм}$ для изованилина) зафиксирована флуоресценция, которая соответствует излучательному S_1-S_0 переходу в анионной форме.

4. По полученным значениям rK_a^* в возбужденном Франк-Кондоновском состоянии показано, что кислотные свойства при возбуждении: ванилина и изованилина - уменьшаются; ванилиновой кислоты при формировании анионной - увеличивается, а дианионной формы - уменьшается.

5. Доказано методом ЧПДПс, что длинноволновый $\pi\pi^*$ переход нейтральных форм ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты формируется переносом заряда с фенольной части и метокси-группы на карбонильную группу молекул. По сравнению с основным в возбужденных синглетных $\pi\pi^*$ состояниях наблюдается увеличение значения электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы, в $\pi\sigma^*$ состояниях – уменьшение. В состояниях, имеющих $\pi\pi^*$ природу, как во всех заряженных формах значительно уменьшается заряд на карбонильном кислороде и группе О⁻.

6. Установлено, что процессы переноса и фотопереноса протона значительно влияют на излучательную способность карбостирила и карбостирила 151, наряду с заряженными формами в возбужденном состоянии существует таутомерная форма с сильным разделением зарядов (цвиттерион), которая имеет самую длинноволновую флуоресценцию. Введение CF_3 группы приводит к увеличению вероятности отрыва протона водорода от ОН группы в возбужденном состоянии и, как следствие, отсутствию флуоресценции нейтральной формы в водных растворах.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, и в журналах, включенных в Web of Science и Scopus:

1. Васильева Н. Ю. Экспериментальное и квантово-химическое изучение электронно-возбужденных состояний протолитических форм ванилина / Н. Ю. Васильева, **О. В. Вусович**, Н. М. Кожевникова, Л. М. Кондратьева, С. В. Носкова, И. В. Соколова, О. Г. Шадринцева // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – Т. 15, № 3. – С. 267–270. – 0,3 / 0,12 п.л.

2. **Вусович О. В.** Квантово-химическое изучение переноса протона и фотопроцессов в хинолоновых производных / Н. Ю. Васильева, О. В. Вусович, Н. М. Кожевникова // Химия высоких энергий. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 300–306. – 0,6 / 0,2 п.л.

в переводной версии журнала:

Vasil'eva N. Yu. Quantum-chemical study of proton transfer and photoreactions of quinolone derivatives / N. Yu. Vasil'eva, **O. V. Vusovich**, N. M. Kozhevnikova // High Energy Chemistry. – 2002. – Vol. 36, is. 4. – P. 265–271. – DOI: 10.1023/A:1016229507977

3. Васильева Н. Ю. Спектрально-люминесцентные свойства протолитических форм замещенных хинолона-2 / Н. Ю. Васильева, **О. В. Вусович**, Т. Н. Копылова, Л. Г. Самсонова, А. В. Резниченко, М. А. Тавризова // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76, № 11. – С. 2080–2084. – 0,4 / 0,12 п.л.

в переводной версии журнала:

Vasil'eva N. Yu. Spectral and luminescence properties of the protolytic forms of quinolone-2 derivatives / N. Yu. Vasil'eva, T. N. Kopylova, L. G. Samsonova, **O. V. Vusovich**, A. V. Reznichenko, M. A. Tavrizova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – Vol. 76, is. 11. – P. 1893–1897.

4. **Вусович О. В.** Сравнение фотолиза ванилина и изованилина в водных растворах / О. В. Вусович, И. Н. Лапин, В. А. Светличный, Н. Б. Сульtimiова, О. Н. Чайковская // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 11. – С. 72–75. – 0,46 / 0,19 п.л.

в переводной версии журнала:

Vusovich O. V. Comparison of vanillin and isovanillin photolysis in aqueous solutions / O. V. Vusovich, I. N. Lapin, V. A. Svetlichnyi, N. B. Sul'timova, O. N. Tchaikovskaya // Russian Physics Journal. – 2014. – Vol. 56, is. 11. – P. 1287–1291. – DOI: 10.1007/s11182-014-0174-1

5. **Вусович О. В.** Экспериментальное и квантово-химическое изучение электронно-возбужденных состояний протолитических форм изованилина / О. В. Вусович, О. Н. Чайковская, И. В. Соколова, Н. Ю. Васильева // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 1. – С. 79–86. – 0,74 / 0,3 п.л.

в переводной версии журнала:

Vusovich O. V. Experimental and quantum-chemical study of electronically excited states of protolytic isovanillin species / O. V. Vusovich, O. N. Tchaikovskaya, I. V. Sokolova, N. Yu. Vasil'eva // Russian Physics Journal. – 2014. – Vol. 57, is. 1. – P. 86–94. – DOI: 10.1007/s11182-014-0211-0

6. **Вусович О. В.** Исследование протолитических форм ванилиновой кислоты в основном и возбужденном состояниях / О. В. Вусович, О. Н. Чайковская, И. В. Соколова, Н. Ю. Васильева // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 1. – С. 13–17. – 0,54 / 0,22 п.л.

в переводной версии журнала:

Vusovich O. V. Proteolytic equilibria of vanillic acid in the ground and excited states / O. V. Vusovich, O. N. Tchaikovskaya, I. V. Sokolova, N. Yu. Vasil'eva // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – Vol. 83, is. 1. – P. 8–11. – DOI: 10.1007/s10812-016-0234-0

Статьи в изданиях, индексируемых зарубежными базами данных Web of Science:

7. Vasil'eva N. Yu. Quantum chemical study of proton transfer and photoprocesses in quinolone derivative / N. Yu. Vasil'eva, **O. V. Vusovich** // The Proceeding of the 5th Russian–

Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technology. Tomsk, Russia, October 23–28, 2001. – Tomsk, 2001. – P. 338–345. – 0,46 / 0,15 п.л.

8. Vasil'eva N. Yu. Photoprocesses in Quinolone substituted / N. Yu. Vasilyeva, **O. V. Vusovich** // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. Tomsk, Russia, October 10–14, 2001. – Tomsk, 2002. – Vol. 4747. – P. 230–235. – DOI :10.1117/12.460126. – 0,55 / 0,18 п.л.

9. **Vusovich O.** Optical properties of natural phenols in aqueous media / O. Vusovich, N. Sultimova, O. Tchaikovskaya, I. Sokolova, N. Vasilieva [Electronic resource] // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. – 2016. – Vol. 9680. – 96804U. – 6 p. – DOI: 10.1117/12.2205971. – URL: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=2473127> (access date: 05.12.2016). – 0,4 / 0,16 п.л.

10. **Vusovich O. V.** Quantum-chemical study of electronically excited states of protolytic forms of vanillic acid [Electronic resource] / O. V. Vusovich, O. N. Tchaikovskaya, I. V. Sokolova // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. – 2016. – Vol. 9810. – 98100F. – 7 p. – DOI: 10.1117/12.2225721. – URL: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=2478086> (access date: 05.12.2016). – 0,6 / 0,24 п.л.

Публикации в других научных изданиях:

11. **Вусович О. В.** Теоретическое исследование комплексов водородной связи в ванилиновой кислоте / О. В. Вусович // Инноватика – 2006: сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 17–18 мая 2006 г. – Томск, 2006. – С. 76–78. – 0,14 п.л.

12. **Вусович О. В.** Изменение спектральных характеристик природного фенола под действием УФ-излучения / О. В. Вусович // Лазеры и лазерные технологии: сборник трудов Молодежной школы-конференции с международным участием, посвященной 50-летию создания первого в мире лазера. Томск, 22–27 ноября 2010 г. – Томск, 2010. – С. 82–85. – 0,14 п.л.

13. **Вусович О. В.** Изучение стабильности протолитических форм ванилина в воде при возбуждении ультрафиолетовым и видимым излучением // О. В. Вусович, О. Н. Чайковская, Н. Ю. Васильева, И. В. Соколова // Химия и химическая технология: материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции. Томск, 26–29 апреля 2011 г. – Томск, 2011. – С. 421–424. – 0,2 / 0,06 п.л.

14. **Вусович О. В.** Изучение спектрально-люминесцентных свойств изованилина под действием УФ-излучения / О. В. Вусович, И. В. Соколова, Н. Ю. Васильева, О. Н. Чайковская // Полифункциональные химические материалы и технологии: сборник статей. – Томск, 2012. – С. 119–121. – 0,2 / 0,06 п.л.

Подписано в печать 01.03.2017
Формат 60x84/16. Бумага ксероксная.
Плоская печать. Усл. печ. л. 1,16. Уч.–изд.л. 1,02.
Тираж 100 экз. Заказ № 2352.
Учебно-производственная типография ТГУ.
634050, г. Томск. ул. Ленина 66, корпус №7