

УДК 541.144 + 551.510.42

## Исследование кинетики фотолиза и фотохимического аэрозолеобразования фурфурала

С.Н. Дубцов<sup>1</sup>, Г.Г. Дульцева<sup>1,2</sup>, М.Е. Плохотниченко<sup>1,2</sup>,  
П.В. Кошляков<sup>1</sup>, Т.В. Кобзева<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Поступила в редакцию 16.02.2017 г.

Исследована кинетика фотолиза фурфурала в воздухе и в азоте при различной концентрации паров воды. Показано, что константы фотолиза  $C_5H_4O_2$  в воздухе и азоте равны. При увеличении  $[H_2O]$  от 9 до 18 торр константа фотолиза увеличивается примерно в 1,5 раза. Экспериментально показано, что выход аэрозольных продуктов при фотолизе фурфурала в воздухе не зависит от концентрации паров воды и составляет  $(1,8 \pm 0,2)\%$ , а при фотолизе в азоте слабо возрастает от 1 до 2% при увеличении  $[H_2O]$  от 0 до 18 торр. С помощью спиновых ловушек зарегистрированы и идентифицированы формильный и фурильный радикалы, образующиеся при фотолизе фурфурала, что свидетельствует о радикальном пути фотолиза. Проведен частичный анализ аэрозольных продуктов фотолиза. Показано, что аэрозольные частицы представляют собой сложную смесь продуктов окислительного раскрытия фуранового кольца и небольшого количества продуктов, сохраняющих фурановое кольцо. На основании полученных данных предложена качественная схема химических процессов, описывающая образование газовых и аэрозольных продуктов фотолиза фурфурала.

*Ключевые слова:* фурфураль, вторичные органические аэрозоли, фотохимические аэрозолеобразование; furfural, secondary organic aerosols, photochemical aerosol formation.

### Введение

Атмосферное фотоокисление органических соединений, в частности алифатических и ароматических альдегидов, сопровождается образованием аэрозольных частиц [1]. Эти частицы оказывают существенное влияние на свойства атмосферы [2]. К тому же частицы размером менее микрона сильно влияют на живые системы. Биологическое действие органических наночастиц определяется как размерными факторами, так и их химическим составом [3].

Ароматические альдегиды характерны как для фоновой, так и для загрязненной атмосферы, поскольку присутствуют в выделениях растительности и образуются при фотоокислении ароматических углеводородов техногенного происхождения. Ранее было установлено, что при фотолизе таких ароматических альдегидов, как бензальдегид, салициловый и анисовый альдегиды, образуются наночастицы [4–6]. Фурфураль — распространенный представитель ароматических альдегидов, поступающих

в атмосферу как из антропогенных (химические производства, деревообрабатывающая промышленность, др.) [7–9], так и биогенных источников (разложение древесины, лесные пожары и т.д.) [10, 11]. Фоновая концентрация фурфурала находится в пределах 1–25 мкг/м<sup>3</sup> [12], но в дымовых шлейфах от пожаров его концентрация может быть в десятки раз выше [13]. Пути фотохимических превращений фурфурала в атмосфере изучены слабо. Оценки, приведенные в работе [14], показывают, что время жизни фурфурала в нижней тропосфере на высоте 2 км, обусловленное его фотолизом солнечным УФ-излучением, составляет примерно 17 мин. Лабораторные исследования фотолиза фурфурала [15, 16] показали, что основными газовыми продуктами фотолиза в диапазоне длин волн 222–366 нм являются СО, пропилен, аллен и фуран. Также было обнаружено образование значительного количества нелетучих продуктов, осаждающихся на стенках кюветы. На основании полученных экспериментальных данных авторами был предложен механизм фотолиза фурфурала. Он включает в себя молекулярный распад возбужденной молекулы фурфурала на СО, фуран и другие газовые продукты. Нелетучие продукты образуются при взаимодействии возбужденной молекулы фурфурала с молекулой фурфурала в основном состоянии.

\* Сергей Николаевич Дубцов (dubtsov@kinetics.nsc.ru); Галина Григорьевна Дульцева (ggd22@ngs.ru); Мария Евгеньевна Плохотниченко (mairyjewel@yandex.ru); Павел Васильевич Кошляков (pvk@kinetics.nsc.ru); Татьяна Викторовна Кобзева (kobzeva@kinetics.nsc.ru).

В наших предыдущих работах было установлено, что образование аэрозольных частиц при фотолизе ароматических альдегидов [4–6] протекает с участием свободных радикалов. Поэтому основная цель данной работы – выяснение путей образования аэрозольных частиц при фотолизе фурфурала (молекулярный или радикальный), изучение кинетики фотолиза и фотонуклеации в присутствии паров воды и в их отсутствие, анализ газовых и аэрозольных продуктов фотолиза и измерение выхода аэрозольных продуктов.

## Эксперимент

Фурфураль (Sigma, 99%) непосредственно перед экспериментами очищали перегонкой при пониженном давлении ( $T_{\text{кип}} = 45\text{--}46\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 8$  торр).

Для исследования кинетики фотолиза и фотонуклеации фурфурала использовали установку, аналогичную описанной в работе [5, 6]. Фотолиз паров фурфурала проводили полным светом ртутной лампы ДРТ-220. Для контроля стабильности работы лампы измерялась интенсивность ее излучения в спектральном диапазоне 200–280 нм УФ-радиометром ТКА-ПКМ (12); во всех экспериментах в этом диапазоне она составляла  $3,62 \cdot 10^3$  нВт/м<sup>2</sup>. Для измерения концентрации паров воды использовался термогигрометр ТП5-ТР-2. Спектры УФ-поглощения регистрировались спектрофотометром НР8354. ИК-спектры регистрировались ИК-Фурье-спектрофотометром Vector 22 (Bruker). Анализ химического состава аэрозольных продуктов фотолиза фурфурала проводился с помощью хромато-масс-спектрометра Agilent 6890N в капиллярной колонке DB-1 длиной 30 м, с программированием температуры от 50 до 250 °С с градиентом температуры 5 °С/мин. Для анализа хроматограмм и идентификации продуктов применялась база данных NIST MS Search v.2.0. Спектры ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) аэрозольных продуктов записывались на спектрометре AVANCE AVDH-500 (Bruker). Отбор частиц на выходе из реактора производился на стеклянные фильтры Whatman GF/A. Концентрации и распределения аэрозольных частиц измерялись диффузионным спектрометром аэрозолей [17].

## Результаты и их обсуждение

### Исследование кинетики фотолиза фурфурала

Для того чтобы оценить выход аэрозольных продуктов (отношение массовой скорости образования аэрозольных частиц к массовой скорости фотолиза фурфурала), необходимо было сначала исследовать кинетику фотолиза фурфурала в тех же условиях, что и при исследовании кинетики фотохимического аэрозолеобразования. Было установлено, что фотолиз фурфурала в воздухе и в азоте описывается кинетикой первого порядка, причем измеренные константы фотолиза в N<sub>2</sub> и в воздухе равны. Ранее было показано [6], что добавление паров воды

к альдегидам сильно влияет на кинетику фотолиза и фотохимического аэрозолеобразования. Поэтому в данной работе было исследовано влияние добавок воды на кинетику фотолиза фурфурала. Установлено, что при увеличении концентрации паров воды в реакционной смеси от 0 до 24 торр эффективная константа фотолиза увеличивается примерно на 40%: от  $10^{-2}$  до  $1,4 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>.

### Кинетика фотохимического аэрозолеобразования

Кинетика образования аэрозоля при фотолизе фурфурала в азоте и воздухе изучалась при такой же интенсивности облучения, что и при исследовании кинетики фотолиза. Были измерены зависимости концентрации и распределения частиц по размерам от времени фотолиза при различных концентрациях паров фурфурала и воды. Зависимость концентрации наночастиц от времени облучения имеет вид, характерный для фотохимического аэрозолеобразования. Средний геометрический, арифметический и объемный диаметры аэрозольных частиц увеличиваются с ростом времени облучения. Изменение диаметров частиц можно аппроксимировать степенной зависимостью  $D \propto t^\alpha$ , где показатель  $\alpha$  близок к 0,6 для среднего арифметического и геометрического диаметров и к 0,4 для среднего объемного диаметра. Эти величины близки к рассчитанным зависимостям средних диаметров частиц от времени для коагуляции при наличии источника конденсирующихся паров [18]. Из измеренных значений концентрации и размеров частиц рассчитана объемная концентрация аэрозольных частиц, а из нее – массовая концентрация наночастиц

$$M = N\pi \frac{D_v^3}{6} \rho,$$

где  $D_v$  – средний объемный диаметр частиц;  $N$  – концентрация наночастиц;  $\rho$  – плотность наночастиц. Так как частицы состоят из органических соединений, их плотность была принята равной 1 г/см<sup>3</sup>.

Исследована зависимость скорости образования аэрозольных частиц  $W_{\text{аэр}}$  от концентрации паров воды для фотолиза фурфурала в воздухе и азоте. Зная скорость фотолиза  $W_{\text{фот}}$  и скорость образования аэрозоля, можно рассчитать выход аэрозольных продуктов:

$$\varphi = \frac{W_{\text{аэр}}}{W_{\text{фот}}} = \frac{\frac{dV}{dt}}{(k_{\text{фот}} \times [\text{Фурфураль}])}$$

Как видно из рис. 1, выход аэрозольных продуктов при фотолизе фурфурала в воздухе не зависит от концентрации паров воды и составляет  $(1,8 \pm 0,2)\%$ , а при фотолизе в азоте слабо возрастает от 1 до 2% с увеличением [Н<sub>2</sub>O] от 0 до 18 торр (для измерения концентраций газовых молекул допускается использование единицы измерения торр).

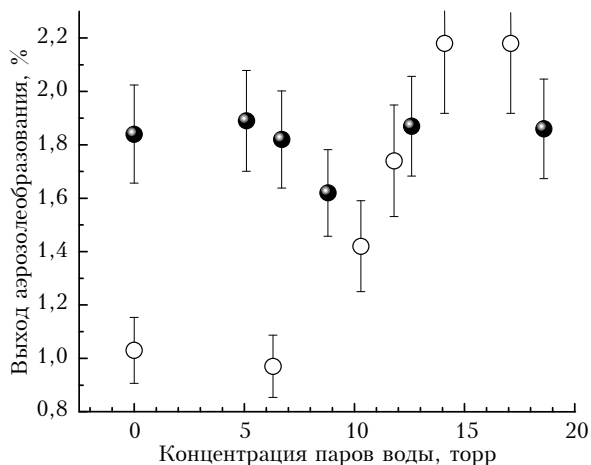


Рис. 1. Зависимость выхода аэрозолеобразования от концентрации паров воды: ● — в воздухе; ○ — в азоте

### Анализ газовых продуктов фотолиза фурфураля

С помощью метода спиновых ловушек были зарегистрированы и идентифицированы свободные радикалы, образующиеся при фотолизе фурфураля. Использовалась спиновая ловушка класса динитронов — 3-гидрокси-2,3-дигидро-2,2,5-триметилпиперазин-1,4-диоксид [19]. Спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спиновых аддуктов приведен на рис. 2.

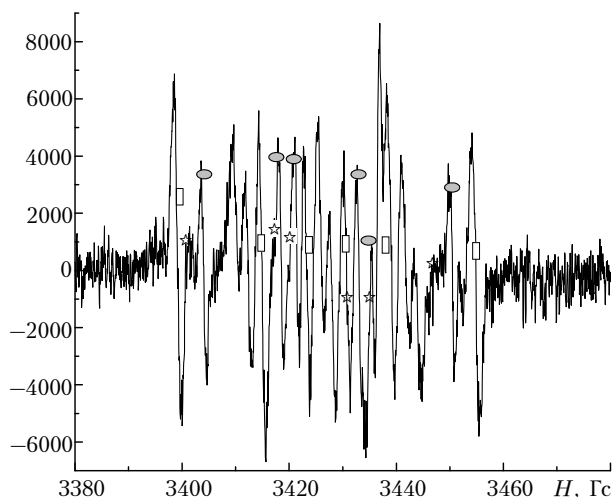


Рис. 2. Спектр ЭПР спинового аддукта. Линии, отмеченные звездочками, принадлежат аддукту с формильным радикалом, овалами — аддукту 1, прямоугольниками — аддукту 2;  $H$  — напряженность магнитного поля

Спектр имеет сложный вид, поскольку представляет собой суперпозицию спектров трех спиновых аддуктов. Для того чтобы идентифицировать короткоживущие свободные радикалы, образовавшие спиновые аддукты, были проведены дополнительные опыты. При фотолизе формальдегида был

получен аддукт формильного радикала НСО и измерены константы сверхтонкого расщепления в его спектре ЭПР. По полученным значениям констант были выделены линии на рис. 3, относящиеся к аддукту формильного радикала.

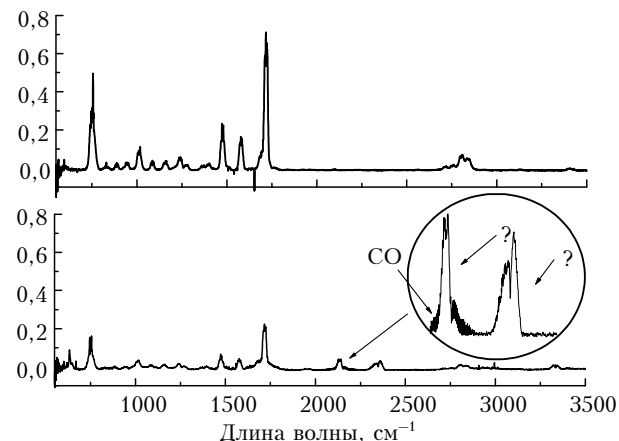
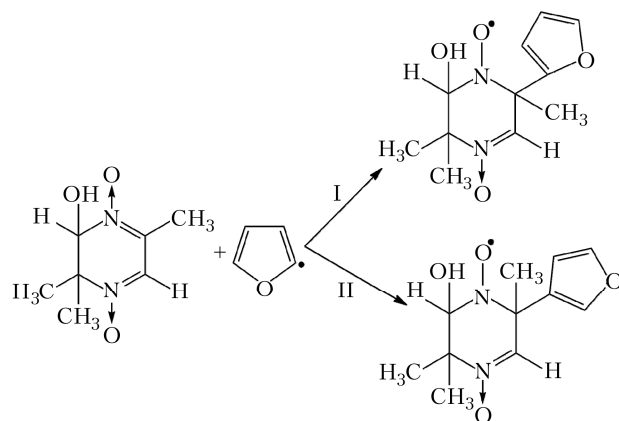


Рис. 3. ИК-спектры поглощения исходного фурфураля (верхний спектр) и через 45 мин после облучения (нижний спектр). В окружности показан увеличенный фрагмент спектра в области 2100–2400  $\text{см}^{-1}$

Затем были измерены времена жизни полученных аддуктов, а также проведено хроматографическое разделение свежесформированных аддуктов. По времени выхода аддуктов из хроматографической колонки по сравнению с временем выхода непрореагировавшей ловушки было установлено, что образовавшиеся аддукты представляют собой соединения:



Константы сверхтонкого расщепления этих аддуктов следующие:

- (I)  $a_N = 1,51 \text{ мТ}, a_H = 1,82 \text{ мТ};$   
 (II)  $a_N = 1,58 \text{ мТ}, a_H = 2,47 \text{ мТ}.$

Таким образом, при помощи метода спиновых ловушек было установлено образование формильного радикала и фуриловых радикалов с различными положениями свободной валентности по отношению к атому кислорода гетероцикла.

### Анализ газовых продуктов фотолиза

С помощью ИК-спектроскопии были идентифицированы газовые продукты фотолиза фурфурала. Для этого пары фурфурала фотолизировались в цилиндрической кювете с окнами из NaCl. На рис. 3 приведены ИК-спектры поглощения фурфурала до фотолиза и через 45 мин после фотолиза. Видно что в области  $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$  появляется хорошо разрешенная структура полос поглощения CO, на которую накладывается полоса поглощения  $2120\text{--}2150\text{ см}^{-1}$ , возникают поглощения в диапазоне длин волн  $3300\text{--}3350\text{ см}^{-1}$  и полоса на  $630\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения  $2120\text{--}2150$  и  $3300\text{--}3350\text{ см}^{-1}$  лежат в области поглощения валентных колебаний молекул, содержащих  $\equiv\text{C}\text{--}\text{H}$  и  $\text{--}\text{C}\equiv\text{C}$ -группы. Поглощение в области  $630\text{ см}^{-1}$  характерно для деформационных  $\equiv\text{C}\text{--}\text{H}$ -колебаний. По измеренной калибровочной зависимости поглощения CO на длинах волн  $2077$  и  $2196\text{ см}^{-1}$  была получена зависимость концентрации CO от времени облучения (рис. 4).

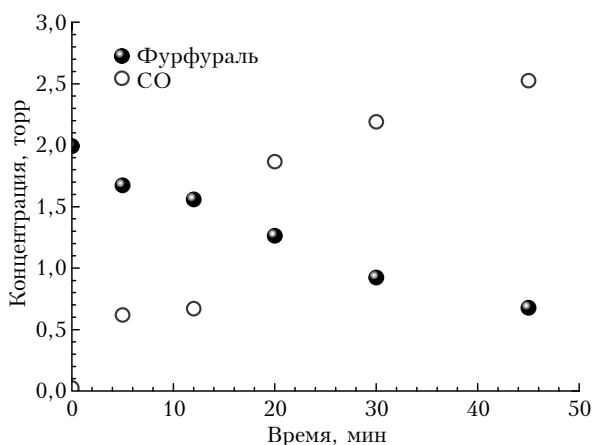


Рис. 4. Зависимость концентраций фурфурала и CO от времени облучения

Данные на рис. 4 показывают, что в среднем при фотолизе одной молекулы фурфурала образуется  $(1,8 \pm 0,2)$  молекулы CO.

### Анализ аэрозольных продуктов

В спектре ЯМР раствора аэрозоля, полученного при фотолизе в воздухе, в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  имеются сигналы в районе 9,5 м.д., принадлежащие альдегидным протонам, и группа линий в области 6–8 м.д., характерных для винильных протонов и протонов фуранового кольца. Линии в области 5,5–3,5 м.д. характерны для протонов сложных эфиров. Широкая неразрешенная линия в области 4 м.д. свидетельствует о наличии высокомолекулярных соединений, вероятно, продуктов полимеризации первичных фурильных радикалов. Хромато-масс-спектрометрический анализ химического состава аэрозольных частиц, образующихся при фотолизе фурфурала в воздухе, показал, что аэрозоль представляет собой сложную смесь, в которой есть продукты фотолиза фурфурала без раскрытия кольца — маленный ангидрид, фуранон, 4-циклопентен-1,3-дион, а также продукты окислительного раскрытия фура-

нового кольца — оксиран, метил-пентаноат, итаконная кислота, различные фумараты. Возможно, что эти молекулы образуются при термическом распаде продуктов полимеризации фурильных радикалов.

Таким образом, ЯМР-спектроскопия качественно подтверждает результаты хромато-масс-спектрометрического анализа.

Совокупность полученных результатов позволяет предположить качественную схему химических процессов, описывающую образование газовых и аэрозольных продуктов фотолиза фурфурала. В первичном акте фотолиза возникают короткоживущие радикалы — формил и фурфурил. Затем формильный радикал отрывает атом водорода, преимущественно от альдегидной группы нефотолитизованной молекулы фурфурала, при этом образовавшийся гетероциклический радикал с двумя атомами кислорода может изомеризоваться как мономолекулярно с раскрытием цикла, так и в разнообразных бимолекулярных реакциях, в том числе приводящих к образованию CO. Фотолитически генерированный фурфурил принимает участие в процессах полимеризации по механизму присоединения, а также может участвовать во вторичных реакциях, приводящих к раскрытию гетероцикла. Эти реакционные пути объясняют образование всех зафиксированных в реакционной смеси продуктов.

### Заключение

1. Исследована кинетика фотолиза фурфурала в воздухе и в азоте при различной концентрации паров воды. Показано, что константы фотолиза  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$  в воздухе и азоте равны. При увеличении  $[\text{H}_2\text{O}]$  от 0 до 18 торр константа фотолиза увеличивается примерно в 1,5 раза.

2. Исследована кинетика фотохимического аэрозолеобразования фурфурала в азоте и в воздухе. Установлено, что выход аэрозольных продуктов при фотолизе фурфурала в воздухе не зависит от концентрации паров воды и составляет  $(1,8 \pm 0,2)\%$ , а при фотолизе в азоте слабо возрастает от 1 до 2% с увеличением  $[\text{H}_2\text{O}]$  от 0 до 18 торр.

3. С помощью спиновых ловушек зарегистрированы и идентифицированы HCO и фурильный радикалы, образующиеся при фотолизе фурфурала, что свидетельствует о радикальном пути фотолиза.

4. Проведен частичный анализ аэрозольных продуктов фотолиза. Показано, что аэрозольные частицы представляют собой сложную смесь продуктов окислительного раскрытия фуранового кольца и небольшое количество продуктов, сохраняющих фурановое кольцо.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 17-43-543106p\_мол\_a.

1. Seinfeld J.H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. New York: John Wiley & Sons, 2005. 738 p.
2. Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N., Barnes I., Dentener F.J., Facchini M.C., van Dingenen R.,

- Ervens B., Nenes A., Nielsen C.J., Swietlicki E., Putaud J.P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G.K., Winterhalter R., Myhre C.E.L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E.G., Wilson J.* Organic aerosol and global climate modelling: A review // *Atmos. Chem. Phys. Discus.* 2004. V. 4. P. 5855–6024.
3. *De Alvarenga E.S., Carneiro V.M.T., Resende G.C., Picanço M.C., De Sá Farias E., Lopes M.C.* Synthesis and insecticidal activity of an oxabicyclic lactone and novel pyrethroids // *Molecules.* 2012. V. 17, N 12. P. 13989–14001. DOI: 10.3390/molecules171213989.
  4. *Дульцева Г.Г., Дубцов С.Н., Скубневская Г.И.* Вклад фотоокисления альдегидов в образование атмосферного органического аэрозоля // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2008. Т. 16, N 3. С. 303–309.
  5. *Dubtsov S.N., Dultseva G.G., Dultsev E.N., Skubnevskaya G.I.* Investigation of aerosol formation during benzaldehyde photolysis // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110, N 1. P. 645–649.
  6. *Dultseva G.G., Dubtsov S.N., Dultsev F.N.* Water as a clustering agent in photolysis and photonucleation of benzaldehyde vapor // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112, N 23. P. 5264–5268.
  7. *Лазаренков А.М., Хорева С.А.* Оценка выбросов вредных веществ в окружающую среду от источников литейных цехов // *Литье и металлургия.* 2012. № 3 (67). С. 74–78.
  8. *Михайлова Ю.С., Платонов А.Д.* Исследование воздействий фурфуrolа и формальдегида на окружающую среду при сушке древесины бука и дуба // *Науч. ж. КубГАУ.* 2011. № 70 (06). С. 1–12.
  9. *McDonald A.G., Dare P.H., Gifford J.S., Steward D., Riley S.* Assessment of air emissions from industrial kiln drying of Pinus radiata wood // *Holz als Roh- und Werkstoff.* 2002. V. 60, N 3. P. 181–190. DOI: 10.1007/s00107-002-0293-1.
  10. *Kibet J., Khachatryan L., Dellinger B.* Molecular products and radicals from pyrolysis of lignin // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46, N 23. P. 12994–13001.
  11. *Srithawirat T., Brimblecombe P.* Seasonal variation of saccharides and furfural in atmospheric aerosols at a semi-urban site // *Aerosol Air Quality Res.* V. 15, N 3. DOI: 10.4209/aaqr.2014.07.0136.
  12. *Kesselmeier J., Staudt M.* Biogenic volatile organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and ecology // *J. Atmos. Chem.* 1999. V. 33, N 1. P. 23–88.
  13. *Andreae M.O., Merlet P.* Emission of trace gases and aerosols from biomass burning // *Global Biogeochem. Cycles.* 2001. V. 15, N 4. P. 955–966.
  14. *Colmenar I., Gonzalez S., Jimenez E., Martín P., Salgado S., Cabanas B., Albaladejo J.* UV absorption cross sections between 290 and 380 nm of a series of furan-aldehydes: Estimation of their photolysis lifetimes // *Atmos. Environ.* 2015. V. 103, N 1. P. 1–6.
  15. *Gandi A., Parsons J.M., Back R.A.* The photochemistry of 2-furaldehyde vapour. II. Photodecomposition: direct photolysis at 253.7 and 313 nm and Hg(3P)<sub>1</sub>-sensitized decomposition // *Can. J. Chem.* 1976. V. 54. P. 3095–3101.
  16. *Hiraoka H., Srinivasan R.* Vapor Phase Photochemistry of Furfural // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48, N 5. P. 2185–2189.
  17. *Dubtsov S., Ovchinnikova T., Valiulin S., Chen X., Manninen H.E., Aalto P.P., Petäjä T.* Laboratory verification of Aerosol Diffusion Spectrometer and the application to ambient measurements of new particle formation // *J. Aerosol Sci.* 2017. V. 105. P. 10–23. DOI: /10.1016/j.jaerosci.2016.10.015.
  18. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. New York: John Wiley & Sons, 1997. 1152 p.
  19. *Dultseva G.G., Skubnevskaya G.I., Tikhonov A.Ya., Mazhukin D.G., Volodarsky L.B.* Derivatives of dihydropyrazine-1,4-dioxide, 3-imidazoline 3-oxide, and *p*-phenyl nitrones with functional groups as new spin traps in solution and in the gas phase // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100, N 44. P. 17523–17527.

*S.N. Dubtsov, G.G. Dul'tseva, M.E. Plokhotnichenko, P.V. Koshlyakov, T.V. Kobzeva.* **Investigation of furfural photolysis and photochemical aerosol formation kinetics.**

The kinetics of furfural photolysis in air and nitrogen at different water vapor concentrations is studied. The photolysis rate constants of furfural are shown to be the same in air and in nitrogen. An increase in the water vapor concentration from 0 to 18 Torr results in an increase in the photolysis rate by a factor of 1.5. It has been experimentally shown that the yield of aerosol products for C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> photolysis in air is independent of [H<sub>2</sub>O] and equals to 1.8 ± 0.2%, while the yield increases from 1 to 2% during the photolysis in nitrogen as [H<sub>2</sub>O] increases from 0 to 18 Torr. HCO and furil radicals formed during C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> photolysis have been detected and identified using the spin-trapping technique; this proves the radical mechanism of C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> photolysis. The partial analysis of aerosol products is performed. It is shown that aerosol particles consist of a complex mixture of oxidative ring cleavage compounds and a small amount of products containing furan ring. Based on the experimental data, a qualitative scheme of the chemical processes describing the formation of gaseous and aerosol products during furfural photolysis is suggested.