

## VUV PHOTOLYSIS OF COUMARIN AS A POTENTIAL ACTINOMETER OF THE 185 NM VUV LIGHT

### KUMARIN, MINT POTENCIÁLIS AKTINOMÉTER 185 NM HULLÁMHOSSZÚSÁGÚ VUV FOTOLÍZISÉNEK VIZSGÁLATA

Dóra Kis, Máté Náfrádi, Krisztina Schrantz, Tünde Alapi

<sup>1</sup>*Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, H-6720 Szeged, Dóm tér 7, Hungary  
e-mail: alapi@chem.u-szeged.hu*

#### Abstract

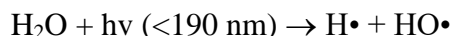
Vacuum-ultraviolet (VUV) photons are able to generate directly H• and HO• from water due to its direct photolysis. Consequently this method can be applied for the investigation of the HO• initiated reactions and the effect of the reaction parameters on the formation rate of this reactive radical having important role in the Advanced Oxidation Processes. For characterization of the light source we have to determine the photon flux of the VUV photons. The aim of this work was the investigation of the effect of dissolved oxygen, dinitrogen oxide and pH on the VUV photolysis of coumarin and formation of its hydroxylated byproduct coumarin using 185 nm VUV light.

#### Bevezetés

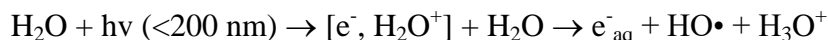
VUV-fotolízisben - akárcsak a többi elektromágneses sugárzást felhasználó nagyhatékonyságú eljárásnál - a lámpa típusa meghatározza a folyamat eredményességét. A legtöbb anyag jelentős elnyeléssel rendelkezik a VUV-tartományban. Ennek ellenére vizes oldatok VUV fotolízise során feltételezhetjük, hogy a fotonokat elsősorban a közeg, azaz a víz nyeli el, tekintettel annak koncentrációjára.

Két lámpatípust különböztetünk meg, amelynek használata elterjedt a VUV fotolízisben: a kisnyomású higanygőz lámpa és a xenon (Xe) excimer lámpa. A kisnyomású higanygőzlámpák elsősorban két hullámhosszúságon, 254 nm-en (UV) és 185 nm-en (VUV) sugároznak. A 254 nm-es fény intenzitásához képest, mely a fény formájában kibocsátott energia 85%-át hordozza, a 185 nm hullámhosszúságú fény intenzitása 8%.

A VUV-fotonok elnyelődése következtében megtörténik a vízmolekulák homolízise:



vagy ionizációja:

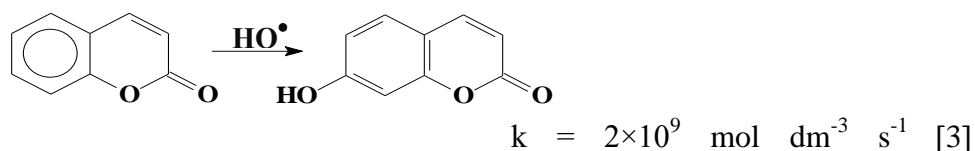


A két folyamat kvantumhasznosítási tényezője közt jelentős eltérés van. A HO•-nek a víz homolízise következtében való képződésére vonatkozó érték ( $\Phi(\text{HO}\cdot)$ ) 0,33 a 185 nm hullámhosszúságra vonatkozóan [1]. Ugyanakkor hidratált elektron ( $\text{e}^-_{\text{aq}}$ ) képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke ( $\Phi(\text{e}^-_{\text{aq}})$ ), 0,045 – 0,05 [1], azaz mindkét hullámhosszúságon a pH 4 - 9 tartományban egy nagyságrenddel kisebb, mint  $\Phi(\text{HO}\cdot)$ . A fentiek értelmében a VUV fotonok elnyelődése következtében elsősorban H• és HO•

képződik. Mivel a  $\Phi(e^-_{aq})$  értéke kicsi, a jelentőségét és reakcióit vizes oldatok VUV fotolízise során többnyire elhanyagolják.

Az, hogy a VUV tartományban az anyagok moláris abszorbanációjának értéke kivétel nélkül meglehetősen nagy, megnehezíti az aktinometriás módszerek kidolgozását. Jelenleg a leginkább javasolt aktinometriás módszer a metanol vizes oldatának VUV fotolízisén alapul [2].

Az elmúlt évek során több kutató heterogén fotokatalízis során olyan nem jól adszorbeálódó aromás szerves szubsztrátumot használt a  $HO^\bullet$  kimutatására és (relatív) képződési sebességének meghatározására, melynek  $HO^\bullet$ -kel való reakciója lumineszcens, vagy fluoreszcens köztiterméket eredményez. Az egyik ilyen szubsztrátum a kumarin, melynek  $HO^\bullet$ -kel való reakciója umbelliferon (7-hidroxi-kumarin):



képződését eredményezi. Heterogén fotokatalitikus vizsgálatok során a képződő umbelliferon által kibocsátott fluoreszcens fény intenzitásának időbeni változását tekintik a  $HO^\bullet$  képződési sebességével arányosnak [4].

A kumarin  $H^\bullet$ -kel való reakciójának sebességi állandójára vonatkozó adatot nem találtunk a szakirodalomban, azonban az  $e^-_{aq}$  és a kumarin reakciójára ( $k = 1,6 \times 10^{10} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [5]) vonatkozó érték azonos az  $O_2$  és  $e^-_{aq}$  közti reakcióra ( $k = 2 \times 10^{10} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [6]) vonatkozó értékkel, és egy nagyságrenddel nagyobb, mint a kumarin  $HO^\bullet$ -kel való reakciójára vonatkozó érték.

### Kísérleti körülmények és módszerek

A VUV/UV, azaz 185 és 254 nm hullámhosszúságú fényvel való fotolízisnél alkalmazott kisnyomású higanygőzlámpa volt. A lámpa elektromos teljesítménye 15 W, a 185 nm hullámhosszúságú fény fluxusa gyári adatok alapján  $3,6 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$ . A fényforrás egy dupla falú, henger alakú, üvegből készült reakcióedénybe merült. Minden alkalommal azonos térfogatú ( $250 \text{ cm}^3$ ), az áramlásos rendszerben folyamatosan keringetett oldatot sugároztunk be.

A pH-t NaOH és HCl oldatok segítségével állítottuk be a kívánt értékre (pH = 3,0, pH = 9,0, illetve a kumarin oldat saját pH-ján végzett méréseknél annak pH-ja 5,5 volt). Ezekben az esetekben az ionerősség állandó értéken tartása miatt az oldatban  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl koncentrációt állítottunk be. A kumarin oldat kiindulási koncentrációja minden esetben  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  volt.

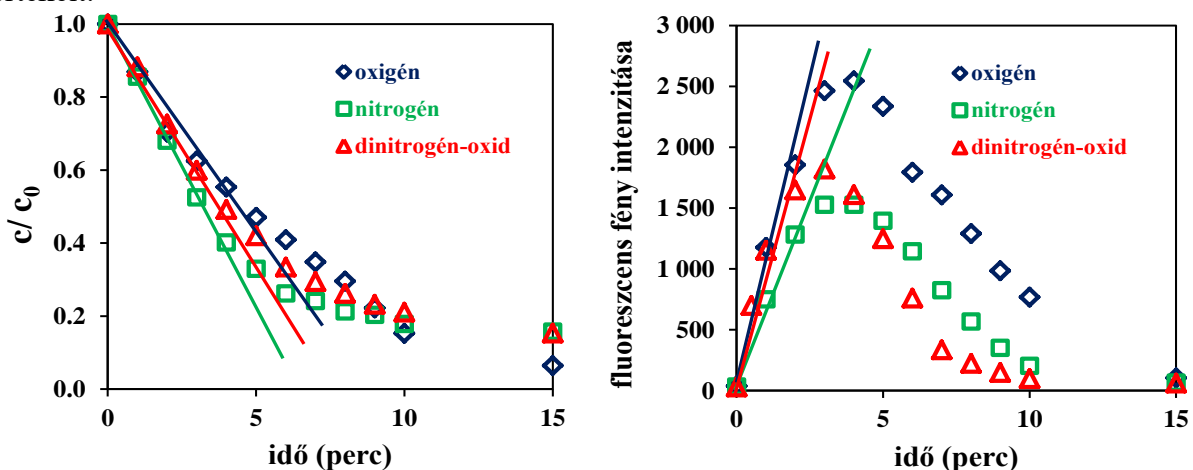
A kumarin koncentrációjának változását spektrofotometriásan követtem Agilent 8453 diódasoros spektrofotométerrel. A kumarin átalakulása során képződő umbelliferon gerjesztését követően kibocsátott fluorimetriás fény intenzitását Hitachi F4500-as spektrofluoriméterrel mértem. A gerjesztés 332 nm-es hullámhosszúságú fényvel történt. Az umbelliferon által kibocsátott fény intenzitása arányos az umbelliferon koncentrációjával, maximuma 456 nm-nél van. Az umbelliferon képződésének sebességét az ezen a hullámhosszúságon mért fluoreszcens fény intenzitásának időbeni változásával (kezdeti szakasz meredeksége) jellemeztem.

## Eredmények és értékelésük

Mivel a kisnyomású higanygőzlámpa 185 nm mellett 254 nm-en is sugároz, első lépésben megvizsgáltam, hogy a lámpa által kibocsátott 254 nm hullámhosszúságú fény hatására átalakul-e a kumarin és ez vajon együtt jár-e az umbelliferon képződésével. Ebben az esetben közönséges kvarc búrával rendelkező fényforrást használtam, mely csak 254 nm-en sugároz. A kumarin átalakulásának és az umbelliferon képződésének sebessége is elhanyagolható volt a 254 nm hullámhosszúságú fény hatására.

Az ionerősség beállítására használt NaCl mindhárom esetben (oxigén, nitrogén és dinitrogén-oxid) kismértékben csökkentette a kumarin átalakulási sebességét, és az umbelliferon képződésének a sebességét, ami feltehetően a Cl<sup>-</sup>-nak a HO<sup>•</sup> koncentrációra kifejtett hatásával értelmezhető.

A kumarin átalakulási sebességére nem volt szignifikáns hatással az oldott oxigén és a dinitrogén-oxid jelenléte (1a. ábra), az umbelliferon képződési sebességére és maximális koncentrációjára viszont igen (1b. ábra). Oldott oxigén és dinitrogén-oxid jelenlétében az umbelliferon képződésének sebessége meghaladta a nitrogénnel oxigénmentesített oldat mért értékeit.



**1. ábra:** Oxigén és dinitrogén-oxid hatása a kumarin átalakulására és az umbelliferon által kibocsátott fluoreszcens fény intenzitására VUV/UV fényvel besugárzott, NaCl-ot tartalmazó oldatokban

Az oldott oxigén gátolja a primer gyökök, azaz a H<sup>•</sup> és HO<sup>•</sup> rekombinációját a H<sup>•</sup>-re való addíciója következtében, így megnő a HO<sup>•</sup> koncentráció. A HO<sup>•</sup> koncentráció növekedésének egy másik lehetséges oka, a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> és O<sub>2</sub><sup>•-</sup> diszproporcionálódásával képződő H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> UV fotolízise.

A dinitrogén-oxidot elektron-befogóként használják, mivel a



reakció szerint az  $e_{aq}^-$ -nal reagálva azt HO<sup>•</sup>-ké konvertálja. Ugyanakkor sokkal kisebb sebességgel, de elreagál a H<sup>•</sup>-kel is:



mely reakció szintén HO<sup>•</sup>-öt eredményez. Vizes oldatok VUV fotolízise során így a dinitrogén-oxid az oxigénhez hasonlóan megnövelheti a HO<sup>•</sup> koncentrációt. Ugyanakkor figyelembe véve a dinitrogén-oxid oldhatóságát, a H<sup>•</sup>-el és  $e_{aq}^-$ -al való reakciói sebességi

állandójának értékét, ez elsősorban az  $e^-_{aq}$ -al való reakciónak köszönhető, még akkor is, ha a víz VUV fotolízise során  $\Phi(e^-_{aq})$  értéke (0,045) egy nagyságrenddel kisebb, mint  $\Phi(HO\bullet)$  értéke (0,33) (1. Táblázat).

**1. Táblázat:**  $HO\bullet$ ,  $H\bullet$  és  $e^-_{aq}$  reakcióinak sebességi állandói, valamint azok szorzata az egyes reaktánsok kiindulási koncentrációival (adatok forrása: NIST Standard Reference Database)

	c (mol dm <sup>-3</sup> )	HO <sup>•</sup>		H <sup>•</sup>		e <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	
		k <sub>HO•</sub>	k <sub>HO•</sub> ×c	k <sub>H•</sub>	k <sub>H•</sub> ×c	k <sub>e-aq</sub>	k <sub>e-aq</sub> ×c
kumarin	1,0×10 <sup>-4</sup>	2,0×10 <sup>9</sup>	2,0×10 <sup>5</sup>	nincs adat	nincs adat	1,6×10 <sup>10</sup>	1,6×10 <sup>6</sup>
O <sub>2</sub>	1,25×10 <sup>-3</sup>	-	-	1,2×10 <sup>10</sup>	1,5×10 <sup>7</sup>	1,9×10 <sup>10</sup>	2,0×10 <sup>7</sup>
N <sub>2</sub> O	2,5×10 <sup>-2</sup>	-	-	2,1×10 <sup>6</sup>	5×10 <sup>4</sup>	9×10 <sup>9</sup>	2,3×10 <sup>8</sup>

Sem az oxigén, sem a dinitrogén-oxid nem változtatta meg a kumarin átalakulási sebességét szignifikánsan a nitrogénnel oxigénmentesített oldathoz képest annak ellenére, hogy a HO<sup>•</sup> koncentráció feltehetően oxigénnel telített oldatban volt a legnagyobb. A kumarin e<sup>-</sup><sub>aq</sub>-nal való reakciójának sebességi állandójának értéke egy nagyságrenddel meghaladja annak HO<sup>•</sup>-kel való reakciójának, valamint összemérhető a dinitrogén-oxid és az oxigén e<sup>-</sup><sub>aq</sub>-nal való reakciója sebességi állandójának értékével (1. Táblázat). Vagyis azt, hogy a kumarin átalakulási sebességét szignifikánsan nem befolyásolta sem az oxigén, sem a dinitrogén-oxid jelenléte, feltehetően azzal értelmezhetjük, hogy reakció körülménytől függően szerepet kaphat az átalakulásban az e<sup>-</sup><sub>aq</sub> és a H<sup>•</sup> is.

**2. Táblázat:** A kumarin kezdeti átalakulási sebessége ( $r_0^{kum}$ ) és az umbelliferon által kibocsátott fluoreszcens fény intenzitása-idő függvény kezdeti meredeksége ( $m_0^{umb}$ ), valamint maximális értéke ( $I_{max}$ ), különböző pH-jú oldatok esetén

	$r_0^{kum}$ (×10 <sup>-7</sup> moldm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$m_0^{umb}$	$I_{max}$
N <sub>2</sub> , pH = 3,0	1,74	207	786
N <sub>2</sub> , pH = 5,5	1,40	345	1780
N <sub>2</sub> , pH = 9,0	1,22	412	2393
O <sub>2</sub> , pH = 3,0	1,46	399	2081
O <sub>2</sub> , pH = 5,5	1,45	531	2140
O <sub>2</sub> , pH = 7,0	1,40	360	1814
O <sub>2</sub> , pH = 9,0	2,32	345	1949
N <sub>2</sub> O, pH = 3,0	2,07	773	1891
N <sub>2</sub> O, pH = 5,5	2,07	519	1563
N <sub>2</sub> O, pH = 9,0	1,88	566	1663

Az umbelliferon a kumarin HO<sup>•</sup>-kel való reakciója következtében képződik. Az oxigén hatását a képződés sebességére ebben az esetben egyértelműen az oxigénnek a HO<sup>•</sup> koncentrációra kifejtett pozitív hatásával értelmezhetjük. A dinitrogén-oxid kevésbé növeli

meg a HO• koncentrációt és ezen keresztül az umbelliferon képződésének sebességét, mint az oxigén, de pozitív hatása még mérhető.

A kumarin átalakulása a 3 és 5 pH-jú oldatokhoz képest a 9-es pH-jú oldatban oxigénmentes körülmények között lassabb, oxigén jelenlétében azonban gyorsabb volt (2. Táblázat). Ugyanakkor dinitrogén-oxid esetében egyáltalán nem volt mérhető hatása a pH-nak (2. Táblázat). Az umbelliferon képződésére vonatkozóan a pH hatása csak oxigénmentes körülmények között nyilvánult meg. Ebben az esetben a pH növelése szignifikánsan megnövelte azt (2. Táblázat).

A víz VUV fotolízise során az  $e^-_{aq}$  képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező ( $\Phi(e^-_{aq})$ ) értéke pH-függő, lúgos tartományban, azon belül is pH > 9-nél megnövekszik [1]. Ellenkező esetben, pH < 3 esetén  $\Phi(e^-_{aq})$  csökkenhet a H<sup>+</sup> és  $e^-_{aq}$  ( $k = 2,3 \times 10^{10} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [6] reakciója miatt.

Oxigénmentes oldatban a kumarin pH = 9-nél tapasztalt átalakulási sebesség növekedését értelmezhetjük a  $\Phi(e^-_{aq})$  értékének, illetve az  $e^-_{aq}$  koncentrációjának megnövekedésével. Oxigén jelenlétében a pH = 3-nál tapasztalt átalakulási sebesség csökkenését a  $\Phi(e^-_{aq})$  értékének, illetve az  $e^-_{aq}$  koncentrációjának az  $e^-_{aq}$  és H<sup>+</sup> közti reakció következtében történő csökkenésével értelmezhetjük. A képződött H• oxigén jelenléte nélkül valószínűleg a kumarinnal reagál el, oxigén jelenlétében viszont a H• nagy valószínűséggel kis reaktivitású HO<sub>2</sub>•-ké alakul át. Az umbelliferon képződési sebességének szignifikáns csökkenése a pH növekedésével oxigénmentes körülmények között megerősíti a fenti gondolatmenet helyességét.

#### Következtetések

- A 254 nm hullámhosszúságú fény jelentősége elhanyagolható a 185 nm hullámhosszúságú VUV fény mellett a kumarin átalakulása és az umbelliferon képződése szempontjából egyaránt.
- A kumarin nem csak a HO•-kel, hanem az  $e^-_{aq}$ -nal is elreagál, a két folyamat relatív hozzájárulása a kumarin átalakulásához oxigénmentes körülmények között függ az oldat pH-jától.
- Az umbelliferon képződésére alapozva a VUV tartományban használható aktinométer fejleszthető.

#### Köszönetnyilvánítás

A munka a DAAD 151955 bilaterális szerződés támogatásával készült.

#### Irodalomjegyzék

- [1] Gonzalez M. C., Oliveros E., Worner M. and Braun A. *J Photochem and Photobiol C*: **5** (3), 225–246. (2004)
- [2] Oppenländer T. and Schwarzwälder R. *J Adv Ox Technol*, **5** (2), 155–163. (2002)
- [3] Gopakumar, K.; Kini, U.R.; Ashawa, S.C.; Bhandari, N.S.; Krishnan, G.U.; Krishnan, D. *Radiat. Eff.* **32** 199 – 203 (1977)
- [4] Czili. H. Horváth A. *Appl. Catal. B: Environ.* **81** 295–302 (2008)
- [5] Land, E.J.; Truscott, T.G. *Photochem. Photobiol.* **29** 861 - 866 (1979)
- [6] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P. and Ross A. B. *J Phys Chem Ref Data*, **17** (2), 513–886. (1988)
- [7] Czapski, G.; Peled, E. *Isr. J. Chem.*, **6**, 421-436. (1968)