

РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО ФОТООЗОНОЛИЗА КУМАРИНА-30 НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2 И TiO_2

С.Л. Прокопенко¹, В.В. Осипов²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164

²Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины
пр. Палладина 34а, 03142, Киев-142

Изучены процессы фотокаталитической деградации кумарина-30 на поверхности TiO_2 и SiO_2 при одновременном действии озона и УФ излучения. Наблюдаются последовательные процессы присоединения двух протонов к молекуле кумарина-30 с образованием относительно прочного промежуточного соединения. Наибольшая эффективность деструкции кумарина-30 была получена при использовании системы $\text{UV/O}_3/\text{TiO}_2$.

Coumarin-30 photocatalytic degradation processes on the surface of TiO_2 and SiO_2 were investigated at simultaneous action of ozone and UV radiation. It was observed that substrate sequentially accepts two protons to a molecule coumarin-30 leading to formation of relatively strong intermediate compound. The greatest efficiency of destruction of coumarin-30 was received at use of system $\text{UV/O}_3/\text{TiO}_2$.

Введение

Технологии глубокой деструкции органических соединений основаны на совместном действии фотокатализатора и света, или света и окислителя (гидропероксида, озона и их комбинации). Последние известны как Advanced Oxidation Processes (AOP). Они успешно применяются для решения некоторых экологических задач, обработки питьевой воды и стоков [1, 2]. Их дальнейшее усовершенствование с целью увеличения эффективности и снижения стоимости обработки стимулирует исследования систем содержащих твердотельный фотоактивный катализатор с развитой поверхностью.

Деградация адсорбата может осуществляться поэтапно. Стадийность обнаружена во многих системах, в которых удавалось выделить достаточно стабильные промежуточные продукты. Их образование и свойства играют важнейшую роль, поскольку определяют дальнейший ход реакции. Поэтому возможность при радикальном окислении достигать полной минерализации исходных веществ следует оценивать с учетом возникновения трудноразалагаемых полупродуктов. При этом в рассмотрении эффективности всего процесса следует детально учитывать стойкость интермедиатов [3]. Кроме того, возможен синтез новых продуктов [4] неорганической природы, не подлежащих дальнейшей деструкции. Гетерогенные фотоактивные поверхности при электронном возбуждении способствуют возникновению окислительно-восстановительной активности физически сорбированных на их поверхности молекул [5 – 7]. В водном и неводном растворах или в газовой фазе эти превращения часто сопровождаются как специфическим селективным окислением, так и полной окислительной деградацией растворенных и адсорбированных органических субстратов.

В данной работе рассмотрены процессы фотоозонолиза кумарина-30, предварительно адсорбированного на поверхности носителей TiO_2 и SiO_2 .

Экспериментальная часть

Для получения микрогетерогенных фотосистем кумарин/SiO₂ и кумарин/TiO₂ использовались дисперсный кремнезем – аэросил (АЭ) с исходной удельной поверхностью 240 – 280 м²/г и дисперсный TiO₂ (анатаз) с исходной удельной поверхностью 50 м²/г производства ПО "Хлорвинил" (Калуш, Украина). Аэросил и дисперсный TiO₂ непосредственно перед адсорбцией активировали на воздухе 4 ч при 873 К. Кумарин наносили непосредственно после остывания адсорбента из *n*-гексанового раствора; образцы сушили (24 ч) при комнатной температуре. Образец в виде прессованной таблетки помещали в оптическую кювету, через которую продували поток газовой смеси кислород – озон. В экспериментах по определению концентрационной зависимости на поверхности спектры регистрировали в условиях вакуума. Диапазон изменения массовой доли озона от 0 до 0,5 %. Концентрацию контролировали фотометрически по поглощению в полосе 254 нм. Озон синтезировали лабораторным ВЧ-генератором из технического кислорода (99,8 %). Для облучения использовали часть спектра Hg-лампы среднего давления мощностью 250 Вт. Спектральную область 240 – 420 нм выделяли фильтром. Флуоресценцию адсорбата возбуждали азотным лазером (337 нм) с зондирующим импульсом мощностью не более 30 мкВт, частотой следования 25 Гц и полушириной 2 нс. Определение относительного количества непрореагировавших с окислителем молекул, проводили по интенсивности сигнала люминесценции.

Результаты и обсуждение

Наблюдаемые изменения в системе озон – кумарин/TiO₂ сводятся к уменьшению интенсивности флуоресценции с одновременным гипсохромным сдвигом. Возникающая полоса относительно стабильна и дальнейшим изменениям при увеличении экспозиции вплоть до 10 мин не подвержена (рис. 1).

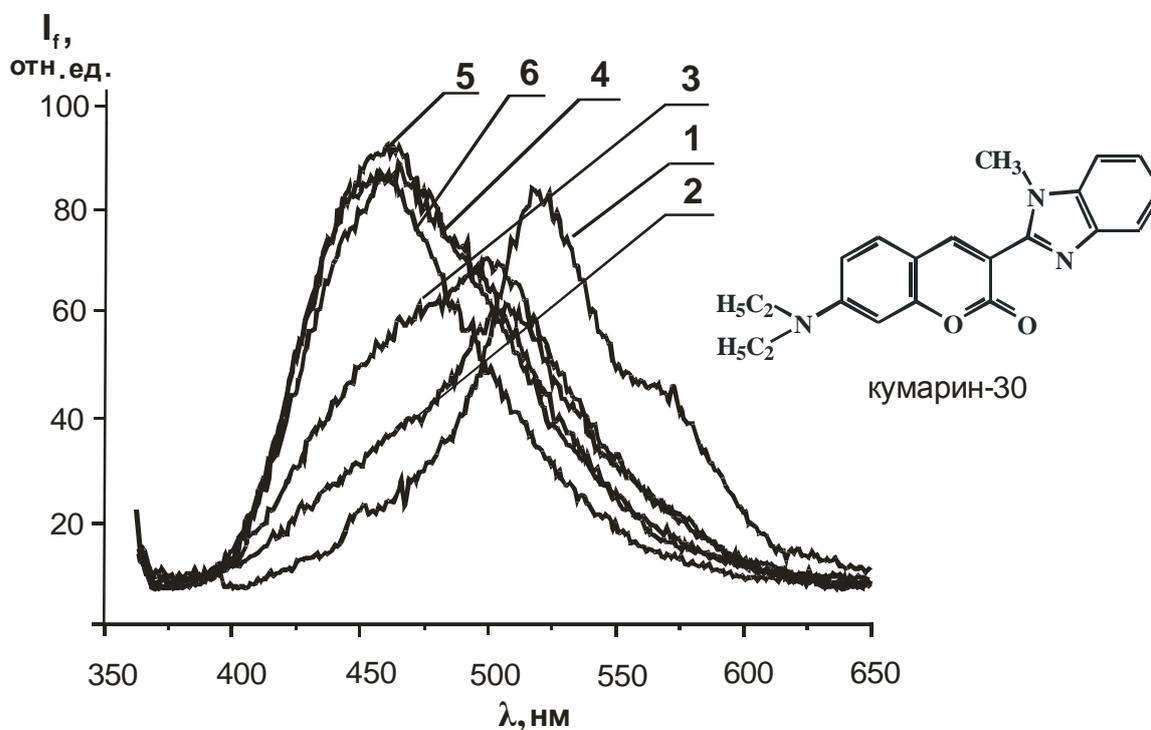


Рис. 1. Изменение спектра кумарина-30 на TiO₂ (покрытие 5 % от монослоя) при озонлизе: 1 – начальный, 2 – 25 с, 3 – 1 мин 15 с, 4 – 3 мин 20 с, 5 – 6 мин 15 с, 6 – 12 мин 10 с.

При облучении в полосе 240 – 420 нм картина качественно подобна, но существуют отличия: во-первых, изменения происходят значительно быстрее (менее 1 мин); во-вторых, общая интенсивность сначала быстро снижается с деформацией спектра, а затем, скорость изменения существенно уменьшается без модификации спектра (рис. 2). Это связано с деструкцией флуорофора и образованием промежуточных продуктов реакции. При продолжении экспозиции скорость изменений постепенно уменьшается вплоть до достижения стационарного состояния. В контрольных опытах без озона эффект не наблюдается за время, на порядок большее: простое облучение в указанной полосе вплоть до 30 мин экспозиции не приводит к видимым изменениям.

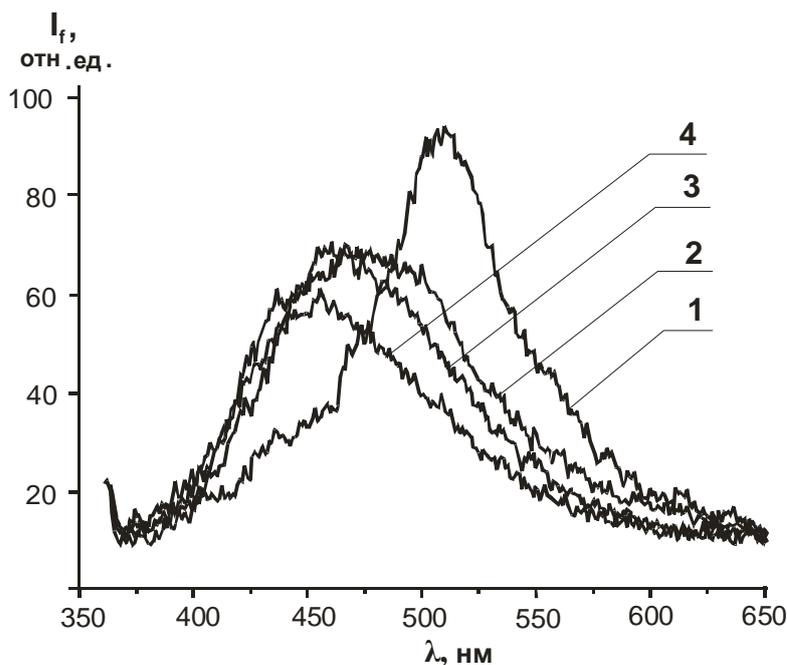


Рис. 2. Изменение спектра кумарина-30 на TiO_2 (покрытие 5 % от монослоя) при фотоозонолизе ($\lambda = 240\text{...}420$ нм): 1 – 0 с, 2 – 20 с, 3 – 40 с, 4 – 1 мин 20 с.

Влияние освещения на процессы деструкции соответствует ожидаемому. Новым является образование промежуточного продукта с заметной стойкостью к дальнейшим превращениям. Можно предполагать, что появление флуоресценции в коротковолновой области спектра связано с образованием дипротонированной формы кумарина-30, стойкой к окислению озоном. Дальнейшее превращение кумарина на поверхности диоксида титана связано с совместным воздействием на него УФ излучения и озона, приводящим к деструкции хромофора.

В работе [8] было обнаружено последовательное протонирование кумарина с участием амино- и карбоксильной групп и образованием в итоге дипротонированной формы с гипсохромным смещением спектра флуоресценции. Предполагалось, что аминогруппа сохраняет протон не только в основном, но и в возбужденном состоянии. Одновременно происходит уменьшение времени жизни флуоресценции (от 20 до 0,5 нс).

Для более детального изучения процесса были проведены эксперименты по определению зависимости вида спектра от состава среды. Моделью служили растворы в этаноле с добавками серной кислоты (рис. 3). Время жизни флуоресценции кумарина в спиртовом растворе с увеличением доли серной кислоты уменьшается (табл. 1). Изменения спектров (рис. 1 – 3) свидетельствуют об образовании комплексов, связанных с поверхностными ОН-группами. В темновых условиях активация возможна при наличии

озона, поскольку количество связанных с поверхностью ОН-радикалов при этом увеличивается [9, 10].

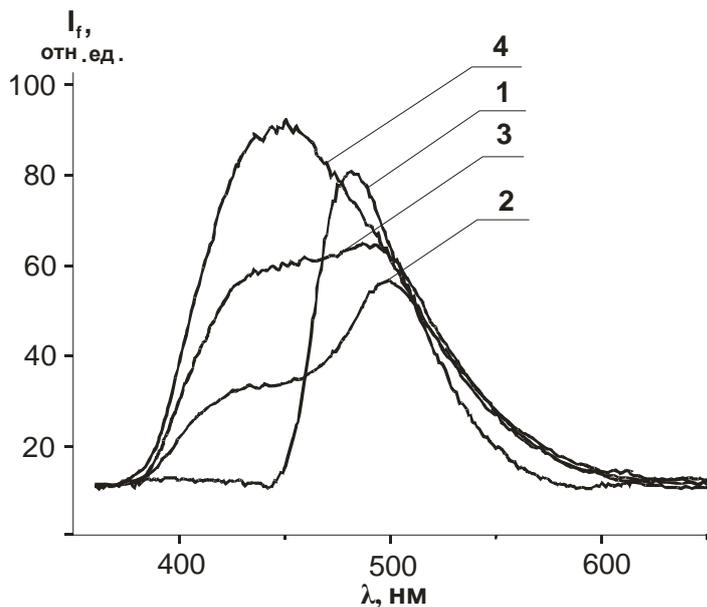


Рис. 3. Изменения спектра флуоресценции кумарина-30 в этиловом спирте и при добавлении серной кислоты: 1 – этанол, 2 – 20 % об. H_2SO_4 , 3 – 40 % об. H_2SO_4 , 4 – 60 % об. H_2SO_4 .

Таблица 1. Времена жизни (нс) флуоресценции кумарина в спиртовом растворе с добавками серной кислоты.

Этанол	Этанол + 20 % об. H_2SO_4	Этанол + 40 % об. H_2SO_4	Этанол + 60 % об. H_2SO_4
8,8	3,4	1,5	0,5

Изначально комплексообразование может быть обнаружено при малых покрытиях. Действительно, на поверхности TiO_2 уменьшение концентрации флуорофора сопровождается гипсохромным сдвигом спектра флуоресценции, что совпадает с наблюдаемыми изменениями (рис. 4), а время жизни увеличивается (табл. 2).

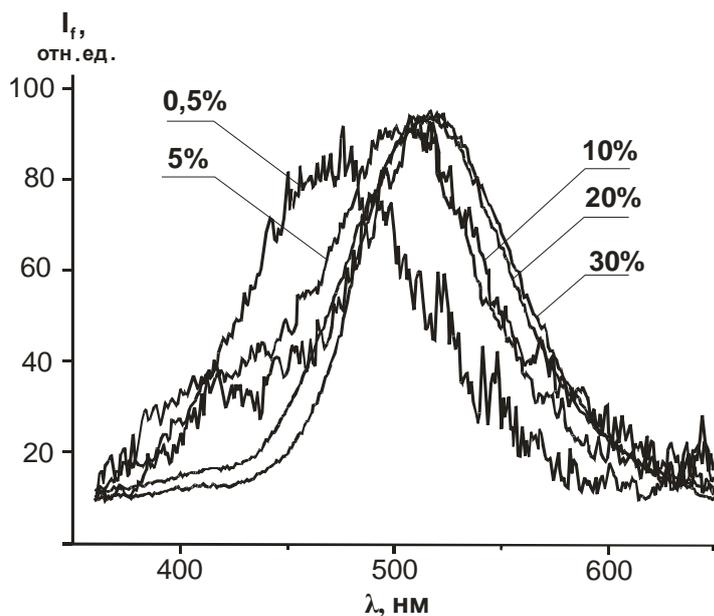


Рис. 4. Изменения спектра флуоресценции кумарина-30 на TiO_2 в зависимости от величины покрытия в процентах от монослоя. Интенсивности нормированы.

Таблица 2. Средние времена жизни флуоресценции кумарина-30 на TiO_2 для различной степени покрытия от монослоя.

Покрытие, %	30	20	10	5	0,5
Время жизни, нс	3	3	4,5	7,5	9,5

При адсорбции кумарина-30 на поверхности SiO_2 с различной величиной покрытия наблюдаются смещения спектров подобные тем, что отмечаются для кумарина-30 при уменьшении степени покрытий на TiO_2 (рис. 5).

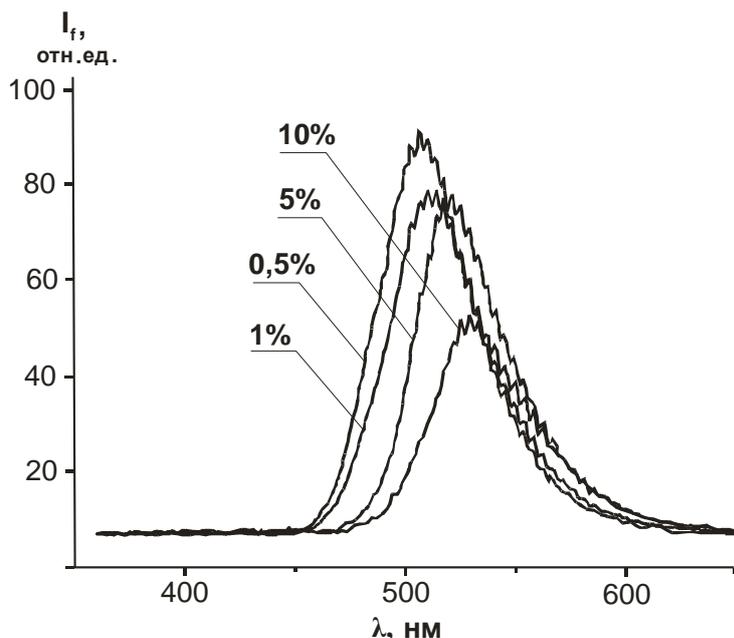


Рис. 5. Спектры флуоресценции на аэросиле при различной степени заполнения поверхности в процентах от монослоя.

Однако скорее всего это связано не с протонированием адсорбата, а с неоднородностью поверхности [3], что подтверждается приблизительно постоянством времен жизни флуоресценции с изменением степени покрытия (табл. 3). На основании этого и некоторых спектральных отличий от соответствующих данных для растворов можно говорить о наличии поверхностно-связанных комплексов.

Таблица 3. Средние времена жизни флуоресценции кумарина-30 на SiO_2 для различной степени покрытия от монослоя.

Покрытие, %	10	5	1	0,5
Время жизни, нс	10	13	11	12

Если допустить возможность протонирования адсорбированной на поверхности TiO_2 молекулы кумарина-30, то наблюдаемая концентрационная зависимость указывает на возрастание его вероятности для небольших количеств адсорбата. Такое объяснение естественно, поскольку неоднородность поверхности должна приводить к существованию мест адсорбции с различными протонодорными свойствами. При уменьшении концентрации адсорбата это обнаруживается по снижению скорости деструкции, что естественно, если допустить наличие разных «стартовых» условий для реакции. При больших степенях покрытиях деструкции подвергаются в основном физсорбированные молекулы, а при малых — заметную часть составляют молекулы, связанные в комплекс. Они исходно находятся в инактивированном связанном

состоянии. Кроме того, в ходе реакции их количество увеличивается, а скорость деструкции замедляется. Подобные результаты были получены при сопоставлении адсорбционных фотокаталитических свойств TiO_2 в реакции разложения органических примесей воды [11].

Фотоозонолиз приводит к качественно подобным процессам для фотоактивной и неактивной поверхности. Отличает их существенная разница в скорости спектральных изменений. На TiO_2 при выбранных условиях все изменения происходят в течение минуты, на поверхности SiO_2 – по крайней мере, в три раза медленнее (рис. 6).

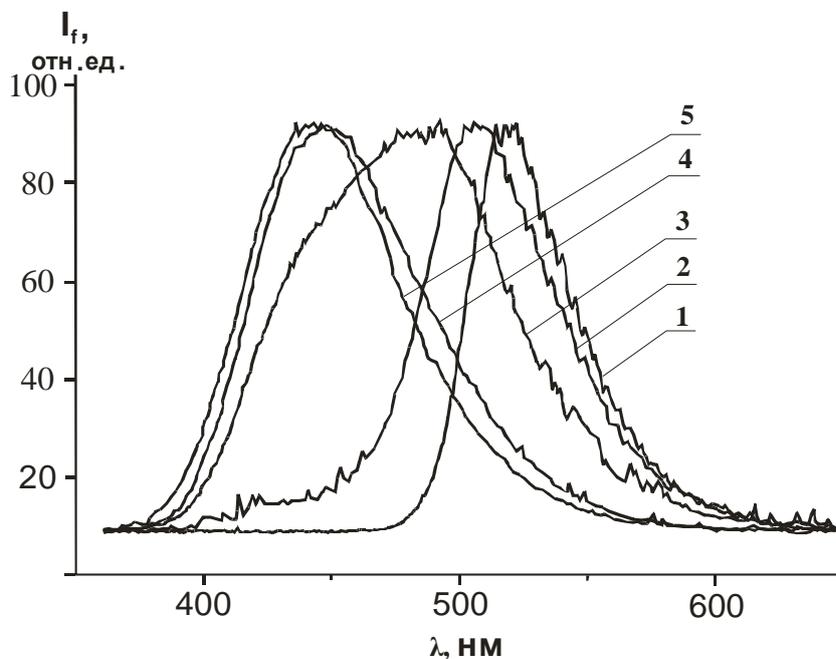


Рис. 6. Фотоозонолиз ($\lambda = 240\text{...}420$ нм) кумарина-30 на аэросиле (заполнение 1 % от монослоя). Спектры нормированы на единицу: 1 – начальный, 2 – 10 с, 3 – 60 с, 4 – 4 мин, 5 – 19 мин.

Для SiO_2 возможны только процессы разложения озона и последующего взаимодействия продуктов с поверхностью. Следствием является увеличение количества радикальных продуктов, в том числе ОН-радикалов. На фотоактивной поверхности механизм генерации радикалов более сложный, поскольку включает стадию поглощения света носителем и следующие за этим процессы с увеличением количества лабильных протонов [1]. Поэтому эффекты комплексообразования и дальнейшего фотоозонолиза легче обнаруживаются на TiO_2 .

Таким образом, обнаружено ускорение деструкции кумарина-30 на фотоактивной поверхности TiO_2 , хотя основные черты реакции наблюдаются и для фотонеактивных систем. Озонолиз кумарина без фотовозбуждения должен включать стадии адсорбции озона, его распада с образованием связанных с поверхностью ОН-групп, которые в дальнейшем участвуют в окислении субстрата. Значительно более быстрое превращения субстрата происходит при одновременном фотовозбуждении. При этом чем прочнее связь молекулы с поверхностью, тем меньше ее активность. Другим возможным результатом связывания органических молекул с поверхностью может быть их протонирование. Оно может происходить как без участия озона или света, так и при малых покрытиях и обнаруживается по флуоресценции соответствующего поверхностного комплекса с ОН-группами носителя. Наблюдаемое уменьшение

скорости деструкции объясняется уменьшением окисляемости субстрата в результате образования его протонированной формы.

Литература

1. Bauer R., Fallmann H. The photo-Fenton oxidation – a cheap and efficient waste-water treatment method // *Res. Chem. Intermed.* – 1997. – V. 23, № 4. – P. 341 – 354.
2. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil – contaminated wastewaters / R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, R. Sanchirico // *Wat. Res.* – 1999. – V. 34, № 2. – P. 620 – 628.
3. The incorporation of titania into modified silicates for solar photodegradation of aqueous species / L.R. Matthews, D. Avnir, A.D. Modestov, S. Sampath, O. Lev // *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* – 1997. – V. 8, №. 1 – 3. – P. 619 – 623.
4. Louw R., Santoro D. Formation of nitroaromatic compounds in advanced oxidation processes: Photolysis versus photocatalysis // *Env. Sci. & Tech.* – 1999, V. 33, № 18. – P. 3281 – 3281.
5. Гретцель М. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 632 с.
6. Lewis N.S., Rosenbluth M.L. Photocatalysis – fundamentals and applications / N.Y.: Willey Intersci., 1989. – 99 p.
7. Zamaraev K.I., Khramov M.I., Parmon V.N. Possible impact of heterogeneous photocatalysis on the global chemistry of the Earth's atmosphere // *Cat. Rev. – Sci. and Eng.* – 1994. – V. 36, № 4. – P. 617 – 644.
8. Спектроскопическое исследование протолитических форм кумарина 102 / Р.Т. Кузнецова, И.В. Соколова, Р.М. Фофонова, А.Г. Беспалова, О.И. Хочкина // *Журн. физ. химии.* – 1989. – Т. 63, № 3. – С. 747 – 752.
9. Gracia R., Aragües J. L., Ovelleiro J. L. Mn(II)-catalysed ozonation of raw Ebro river water and its ozonation by-products // *Wat. Res.* – 1998. – V. 32. – P. 57–60.
10. Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution / C. Volk, P. Roche, J.-C. Joret, H. Paillard. // *Wat. Res.* – 1997. – V. 31. – P. 650–661.
11. Adsorption properties of TiO₂ related to the photocatalytic degradation of organic contaminants in water / H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, F. Thomas, J.Y. Bottero // *J. Photochem. and Photobiol. A-Chem.* – 1995. – V. 85, № 1 – 2. – P. 179 – 186.