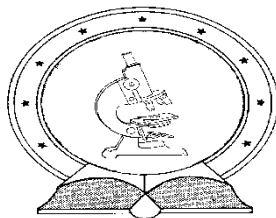


DE TTK



1949

1,4-BENZOKINONOK FÉNY ÉS KÉN(IV) JELENLÉTÉBEN LEJÁTSZÓDÓ REAKCIÓI

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

a szerző neve: Kiss Virág
témavezető neve: Dr. Ósz Katalin

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2018

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Kémia Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (Ph.D.) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2018. augusztus 20.

.....
a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Kiss Virág doktorjelölt 2015-2018 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2018. augusztus 30.

.....
a témavezető aláírása

1,4-BENZOKINONOK FÉNY ÉS KÉN(IV) JELENLÉTÉBEN LEJÁTSZÓDÓ REAKCIÓI

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében a kémia
tudományágban

Írta: Kiss Virág okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája

(Reakciókinetika és katalízis programja) keretében

Témavezető: Dr. Ösz Katalin egyetemi docens

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Bazsa György

tagok: Dr. Gáspár Attila

Dr. Tóth Ágota

A doktori szigorlat időpontja: 2018. április 25.

Az értekezés bírálói:

Dr. Biczók László

Dr. Kéki Sándor

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. Joó Ferenc

tagok: Dr. Horváth Dezső

Dr. Juhász László

Dr. Lázár István

Dr. Nagy Péter

Az értekezés védésének időpontja: 2018. október 18.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet szeretnék mondani témavezetőmnek Dr. Ősz Katalinnak, hogy munkámat mindig segítette. Nem csak a kutatásban, de az életben is példaként járt előttem. Hálával tartozom, hogy megismerhettem, és hogy barátok lehetünk. Szeretném megköszönni Dr. Lente Gábornak, aki szakmai segítségével mindig arra sarkallt, hogy megismerjem és megszeressem a kutatói munkát. A kilátástalan helyzetekben is fény volt mindkettőjük élete és munkája.

Emellett szeretném megköszönni Kecskeméti Ádámnak, aki mindig meghallgatott és biztatott, aki elhitte, hogy ezen feladatok elvégzésére én vagyok a legmegfelelőbb ember és köszönet az MS és ESI-MS mérésekért is.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani Dr. Fábián Istvánnak a szakmai megbeszélésekért, hogy támogatta munkámat.

Köszönettel tartozom az egész családomnak azért, hogy a hosszú évek során, mindig hittek bennem és mindenben segítettek. Köszönet azért a sok szeretetért, amit tetteikkel nem lehet kiérdemelni.

Dr. Lehoczki Gábornak a HPLC mérésekért, Dr. Nagy Zoltánnak az NMR mérésekért tartozom hálával. Köszönet továbbá Ditrói Tamásnak és BSc, MSc hallgatóimnak munkájukért.

Köszönöm az anyagi forrásoknak és a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai és Szervetlen és Analitikai Kémiai tanszékének, hogy a kutatáshoz biztosították a mérőműszereket.

A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 és GINOP-2.3.3-15-2016-00004 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg. Köszönöm az OTKA (NK105156) támogatását is.

TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	13
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	15
2.1. 1,4-Benzokinonszármazékok előfordulása élő rendszerekben.....	15
2.2. 1,4-Benzokinon fotokémiai reakciói vizes közegben	18
2.3. Fotokémiai folyamatok vizsgálatainak módszerei.....	24
2.4. Halobenzokinonok környezeti hatásai, átalakításainak lehetőségei, keton-biszulfit addíciós reakció	26
2.5. Különböző kinetikai sémákból következő kinetikai görbék kísérleti megkülönböztethetlensége.....	32
3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK..	34
3.1. Felhasznált vegyszerek.....	34
3.2. Felhasznált módszerek, szoftverek	36
3.2.1. pH-sztát technika	36
3.2.2. UV-Vis spektrofotometria.....	38
3.2.3. HPLC technika.....	38
3.2.4. NMR technika.....	39
3.2.5. MS technika	39
3.2.6. Kinetikai illesztőszoftverek: MicroMath Scientist, ZiTa	40
4. ELÉRT EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	41
4.1. 1,4-Benzokinonok fotokémia reakcióinak vizsgálata	41
4.1.1. 1,4-Benzokinonok fényérzékenységeinek vizsgálata	41
4.1.2. pH-sztát mérések kinetikai görbéinek matematikai leírása	42

4.1.2.1. Rögzített paraméterek értékeinek meghatározása	47
4.1.2.1.1. UV-lámpa fotonfluxusa	47
4.1.2.1.2. Mintán áthaladó fény úthossza	49
4.1.2.2. Számított paraméterek értékeinek meghatározása	51
4.1.2.2.1. Fototermékek moltörtje	51
4.1.2.2.2. Kvantumhasznosítási tényező	51
4.1.2.3. Az alkalmazott egyenlet robosztusságának vizsgálata	54
4.1.2.4. Két fototermék meghatározása HPLC technikával.....	57
4.2. 1,4-Benzokinonok és kén(IV) reakcióinak vizsgálatai.....	61
4.2.1. Koncentráció-, pH- és hőmérséklet-függő kinetikai mérések.....	63
4.2.2. Termékek azonosítása	67
4.2.3. Kinetikai görbék illesztései MicroMath Scientist szoftverrel.....	71
4.2.4. Kinetikai görbék kiértékelése ZiTa szoftverrel.....	74
4.2.5. Modell reakció matematikai leírása	75
4.2.5.1. Paraméterek skálázása	76
4.2.5.2. Szimulációk összemérhető reaktánskoncentrációk esetén.....	78
4.2.5.3. Kétexponenciális illesztésekkel kapott eredmények	80
4.2.5.4. Abszorbancia: mérés során detektált jel.....	86
4.2.5.5. Sebességi együtthatók értékeinek meghatározása globális illesztéseket megelőzően.....	87
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	91
6. SUMMARY	95
7. IRODALMI HIVATKOZÁSOK	99
8. PUBLIKÁCIÓS LISTA	113
9. FÜGGELÉKEK	120

RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

$^1Q^*$	szingulett állapotú 1,4-benzokinon
$^3Q^*$	triplett állapotú 1,4-benzokinon
a_1	A_1 skálázott koncentrációja
A_1, A_2	kiindulási reagens
a_2	A_2 skálázott koncentrációja
ATP	adenozin-trifoszfát
b	I skálázott koncentrációja
$b_{\max}$	I maximális jel értéke
c	P skálázott koncentrációja
CE	kapilláris elektroforézis
ESI	elektrospray ionizáció
FAD	flavin-adenin-dinukleotid
$FADH_2$	redukált flavin-adenin-dinukleotid
FMN	flavin-mononukleotid
$FMNH_2$	redukált flavin-mononukleotid
FQ	fillokinon
Gla	gamma-karboxil-glutaminsav
HEPES	4-(2-hidroxietyl)-1-piperazin-etánszulfonsav
I	köztitermék
MES	2-(N-morfolino)etánszulfonsav
MRA	mátrixrang-analízis
MS	tömegspektrometria
N_A	Avogadro-állandó
NOM	természetes szerves anyag (natural organic matter)
P	termék
pH_0	kezdeti pH-érték
pH_{set}	beállított pH-érték pH-sztát mérések során
PQ	plasztokinon
$PQ-H_2$	plasztohidrokinon
PSI	egyes fotorendszer
PSII	kettes fotorendszer
PSQ	plasztoszemikininon-anion
Q	1,4-benzokinon
$Q^{\bullet}$	1,4-benzoszemikininon-gyök
$Q^{\bullet-}$	1,4-benzoszemikininon-gyökanion
Q^{2-}	1,4-hidrokinon-dianion
$Q-2,5-Cl_2$	2,5-diklór-1,4-benzokinon
$Q-2,6-Cl_2$	2,6-diklór-1,4-benzokinon
$Q-2,6-Cl_2-H_2$	2,6-diklór-1,4-hidrokinon
$Q-2,6-Cl_2-OH$	2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon

QCl	2-klór-1,4-benzokinon
QH ⁻	1,4-hidrokinon-anion
Q-H ₂	1,4-hidrokinon
QMe	2-metil-1,4-benzokinon
QMe ₂	2,6-dimetil-1,4-benzokinon
QMe ₂ -OH	2-hidroxi-3,5-dimetil-1,4-benzokinon
Q(MeO) ₂	2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon
Q-OH	hidroxi-kinon
Q-OH [•]	hidroxi-kinon-gyök
QR	1,4-benzokinonszármazék
QR-H ₂	1,4-hidrokinonszármazék
QR-O ⁻	deprotonált 1,4-hidroxi-kinonszármazék
QR-OH	hidroxi-kinonszármazék
S _{Abs}	abszorbancia megadásának négyzetösszeg függvénye
S _b	intermedierre vonatkozó legkisebb négyzetösszeg függvény
S _{bmin}	intermedierre vonatkozó legkisebb négyzetösszeg függvény minimuma
S _c	termékre vonatkozó legkisebb négyzetösszeg függvény
S _{cmin}	termékre vonatkozó legkisebb négyzetösszeg függvény minimuma
UQ	ubikinon
α	hidroxi-kinonszármazék moltörtje a fotoreakció termékeiben ([QR-OH]/[QR-OH] + [QR-H ₂])
ΔpH	pH változása
ε_{390nm}	aktinometriás oldat moláris abszorpciós koefficiense 390 nm-en
ε_{ϕ}^{ini}	kinonszármazék moláris abszorpciós koefficiense 365 nm-en
ε_{ϕ}^{fin}	fototermékek moláris abszorpciós koefficienseinek súlyozott átlaga 365 nm-en
κ	skálázott sebességi együttható
κ_{b1}, κ_{b2}	intermedier skálázott koncentráció-idő görbéiből kétexponenciális illesztéssel meghatározott sebességi együtthatók
κ_{c1}, κ_{c2}	termék skálázott koncentráció-idő görbéiből kétexponenciális illesztéssel meghatározott sebességi együtthatók
κ_1^m, κ_2^m	mért és kétexponenciáli függvénnyel illesztett pszeudo- elsőrendű sebességi együtthatók
ξ	reakciókoordináta
σ	a reagensek kezdeti koncentrációaránya

τ	skálázott idő
Φ_A	a lámpa fotonfluxusa aktinometriás mérés során
Φ_p	fényforrásként használt UV-lámpa fotonfluxusa (régén fotonáram) 365 nm-en
$\Phi_{P,365nm}$	aktinometriás oldat kvantumhasznosítási tényezője 365 nm-en
Φ_{QR-OH}	hidroxi-kinonszármazék kvantumhasznosítási tényezője

1. BEVEZETÉS

A mai társadalom problémája, hogy a fosszilis energiahordozók kimerülőben vannak [1–3]. Fontos más, akár megújuló energiaforrásokat alkalmazva biztosítani a folytonosan növekvő emberiség energiaigényét [4]. Jó választás lehet a napenergia, aminek alapja, hogy a Napból érkező elektromágneses sugárzást hasznosítjuk [5,6]. Ez megvalósítható akár mesterséges fotoszintézissel, napelemek, fotogalván és fotokémiai cellák segítségével [7–10]. A szakirodalomban számtalan példát találunk olyan vegyületekre/vegyületcsoportokra, amik akár a jövőbeli napenergia-hasznosítás szempontjából fontosak lehetnek [11,12].

Munkám során célom volt, hogy egy olyan technikát/eljárást fejlesszek ki, ami a fotokémiai reakciók vizsgálatát segíti, lehetővé téve az adott fotokémiai reakció kvantumhasznosítási tényezőjének [13] egyszerű és gyors meghatározását. Ezt olyan technikával szerettem volna megvalósítani, ami nem igényel speciális fotokémiai berendezéseket, ugyanakkor a reakció kvantitatív leírását teszi lehetővé viszonylag kis fényintenzitások mellett. Ezáltal könnyű eldönteni, hogy a vizsgálni kívánt modellvegyület jó választásnak tűnik vagy sem napenergia hasznosítás szempontjából. A módszer kidolgozásához a fotoszintézisben is részt vevő vegyülettel, a kinonnal és származékaival foglalkoztam [13]. A kinonok éppen a fotoszintézisben betöltött szerepük miatt jó modellvegyületeknek tekinthetők. Számos kutató részletesen tanulmányozta a kinonszármazékok fotokémiai sajátságait [14].

Érdekes volt egy másik fontos problémával is szembesülni, miszerint a halobenzokinonok és származékaik rákos betegségek kialakulását elősegíthetik [15,16]. A mai társadalomban a rákos betegségek száma exponenciálisan nő [17], a veszélyforrások megismerése és ezek ártalmatlanítása rendkívüli fontosságú. Emiatt munkám során másik célként jelent meg, hogy a halobenzokinonokat és származékait valamely módon átalakítsam. A

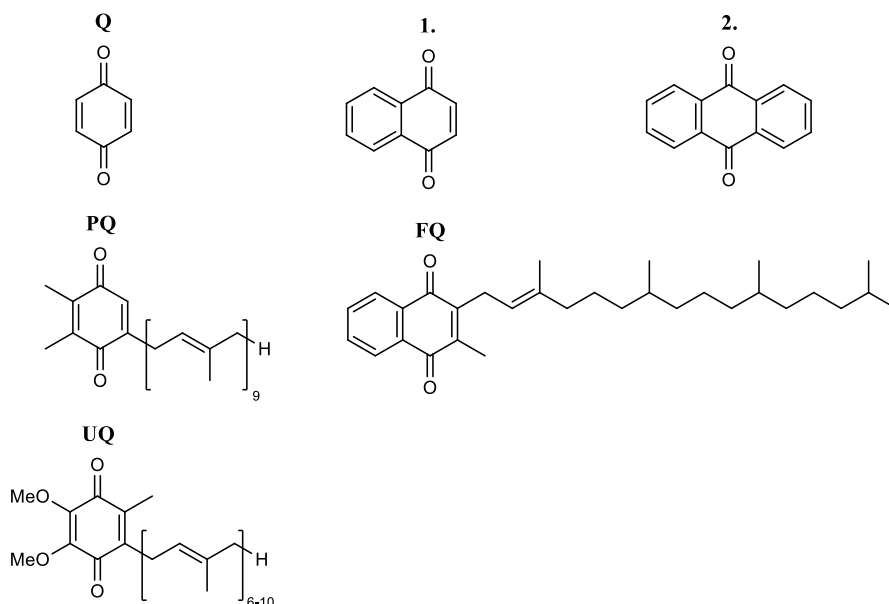
szakirodalomban több közlemény nevezi meg ezen probléma fontosságát, melyekben a halobenzokinonok átalakítása jelenik meg célként [18,19]. A halobenzokinonok átalakítására a keton-biszulfit addíciós reakciót használtam, melynek részletes kinetikai leírása volt a célom.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. 1,4-Benzokinonszármazékok előfordulása élő rendszerekben

Ahogy a bevezetésben már említettem, az 1,4-benzokinont és származékait modellvegyületekként használtam az általam kívánt módszer kidolgozása során. Emiatt fontos volt megismernem az 1,4-benzokinon és származékai fotokémiai sajátosságait, amit a 2.2. fejezetben foglalok össze, ebben a fejezetben pedig a biológiai rendszerekben betöltött szerepüket tárgyalom [20–22].

A kinonok metabolikus folyamatok részvevői [14]. Biológia rendszerekben három fő kinonszármazék található: az 1,4-benzokinonok (**Q**), az 1,4-naftokinonok (**1.**) és a 9,10-antrakinonok (**2.**) (1. ábra) [23–25].



1. ábra: Biológiai rendszerekben előforduló fontosabb kinonszármazékok szerkezetei

Q: 1,4-benzokinon, **1.** 1,4-naftokinon, **2.** 9,10-antrakinon,

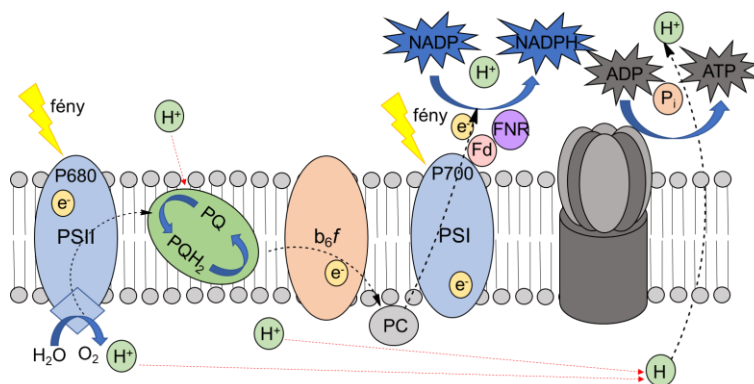
PQ: plasztokinon, **FQ:** fillokinon, **UQ:** ubikinon

Az ubikinon (koenzim Q₁₀) [26] (**UQ**) kofaktor [27] alapvető szerepe a mitokondriális légzési láncban van [28]: hidrogén- és elektronszállító, fehérjekomplexeket köt össze [29–32]. Az emberi szervezetben az ubikinon mellett ilyen funkciók ellátásában még a citokróm c-nek van szerepe [33]. Az ubikinon továbbá a flavin-mononukleotid (FMN) működési mechanizmusában tölt be szerepet [34]. Az FMN elektronátvivő molekula mechanizmusa során első lépésként egy szemikinon, majd egy redukált flavin-mononukleotid (FMNH₂) képződése valósul meg. A citrátkörben is érdemes megemlíteni egy reakciót, ahol szintén egy kinonszármazék játszik jelentős szerepet, ez nem más mint, a fumarát szukcinát-dehidrogenáz által katalizált képződése szukcinátból [33]. A katalizált lépés során FAD-ból (flavin-adenin-dinukleotid) FADH₂ lesz és ez fogja redukálni az ubikinont (**UQ**). Fontos biológiai szerepe ezen kinonszármazéknak azzal magyarázható, hogy két elektron és két proton felvételével az ubikinonból szemikinonon keresztül ubikinol lesz [35]. A koenzim Q₁₀-et daganatellenes kezelés során fellépő mellékhatások enyhítésével kapcsolatban is vizsgálták [36].

A köznapi életben is mindenki számára ismert a fillokinon (**FQ**), azaz a K1-vitamin [37] fontossága, véralvadásban betöltött szerepe [38,39]. Az azonban kevésbé ismert, hogy a K1-vitamin csak közvetett módon felelős a véralvadásért. A májban lejátszódó Gla ciklusban képződő Gla, azaz gamma-karboxil-glutaminsav az, ami a véralvadási faktorokat aktiválja. A K-vitamin ciklusban fontos szerepe egy hidrokinonnak van, így közvetett módon a véralvadásban is szerepet játszik egy kinonszármazék [40].

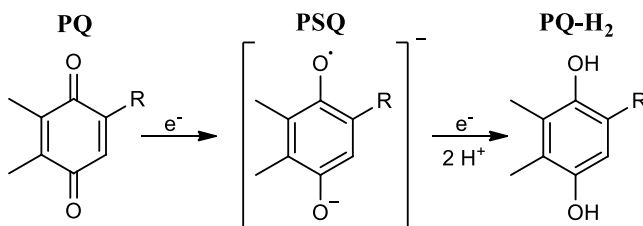
Az emberi szervezeten kívül további kinonszármazékok rendelkeznek nélkülözhetetlen biológiai funkciókkal. A legjelentősebb példa erre a fotoszintézisben megjelenő plasztokinon (**PQ**) és ennek szerepe [41]. A kloroplasztisz maga a fotoszintézis apparátusa, ami gránumból, sztrómából és tilakoid membránból épül fel, amit kettős borítómembrán határol [33]. A

sztróma egy folyékony közeg: itt található a DNS és a riboszóma. A tilakoid membránok a proteinkomplexek szerveződési szintjei, ebben található négy nagy fehérje komplex: a kettes fotorendszer (PSII), az egyes fotorendszer (PSI), a citokróm b_6f és az ATP-t (adenozin-trifoszfátot) szintetizáló protein komplex (2. ábra) [42].



2. ábra: Proteinkomplexek a tilakoidmembránban, a kinonciklus jelentősége [33] hivatkozás alapján

A 2. ábrán jól látható, hogy a PSII gránum komplex és a citokróm b_6f enzimkomplex között található **PQ–PQ-H₂** (plasztokinon–plasztohidrokinon) rendszer [43] az, ami lehetővé teszi két enzimkomplex közötti elektron és H^+ szállítást [44]. A **PQ-H₂** egy apoláris molekula, mérete kicsi, ezért könnyen mozog a membrán apoláris régiójában. A körfolyamatban első lépésként egy szemikinon-anion képződik, majd ebből egy elektron és két proton felvételével kialakul a plasztohidrokinon, a teljes folyamatot a 3. ábra szemlélteti [45].



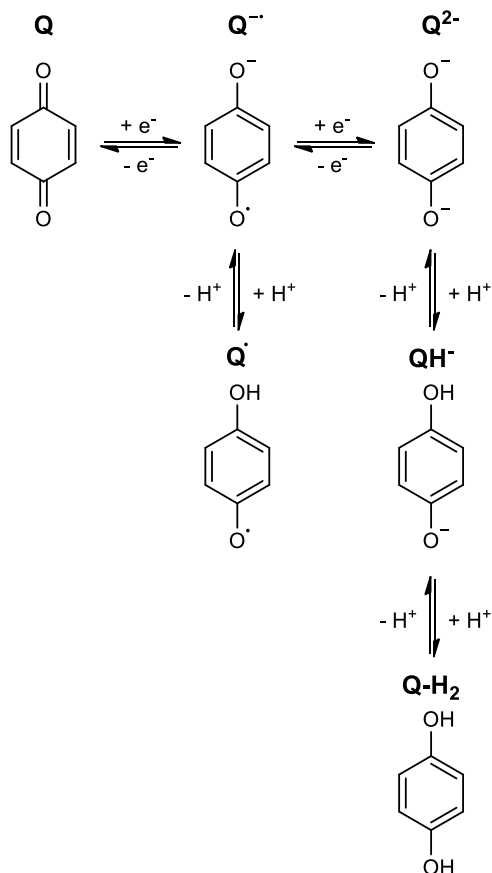
3. ábra: Kinonciklus során történő szerkezeti átalakulások:
 plasztokinonból (**PQ**) plasztoszemikinon-anionon (**PSQ**) keresztül
 plasztohidrokinon (**PQ-H₂**) képződik

A fotoszintézisben – pontosabban a PSI elektron szállításában – egy újabb kinonszármazék nélkülözhetetlen, ez nem más, mint a fillokinon (**FQ**). A **FQ** nem 1,4-benzokinon-, hanem 1,4-naftokinonszármazék.

2.2. 1,4-Benzokinon fotokémiai reakciói vizes közegben

Az 1,4-benzokinonokról ismert, hogy fotokémiai folyamatok részvevői [46], fény hatására abszorpciós spektrumaikban jól detektálható változás történik, 1,4-hidrokinonná (**Q-H₂**) redukálhatók [47–49].

A 4. ábra az 1,4-benzokinon (**Q**) reverzibilis redoxreakcióját, 1,4-hidrokinonná történő átalakulását mutatja [50]. Megfigyelhető, hogy ez két elektron és két proton felvételével valósul meg.



4. ábra: 1,4-Benzokinon 1,4-hidrokinonná történő átalakulásának lépései

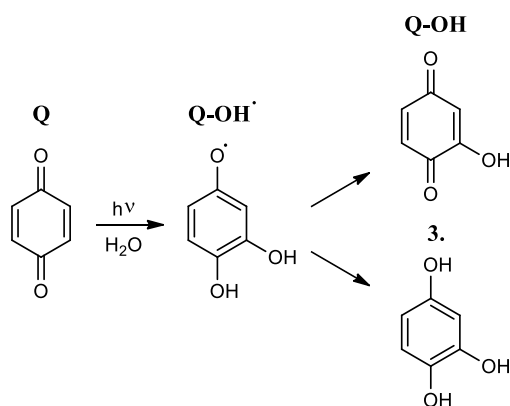
[50], az ábrán látható rövidítések és jelentései:

Q :1,4-benzokinon, **Q⁻•** :1,4-benzoszemikinon-gyökanion,
Q²⁻ :1,4-hidrokinon-dianion, **Q•** :1,4-benzoszemikinon-gyök,
QH⁻:1,4-hidrokinon-anion, **Q-H₂** :1,4-hidrokinon

A legtöbb vizsgálat vizes közegben történt [14,51–57], alkoholos oldatok esetén a keletkező termékek abszorpciós spektruma eltérő volt a vizes közegben kapottakétól [58].

Poupé polarográfiás technikája kisebb pH-értéken nem volt használható, mégis ő azonosított elsőként egy már korábban feltételezett terméket: az 1,4-benzokinon fotokémiai folyamata során képződő hidroxi-kinont (**Q-OH**) [59].

Joschek és munkatársai a fenolok fotooxidációja mellett 1,4-benzokinont (**Q**) (nitrogénatmoszféra alatt) vizsgáltak állandó megvilágítás mellett. Ennek során 1,4-dihidroxi-benzolt, 1,2,4-trihidroxi-benzolt (**3.**), valamint egy hidroxilált származékot azonosítottak, amit szintén hidroxil-kinonnak (**Q-OH**) véltek [60]. Kurien és munkatársai széles pH-tartományban vizsgálták a 1,4-benzokinon fotolízisét, minden pH-értéken főtermékként szintén 1,2,4-trihidroxi-benzol megjelenését publikálták (5. ábra) [61].



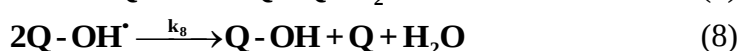
5. ábra: Poupé, Joschek, Kurien és munkatársaik által javasolt termékek szerkezetei 1,4-benzokinon vizes közegű fotokémiai reakciója során, [59–61] hivatkozások alapján

Néhány kutató a fotokémiai reakció kapcsán az ionos mechanizmus lehetőségét vetette fel [62,63]. Bridge és Porter kinetikai sémát állítottak fel a megvilágítás során képződő triplett állapotú 1,4-benzokinon képződésére ($n \rightarrow \pi^*$), ezzel magyaráztak a kinonok fotokémiai reakcióit [64]. A triplett állapotú 1,4-benzokinon felezési ideje vízben kevesebb, mint $0,5 \mu s$ [65,66], az átalakulás kvantumhasznosítási tényezője közelítőleg 1-nek adódott [67,68]. Úgy találták, hogy vizes közegben az 1,4-benzokinon (**Q**) a vízmolekulától protontranszferrel és egy elektron felvételével 1,4-benzoszemikinon-gyököt képez. A köztitermék – hidroxil – kinonnal vagy gyökkel számos reakciólépést

követően 1,2,4-trihidroxi-benzolt (3.) eredményez, ami összhangban volt az addig más kutatók által kapott eredményekkel.

Rüssel, Meisel és munkatársai 1,4-benzoszemikín-gyök ($Q^\bullet$) és 1,4-hidrokinon-dianion (Q^{2-}) képződését írták le kinonok fotoredukciója során [69,70], és gyökös köztitermékek jelenlétét bizonyították. A nanoszekundumos lézer flash fotolízis tanulmányok szintén megerősítették 1,4-benzoszemikín-gyök ($Q^\bullet$) és 1,4-benzoszemikín-gyökianion ($Q^{\bullet-}$) létezését [71–73]. Raman-spektroszkópia segítségével Beck és munkatársai $Q^\bullet$ és $Q^{\bullet-}$ jelenlétét bizonyították [65]. Az 1,4-benzoszemikín-gyök akár százszor gyorsabban képződik, mint ahogyan a dimerizáció megvalósulhat két difenol között [60].

Onoye és munkatársai már nemcsak a fotokémiai reakcióban képződő termékeket azonosították, hanem egy egyszerűsített reakciósémát is közöltek (6. ábra) az 1,4-benzokinon vízben lejátszó fotokémiai reakciója esetén [74].



6. ábra: 1,4-Benzokinonok vizes közegű fotokémiai reakciójának reakciósémája Onoye és munkatársai szerint [74]

Eredményeik szerint első lépésként a 1,4-benzokinon (Q) szingulett állapotú 1,4-benzokinonná (${}^1Q^*$) alakul át, amiből egy triplett állapotú 1,4-benzokinon képződik (${}^3Q^*$). Ez a triplett állapotú 1,4-benzokinon reagál vízzel,

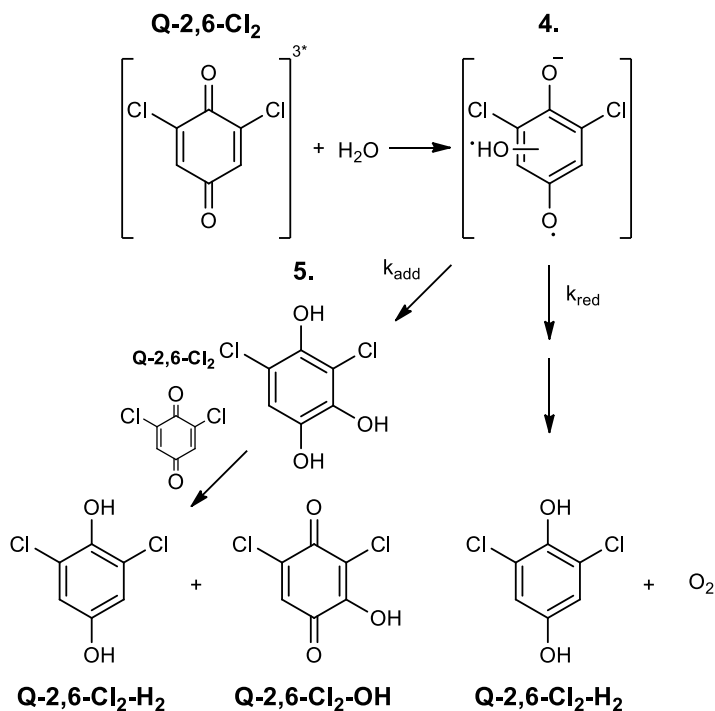
ami $\text{OH}^\bullet$ és 1,4-benzoszemikinin-gyök ($\text{Q}^\bullet$) képződésével jár [74].

Érdekes megemlíteni, hogy Pochon a triplétt állapotú 2-metil-1,4-benzokinon (QMe) és víz reakciója során kinon-víz adduktok képződését feltételezte [67]. Elgondolása szerint a víz a delokalizált elektronfelhővel lép kapcsolatba. Intermediér állapotban a hidroxilgyök specifikus kötésben van a szemikinin-anionnal (π -komplex). Egy σ -komplexet is feltételezett, ahol a hidroxilcsoport addicionálódik a szemikininra, ami metil-benzokinon fotohidrátját eredményezi [67,75].

Onoye által feltételezett reakciósémát tovább gondolva a 3. lépésként keletkezett $\text{OH}^\bullet$ gyök reagál az alapállapotú 1,4-benzokinonnal (Q), így hidroxikinin-gyök ($\text{Q-OH}^\bullet$) képződik. A $\text{Q-OH}^\bullet$ reakcióba lép egy másik 1,4-benzokinonnal (Q) ami 1,4-benzoszemikinin-gyököt ($\text{Q}^\bullet$), illetve hidroxikint eredményez (Q-OH). A képződött 1,4-benzoszemikinin-gyök ($\text{Q}^\bullet$) egyensúlyi lépésként 1,4-benzoszemikinin-gyökianionná ($\text{Q}^{\bullet-}$) és hidrogénionná alakul át. Két mol hidrogénion és két mol 1,4-benzoszemikinin-gyökianion ($\text{Q}^{\bullet-}$) reagál egymással mely 1,4-benzokint (Q) és 1,4-hidrokinont (Q-H_2) eredményez. Utolsó lépésként két mol hidroxikinin-gyök ($\text{Q-OH}^\bullet$) hidroxikinná (Q-OH), 1,4-benzokinná (Q) és vízzé alakul át. Az egyszerűsített reakcióséma alapján is belátható, hogy az 1,4-benzokinonok vizes közegben lejátszó fotokémiai reakciója ennél jóval több folyamatot tartalmazhat, egy összetett mechanizmus képzelhető el, mely során számos gyök is keletkezik.

A kutatók nem csak a szubsztituátlan származékok fotoreakciói iránt érdeklődtek. Lente és Espenson 2,6-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,6-Cl_2) fotoreakcióját vizsgálták, ahol is 2,6-diklór-1,4-hidrokinon ($\text{Q-2,6-Cl}_2\text{-H}_2$) és 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon ($\text{Q-2,6-Cl}_2\text{-OH}$) képződését detektálták. A reakcióban képződő oxigén koncentrációjának változását oxigénmérő elektróddal követték [68]. A közölt reakcióséma a 7. ábrán látható, az eddigi

elképzelésektől eltérően az oxigén megjelenését is leírták, amit a fentebb leírt módon igazoltak.



7. ábra: 2,6-diklór-1,4-benzokinin fotokémiai reakciói vizes közegben
 Lente és Espenson nyomán [68], az ábrán látható rövidítések és jelentéseik:

- Q-2,6-Cl₂**: 2,6-diklór-1,4-benzokinin,
4.: 2,6-diklór-1,4-benzokinin – víz addukt,
5.: 3,5-diklór-1,2,4-trihidroxibenzol,
Q-2,6-Cl₂-H₂: 2,6-diklór-1,4-hidrokinon,
Q-2,6-Cl₂-OH: 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinin

Számos tanulmány született más kinonszámazékok (pl.: 2,6-dimetil-, 2,6-di-terc-butil-, 2,6-difenol-1,4-benzokinin) és hidrokinonok vizes, alkoholos vagy akár más közegű vizsgálatai során is [69,76–79], ahol hasonló szerkezetű termékeket azonosítottak.

2.3. Fotokémiai folyamatok vizsgálatainak módszerei

Munkám során célom volt egy gyors és jól használható módszer kidolgozása fotokémiai reakciók követésére. Emiatt szükséges volt, hogy a szakirodalomban már leírt különböző vizsgálati módszereket megismerjem. Manapság a fotokémiában is fontos, hogy a vizsgált folyamat teljes kvantitatív leírását elvégezzék [80–86], ezért előttem is célként ez jelent meg.

A kvantumhasznosítási tényező a fotokémiai reakciók legfontosabb jellemzője [87]. Célul tűztem ki, hogy a technika kidolgozása során ez is egyértelműen meghatározható legyen. A kvantumhasznosítási tényező hányadosként megadható a folyamatban elfogyó kiindulási molekulák számát osztva az elnyelt fotonok számával. (Ha értéke nagyobb, mint egy, az arra utal, hogy másodlagos reakció is fogyasztja a kiindulási anyagot.) Ennek meghatározásához meg kell mérni a termék vagy az átalakult kiindulási anyag és az elnyelt fény mennyiségét [88]. A termék(ek), illetve a kiindulási anyagok koncentrációjának megismerése fizikai és kémiai módszerek segítségével lehetséges, míg a fényforrás által kibocsátott fény mennyiségét aktinometriás oldatok [89] (pl.: trioxaláto-ferrát(III) kénsavas oldata, ferrioxaláto o-nitrobenzaldehyd, fenantrolin – vas(II) rendszer) mérésével határozhatjuk meg [90–93]. Az elnyelési színeképek felvételéhez spektrofotométereket alkalmazhatunk, ezek használata a legelterjedtebb erre a célra. A spektrofotométer fényforrásként és detektorként egyaránt használható fotokémiai reakciók követése során. Lente és Espenson munkájának célja – a 2,6-diklór-1,4-benzokinin fotokémiai folyamatainak vizsgálata mellett – ennek alátámasztása is volt [68]. Lumineszcenciát mutató anyagok gerjesztési színeképeit szintén speciális spektrofotométerekkel detektálhatjuk. Villanófény-fotolízis akár lézer fényforrással (nanoszekundumos időfelbontással) szintén alkalmas lehet fotoreakciók követésére [94].

Fontos szem előtt tartani, hogy a pH-értéke nagy mértékben befolyásolja a fotokémiai reakció kinetikáját. A pH ugrásszerű változásának kizárására két lehetőség ismeretes: pufferek használata vagy pH-sztát technika alkalmazása. Fotokémiai reakciók vizsgálata során azonban a pufferek használata több problémát is felvet. A pufferek belső szűrőként jelennek meg, így csökkenthetik a fotoreakciók sebességeit, emellett a puffer által abszorbeált fény nem konstans. Ha az abszorbeáló komponens (reagens) mennyisége változik, akkor a másik komponens (puffer) által elnyelt fény mennyisége a következő egyenlet szerint adható meg [95]:

$$N_{\text{buff}} = \Phi_p (1 - 10^{-A}) \frac{c_{\text{buff}} \varepsilon_{\text{buff}}}{\sum c_i \varepsilon_i} \quad (9)$$

ahol N_{buff} : az egységnyi idő alatt puffer által abszorbeált fotonok száma, Φ_p : a monokromatikus fényforrás foton fluxusa (régén fotonáram, IUPAC [96]), A : megvilágítás hullámhosszán az oldat abszorbanciája, c_i : az i -dik abszorbeáló anyagfajta koncentrációja, ε_i : az i -dik abszorbeáló anyag moláris abszorpciós koefficiense.

A másik lehetőség a pH ugrásszerű változásának kizárására a pH változással járó fotokémiai folyamatok esetén – ahogyan már fentebb említettem – a pH-sztát technika alkalmazása [97]. Ebben az esetben a mintához híg lúgos (vagy savas) oldatok hozzáadása történik a reakcióban felszabaduló H^+ -nal (vagy OH^- -nal) sztöchiometrikus mennyiségben, azaz a titrálás sebessége arányos a reakció sebességével [98]. Ezt a technikát fotokémiai reakciók követésére és így kvantumhasznosítási tényezők meghatározására korábban még nem használták. Emiatt ennek a módszernek a részletes kidolgozását, optimalizálását tűztem ki egyik célomul. Az általam választott modellvegyület (**Q**) és ennek fotoreakciója alkalmasnak bizonyult ezen

technika optimalizálására, mivel a **Q** fotoreakciója során képződő hidroxikinon gyenge sav [99]. Az irodalomban természetesen számos más módon állítottak már elő hidroxikinonszármazékokat [100–104].

2.4. Halobenzokinonok környezeti hatásai, átalakításainak lehetőségei, keton-biszulfit addíciós reakció

A bevezetésben említettem, hogy fontos volt egy másik problémával is szembesülni, miszerint a halobenzokinonok káros hatásokkal rendelkeznek [105–107]. Céлом volt tehát ezen származékok átalakítása, ezért az ehhez kapcsolódó szakirodalmat is áttekintettem.

Az úszómedencékben alkalmazott fertőtlenítési módszerek közé tartozik a klórozás, a brómozás, az ozonizálás és az UV-fénnyel való besugárzás, valamint ezek kombinációja [19,108,109]. A leggyakrabban használt technika a klórozás, mivel költséghatékony és egyszerű [109].

A halobenzokinonok az ilyen fertőtlenítés melléktermékeinek újabb fajtái [110,111]. Habár csak kis koncentrációban (ng/L) vannak jelen az ivóvízben/uszoda vizében [18,111–113], karcinogén hatásuk mégis bizonyított [16,50,114]. A halobenzokinon-származékok esetén 49 µg testsúly kilogrammonként a napi megengedett legnagyobb mennyiség [115]. Epidemiológiai vizsgálatok kimutatták, hogy a víztisztítás során képződő melléktermékek – mint a halobenzokinonok – húgyúti rákos megbetegedések kialakulását segíthetik elő [16]. A halobenzokinonok citotoxikusak, azaz a sejtekre mérgező hatásúak [116].

Wang és munkatársai több halobenzokinon képződését vizsgálták az uszodák vizeiben. Tíz különböző uszodában vettek mintákat és megállapították, hogy minden mintában jól detektálható koncentrációban volt jelen a 2,6-diklór-1,4-benzokinon (**Q-2,6-Cl₂**), mely koncentráció százszorosa volt (19–299

ng/L) az ivóvízben mértnek. Más halobenzokinonok esetén is hasonló eredményre jutottak, azaz a halobenzokinon az uszoda vizeiben nagyobb koncentrációban volt jelen, mint az ivóvízben. Ezt azzal magyarázták, hogy a különböző kozmetikumok (naptej, testápoló) prekursorai lehetnek képződésüknek [117]. Biomolekulákhoz való kapcsolódásuk megértésére – ami valószínűleg toxikus hatásukért felelős – ESI-MS vizsgálatokat végeztek el [118].

A halobenzokinonok átalakítását Qian és munkatársai UV-fénnyel való megvilágítással kísérelték meg, a besugárzás 254 nm történt (1000 mJ cm^{-2}). Az átalakított mintákat TOF-MS technikával elemezték [18]. Az általuk felírt dehalogénezési reakció lényege, hogy a hidroxikinsonszármazékokat besugározták és így a kinongyűrűről a halogenid disszociált. Az ivóvíztisztítás során képződő melléktermékek eltávolításainak lépéseit Wang, illetve Diemert és munkatársai tanulmányozták [119,120].

Néhány kutató, már nem a klórozási lépések során képződő halobenzokinonok eltávolítását tűzte ki célul, hanem a vizekben jelenlévő természetes szerves anyagokét (**NOM**). Úgy vélték, hogy a NOM meghatározása elősegítené a víztisztítás lépéseinek optimalizálását és így akár a toxikus halobenzokinonok képződését is minimalizálni lehetne [121].

Munkám során célul tűztem ki, hogy a halobenzokinon-származékok átalakítását kén(IV) vizes oldatával végezzem el. Emiatt a kén(IV) vizes oldatával kapcsolatos közleményeket is áttekintettem. Ismert, hogy a pH-értékének függvényében, a kén(IV) (vizes oldatokban) más-más formában van jelen. $\text{pH} < 1,5$ esetén H_2SO_3 formában, $1,5 < \text{pH} < 6,5$ esetén HSO_3^- formában, míg $6,5 < \text{pH}$ esetén SO_3^{2-} formában van jelen. A kén(IV) jelölést az értekezésben ezen formák összességére használom.

A hidrogénszulfid-ionnak két izomere van, mivel a proton a kénhez vagy az oxigénhez is kötődhet [122–124]. Nagy kén(IV) koncentráció esetén

dimerizációval piroszulfition ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) keletkezik (S-S kötés), ami a hidrogénszulfittal egyensúlyban van [125–127].

Kutatók vizsgálták szulfition oxidációját katalizátor jelenléte mellett (O_2 [128–131], O_3 [132,133], H_2O_2 [134,135]) és katalizátor nélkül is [136]. Az oxidációs reakció vizsgálata során oxigénfüggést írtak le $\text{pH} > 8$ esetén [128]. Villanófény-fotolízissel szulfitiont tartalmazó oldatot megvilágítva szulfitiongyök jelenlétét igazolták [137]. Szulfitiongyök oxigénnel egy gyors reakcióban peroxomonoszulfát-iongyököt (SO_5^-) eredményez, ami hidrogénszulfittal két módon is reagálhat: szulfation-gyököt vagy szulfitiongyököt képezve [138]. Más kutatók peroxodiszulfát-ion képződését közölték peroxomonoszulfát-ion és hidrogénszulfid-ion reakciójában [131].

A kén(IV) vizes oldatainak autooxidációja katalizátor jelenléte nélkül nehezen értelmezhető, mivel az iniciáló lépés nem pontosan definiált. Akár nyomnyi szennyezés (ami katalizátorként megjelenik) esetén az autooxidáció sebessége nő [139], míg savas közegben magas hőmérsékleten katalizátor nélkül nincs reakció [140].

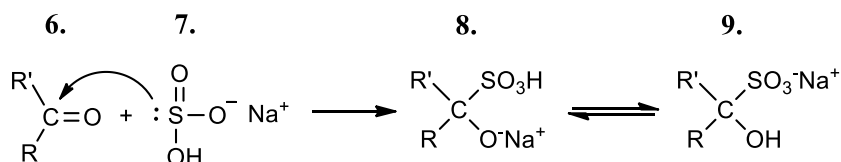
Homogén katalízis során gyökös és nem gyökös mechanizmusok ismertek, ezek leírása bonyolult, mivel számos elemi lépésből épülnek fel, valamint több, rövid élettartamú intermedier képződésével járnak. Az ezüst(I) és peroxidiszulfát ionok által katalizált kén(IV) autooxidációját Dóka és munkatársai vizsgálták savas közegben, ennek leírták kinetikáját [141], emellett a kén(IV) autooxidációját vas(II), vas(III) és jodid ion jelenlétében is vizsgálták [142–144]. Ezen tanulmányok célja a savas eső fő kialakulási útvonalaának megismerése volt.

Érdemes megemlíteni azokat a munkákat is, amik kén(IV) fotokémiai oxidációjával foglalkoznak [145,146]. Ez a folyamat egy láncreakció, amit az alkoholok inhibíálnak. A pH-függő vizsgálatok azt mutatták, hogy ha a pH-értéke nőtt, akkor az oxidáció sebessége csökkent.

Szulfitiongyök és hidrogénszulfít-ion fotokémiai reakciójában szulfitiongyök, illetve hidratált elektron képződése mellett főtermékként szulfátion és ditionátion ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) keletkezik. Idővel azonban a ditionátion koncentrációja csökken, mivel ez a hidratált elektronokkal és hidrogénatomokkal reagál. A szulfít fotooxidációja gyorsabb, mivel szélesebb hullámhossztartományban van elnyelése, mint a hidrogénszulfitnak.

Kutatók feltételezték, hogy hidrokinonnal a peroxiszulfát gyök ($\text{SO}_5^{\cdot-}$) és a szulfítgyök ($\text{SO}_3^{\cdot-}$) reagál [147].

Az 1,4-benzokinonokat formálisan ketonoknak is tekinthetjük, emiatt ketonként reagálhatnak keton-biszulfít addíciós reakcióban [148–151], amit vizes közegben részletesen vizsgáltak [152] (8. ábra).



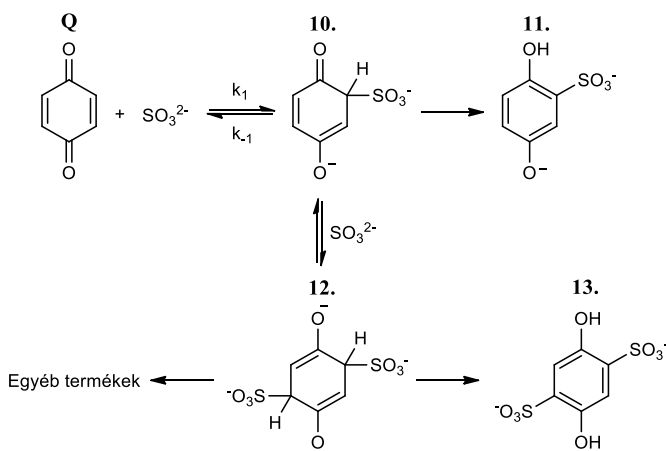
8. ábra: Keton-biszulfít addíciós reakció mechanizmusa Rao elképzelése szerint [152], 9:aldehyd/keton-biszulfít

Packer és Vaughan a keton-biszulfít addíciós reakció esetén olyan mechanizmust javasoltak, ahol a karbonilszén elektrofilicitása megnő és maga a HSO_3^- biztosítja a hidrogéniont, ami a ketonhoz addicionálódva konjugált savat képez. Azt feltételezték, hogy nagy pH-érték esetén a reakció sebessége kicsi. Morton és munkatársai ezzel szemben azt találták, hogy a pH-értékének növelésével a reakció sebessége is nő, amit kinetikai vizsgálatokkal is alátámasztottak [153]. Rao által felírt modell lépéseit a 8. ábra mutatja [154], ahol megfigyelhető, hogy első lépésként a kén a parciálisan pozitív töltésű szénre támad és kialakul egy köztiterméken keresztül egy egyensúlyi folyamatban a keton-biszulfít addukt.

Belátható, hogy a kinonok redukciója során hidrokinon képződik, ezért érdekes volt az irodalomban a kinon/hidrokinon rendoxirendszer tulajdonságait is megismernem [155–159]. A ciklikus voltammetria alkalmas ezen rendszer vizsgálatára [160], az 1,4-benzokinonból 2 elektron és 2 proton felvételével hidrokinon keletkezik (4. ábra) [161,162].

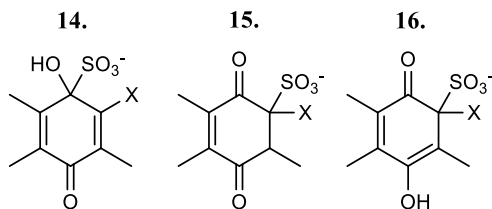
Vizsgálták a szulfit és kinonok reakcióit [163–166], azonban a képződő köztitermék/termék pontos szerkezetét nem azonosították, csak feltételezések születtek ezzel kapcsolatban. Semleges vizes oldatokban redukzív 1,4-addíciót, míg savas közegben redoxireakciót véltek, mely során hidrokinon és szulfátion képződik. LuValle 1,4-benzokinonok és szulfit reakcióit tanulmányozta széles pH-tartományban [163]. Megállapította, hogy ha a pH-értéke 4 alatt van, akkor a reakcióban hidrokinon-monoszulfonát és szulfátion keletkezik, azonban, ha a pH 4-7,5 tartományba esett, akkor egyértelműen hidrokinon-monoszulfonát képződése valósult meg, azaz itt az addíciós reakció volt a meghatározó. Lúgos közegben ($\text{pH} > 7,5$) LuValle egy zöldeskék köztitermék képződését feltételezte. Megállapította, hogy a pH-értékének növelésével ez a köztitermék stabilabbá válik, a köztiterméket 1,4-benzoszemikinon-gyöknek vélte. Kloroformos és hexános oldatokban is dolgozott és leírta a reakcióban képződő termékek színeit.

Youngblood szintén hidrokinon-monoszulfonát terméket feltételezett 1,4-benzokinon és szulfit reakciójában, azonban ő egészen más reakciólépéseket publikált. A 9. ábrán megfigyelhető, hogy elképzelése szerint a szulfocsoport addíciója nem az oxocsoportot tartalmazó szénre történik, hanem a kinongyűrű 2-es és 5-ös szénatomjára [164].



9. ábra: **Q** és szulfít reakciójában képződő adduktok szerkezetei Youngblood elképzelése szerint [164]

Bishop és munkatársai 2-halogén-3,5,6-trimetil-1,4-benzokinon szulfitionnal való reakcióját vizsgálták [165]. Az általuk leírt folyamat lényege, hogy a halogenid (jodid, bromid, klorid) a gyűrűről disszociál, mivel a szulfít, mint nukleofil betámad és így egy átrendeződés történik. Méréseiket kiterjesztették 2,3,5-trimetil-1,4-benzokinonra és durokinonra (2,3,5,6-tetrametil-1,4-benzokinon) is, céljuk a dehalogénezési reakciók kinetikájának megismerése volt. A kinon-biszulfít addukt képződését gyors egyensúlyi folyamatnak feltételezték. A képződő adduktok általuk vélt szerkezeteit a 10. ábra mutatja [165].



10. ábra: 2-Halogén-3,5,6-trimetil-1,4-benzokinon és szulfít reakciójában képződő – Bishop és munkatársai által feltételezett – adduktok szerkezetei ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [165]

2.5. Különböző kinetikai sémákból következő kinetikai görbék kísérleti megkülönböztethetlensége

Ahogy már fentebb említettem, a reakciók teljes kvantitatív leírása ma már fontos célként jelenik meg a kémia területén. A kísérleti megfigyelések során mért adatok pontos értelmezése, vagy akár egy modell megalkotása a kémiai kinetika központi kérdése [95,167–174].

Kezdetben egy reakció vizsgálata során a köztitermékek száma ismeretlen, általában a mért adatokból, valamint a reakció lépéseinek sebességi paramétereiből tudunk ezekre következtetni. A kinetikai eljárások általános stratégiája, hogy pszeudo-elsőrendű körülményeket alkalmazunk, azaz az egyik reagens nagy feleslege mellett mérünk (ennek koncentrációja állandónak tekinthető a mérés során). Koncentrációfüggő vizsgálatok során a feleslegben lévő reagens koncentrációjának szisztematikus változtatásával azonosítjuk a reakció lépéseit, és megadjuk a sebességi együtthatók értékeit. Amikor pszeudo-elsőrendű folyamat során közt termék képződése nem történik, akkor exponenciális függvénnyel írhatjuk le a mérések során kapott koncentráció-idő görbéket. Kinetikai görbék esetén az exponenciális függvénnyel való illesztés általánosan használható [95,169,170]. Abban az esetben, ha detektálható mennyiségben képződik intermedier a vizsgált reakcióban, kétexponenciális függvényt használhatunk. Ezekkel a függvényekkel kétlépéses folyamatok során kapott kinetikai görbék is jól leírhatóak. Természetesen a legtöbb kinetikai programban az egy, illetve kétexponenciális függvénnyel való illesztés lehetősége alapvető funkció.

Ismert, hogy összetett, több lépéses folyamatok leírására akár egyszerű függvények is jól használhatóak. Itt a köztitermékek koncentrációja olyan kicsi lehet, hogy pszeudo-elsőrendű körülményeknek megfelelő koncentráció viszonyokról beszélhetünk. Ez akkor is igaz, ha különböző reakciók időskálája

jelentősen eltér egymástól [95,169,170,175–178]. Balogh és munkatársai kétlépéses irreverzibilis folyamat leírása során azt tapasztalták, hogy az illesztések megkülönböztethetetlenek a reverzibilis elsőrendű reakció során várt összefüggésektől [175]. Ez szintén bizonyítja a fent leírt jelenséget, miszerint akár bonyolult kinetikai összefüggések leírására egyszerű függvényekkel is megadható.

3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

3.1. Felhasznált vegyszerek

Munkám során analitikai tisztaságú vegyszerekkel dolgoztam. Kísérleteimben szilárd 1,4-benzokinont és származékait (1,4-benzokinon (**Q**), 2-klór-1,4-benzokinon (**QCl**), 2,5-diklór-1,4-benzokinon (**Q-2,5-Cl₂**), 2,6-diklór-1,4-benzokinon (**Q-2,6-Cl₂**), 2-metil-1,4-benzokinon (**QMe**), 2,6-dimetil-1,4-benzokinon (**QMe₂**), 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon (**Q(MeO)₂**) (Alfa Aesar Co., Inc.) használtam. A kísérletekhez használt kinonszármazékok szerkezeti képleteit a függelék 1. ábrája mutatja (**F1.**). Az 1,4-benzokinon törzsoldatok koncentrációja a legtöbb kísérlet során $1,00 \cdot 10^{-3}$ M volt, a vízben való oldhatóságuk miatt ennél nagyobb koncentrációjú oldatokat nem készítettem. A kinonoldatok elkészítése speciális odafigyelést igényelt, mivel – ahogyan már az irodalmi részben említettem – ezen kinonszármazékok vizes oldatai igen fényérzékenyek, ezt figyelembe kellett vennem már a törzsoldatok készítése során is. A szilárd kinonokat sötét laboratóriumban barna színű mérőlombikokban háromszorosan ioncserélt vízben oldottam fel (Elix-3, Millipore, Darmstadt, Németország). Az oldatok mérőlombikjait minden esetben alufóliával védtem a laboratóriumba esetlegesen beszűrődő külső fényforrások zavaró hatása miatt. A pontos koncentrációjú kinonoldatokat tömegbeméréssel készítettem. A szilárd minták beméréséhez Mettler-Toledo Jewelry Balances semi-micro analitikai mérleget használtam. A szilárd anyagok oldódását szobahőmérsékleten ultrahangos fürdő (EMMY-40-HC-EMAG) használatával segítetttem elő.

Az 1,4-benzokinonok fotokémiai reakcióinak követése során használt kálium-hidroxid oldat készítése során háromszoros mennyiségű szilárd anyagot mértem ki (Spektrum 3D), hogy a pasztillák felületén megkötött szén-dioxidot

eltávolítsam. A már előzetesen kiforralt és argonozott háromszorosan ioncserélt vízzel lemostam a pasztillák felületét és a lemosott pasztillák 1/3-át feloldva (az argonozott millipore vízben) megkaptam az általam használt hidroxid oldatot. A háromszor ioncserélt vizet az oldott szén-dioxid eltávolítása miatt forraltam, majd argon alatt hűtöttem le.

A kálium-hidroxid oldat pontos koncentrációját az oldat elkészítését követő napon határoztam meg, ehhez pontos koncentrációjú kálium-hidrogén-ftalát oldatot használtam.

Potenciometriás titráláshoz, puffer készítéshez vagy egyszerű pH-méréshez Mettler-Toledo T50 M titrátort használtam. Minden mérés előtt egyponthoz kalibrációt végeztem, ehhez szintén kálium-hidrogén-ftalát oldatot használtam, mivel ismert, hogy a 0,0500 M koncentrációjú kálium-hidrogén-ftalát vizes oldatának pontos pH-értéke $4,005 \pm 0,003$ 25,0 °C-on. Az egyponthoz kalibrációt követően minden mérés előtt Irving-faktort határoztam meg, amivel később korrigáltam a mért pH-értékeket.

A hidroxid oldat koncentrációját a titrálást követően Gran-függvények [179,180] segítségével ABU9x_v0.3 programmal határoztam meg.

Pontos koncentrációjú sósavoldatokat 37%-os analitikai tisztaságú savoldatból hígítással készítettem (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA). Kénsavoldatok esetén is így jártam el, ezekben az esetekben a 95%-os analitikai tisztaságú savoldatot (Sigma Aldrich) hígítottam. A hígítást követően potenciometriás titrálással (Mettler-Toledo T50 M titrátor) és Gran-függvények (ABU9x_v0.3 szoftver) segítségével adtam meg a hígított savoldatok pontos koncentrációit.

A pH-sztát mérések során használt Spectroline FC-100/F UV-A lámpa fotonfluxusának meghatározásához 30 mg kálium-trioxaláto-ferrát(III) trihidrát ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$) 0,050 M H_2SO_4 -as vizes oldatát alkalmaztam.

Az NMR mérésekhez, valamint a 2,5-diklór-1,4-benzokinon fotoreakciójának vizsgálatához 99,99 % D₂O-t használtam (VWR International, PA, USA).

A keton-biszulfit addíciós reakció vizsgálatai során puffertelt vizes közegben mértem. Az acetát puffert szilárd nátrium-acetát, nátrium-klorid és pontos koncentrációjú sósav oldatból készítettem (mind Sigma termék). A puffer elkészítéséhez szintén Mettler-Toledo T50 M titrátort használtam, itt is első lépésként kalibráltam, Irving-faktort határoztam meg. Az Irving-faktor meghatározását pontos koncentráció sósavoldattal végeztem el. A kinonszármazékok és kén(IV) reakcióinak mérése során az ionerősség állandó volt ($I = 1,0 \text{ M}$), ennek beállításához szilárd nátrium-kloridot használtam. Acetát-puffer készítése során nem a titrátor saját keverőjét, hanem egy VELP Scientifica MST mágneses keverőt használtam, a mérés során a mintához egy teflon bevonatú keverőmagot tettem.

A kloridion koncentrációjának változását egy Thermo Scientific ORION 9617BNWP kloridion-szelektív kombinált elektróddal Radiometer ABU91 Autoburette potenciométerhez kapcsolva mértem.

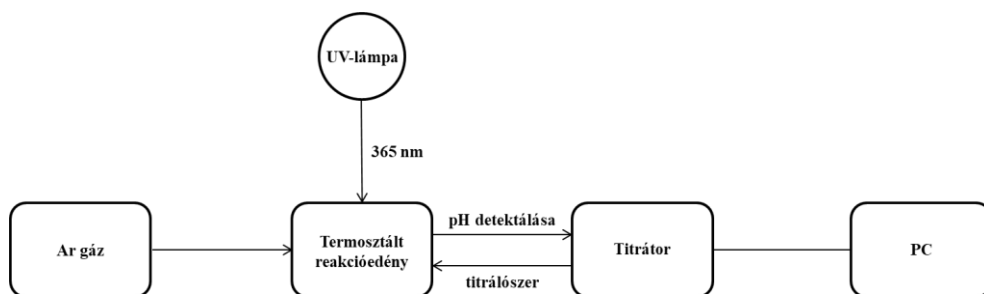
Az inert atmoszféra biztosításához nitrogén és argon gázt használtam (Linde Inc.).

3.2. Felhasznált módszerek, szoftverek

3.2.1. pH-sztát technika

Az 1,4-benzokinonok és származékai fotokémiai folyamatainak vizsgálatára egy speciális pH-sztát technikát alkalmaztam. A pH-sztát kinetikai méréseket különböző pH-értékeken (pH_{set}) végeztem el. A **Q** fotoreakciójában képződő hidroxi-kinon (**Q-OH**) gyenge sav, azaz, ha a mérés

során állandó értéken tartjuk a pH-értékét (pH_{set}), akkor a **Q-OH** képződése a hozzáadott lúg térfogatával időben jól követhető. A 11. ábrán megfigyelhető a rendszer felépítésének vázlatos rajza (F2.).



11. ábra: pH-sztát mérőrendszer felépítésének vázlatos rajza [181]

A hidrogénion koncentrációjának változását egy Metrohm hidrogénion szelektív üvegelektróddal mértem, amit ABU93 Triburette titrátorhoz kapcsoltam. A kezdeti pH-értékeket KOH vagy H_2SO_4 oldatok segítségével állítottam be, ezek koncentrációja pontosan ismert volt. A mérést a titrátor beépített programjával vezéreltem, időben követtem a minta pH-értékeit, valamint a pH-érték állandón tartásához szükséges KOH oldat térfogatát. Fényforrásként Spectroline FC-100/F UV-A lámpát használtam, ez 365 nm hullámhosszon emittált. A lámpa fotonfluxusát aktinometriás mérésekkel határoztam meg. A pH-sztát mérés során az állandó hőmérsékletet ($25,0 \pm 0,1$ °C) Lauda K4R termosztáttal biztosítottam. A mintákat kevertettem, amihez VWR Lab Disc mágneses keverőt és teflon bevonatú keverőmagot használtam. Argon gázzal (99,996%, Linde) buborékolttam át a mintákat, hogy a levegőben lévő szén-dioxid beoldódását elkerüljem a mérések során.

3.2.2. UV-Vis spektrofotometria

Reakcióelegyek spektrumainak felvételéhez, spektrofotometriás titráláshoz, előkísérletekhez és a kinetikai mérések egy részéhez Shimadzu UV-1601 kétsugaras UV/Vis spektrofotométert használtam. A legtöbb mérés során a kvarcküvetta optikai úthossza 1,000 cm volt, a hőmérséklet: $25,0 \pm 0,1$ °C. A reakcióelegyek termosztálására Shimadzu TCC-controller Peltier termosztátot használtam. A mérések vezérlését UVProbe 2.21 program segítségével oldottam meg.

További kinetikai mérésekhez AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros UV/Vis-spektrofotométert használtam. A legtöbb kísérletet ebben az esetben is $25,0 \pm 0,1$ °C hőmérsékleten végeztem el (JUMO dTRON 308 termosztát). A mérések közben a mintákat mágneses keverővel kevertettem (JUMO dTRON 308 mágneses keverő). A használt kvarc küvetta optikai úthossza szintén 1,000 cm volt.

Gyors kinetikai mérésekhez Applied Photophysics DX-17 MV Sequential Stopped-flow megállított áramlásos mérőműszert használtam. A termosztálást Julabo F12-ED termosztát segítségével oldottam meg, valamennyi kinetikai mérésemet $25,0 \pm 0,1$ °C-on végeztem el. A mérések során 99,99%-os nitrogén gázt alkalmaztam (Linde). A gyorskinetikai méréseknél a Pro-Data SX v2.5.0 programot használtam. Az Applied Photophysics DX-17 MV Sequential stopped-flow holt ideje $1,51 \pm 0,03$ ms volt, amit 2,6-diklórfenol-indofenol és aszkorbinsav reakciójában, aszkorbinsav felesleg mellett határoztak meg [182].

3.2.3. HPLC technika

A HPLC analízishez egy HP1090 folyadékkromatográfiás mérőműszert használtam, autosamplerrel és diódasoros detektorral. A mérések Hypersil ODS

(100 × 4,6 mm, 3 μm) fordított fázisú kolonnán történtek. A komponensek izokratikus elválasztásához MeCN és 0,1 v/v% trifluor-ecetsav 18:82 elegyét alkalmaztam, a detektálás 200 és 280 nm-en történt. Az áramlási sebesség: 1 mL min⁻¹, az injektált térfogat: 20 μL volt. A mért kromatogramok kiértékelése a ChemStation program segítségével történt (Agilent, Santa Clara, CA).

3.2.4. NMR technika

Kísérletek történtek ¹H-NMR spektrumok felvételére is BRUKER DRX 400 MHz készüléssel, 25 °C-on. A vízelnyomásos mérések esetén 500 μl könnyű vizes mintához 50 μl 99,99 % D₂O-t adtam. Néhány mérésben az NMR mintatartó csövében egy inert csövet töltöttem meg D₂O-val. A pH-értéke állandó volt, ezt acetát-pufferrel biztosítottam. Az eredmények kiértékelése MestReNova NMR szoftver segítségével történt.

3.2.5. MS technika

Az MS mérések célja az volt, hogy az 1,4-benzokinon-kén(IV) reakciókban képződő végtermékek szerkezetét igazoljam. Méréseimet egy maXis II MS rendszerrel végeztem (Bruker), melyet negatív módban használtam. A tömegspektrumokat az otofControl 4.1 verziójával (build: 3.5) rögzítettem (Bruker), míg kiértékelésükhöz a Compass DataAnalysis 4.4 verziót (build: 200.55.2969) alkalmaztam (Bruker). Háttérként minden mérés során egy olyan oldattal korrigáltam, ami kén(IV)-en kívül minden más komponenst tartalmazott.

Kapilláris elektroforézissel kapcsolt tömegspektrometriás (CE-MS) mérések során az MS készüléket egy Agilent 7100 típusú CE készülékhez volt kapcsolva egy CE-ESI sprayer (G1607B, Agilent) interfészen keresztül. A

kapcsoláshoz szükséges segédfolyadékáramot egy Agilent 1260 Infinity II izokratikus pumpa biztosította. A műszert az OpenLAB CDS Chemstation szoftver vezérelte. Az elválasztás során alkalmazott paraméterek: kapilláris: 90 cm $\times$ 50 μ m, kvarc, háttérelktrolit: 500 mM 1-metilpiperidin, segédfolyadékáram: 5 mM NH₄OAc és izopropanol:víz = 1:1, sebesség: 10 μ L/min, feszültség: 30 kV, injektálás: 750 mbar s volt.

3.2.6. Kinetikai illesztőszoftverek: MicroMath Scientist, ZiTa

Mátrixrang-analízishez, a pK_s értékek meghatározásához, a fotokémiai reakciók során kapott kinetikai görbék, továbbá az 1,4-benzokinon–kén(IV) reakció során mért, illetve szimulált görbék kiértékeléséhez kinetikai illesztőszoftvereket használtam. A MicroMath Scientist program [183] használata során a legkisebb négyzetek módszerével illesztettem. Ahhoz, hogy ebben a szoftverben számolni lehessen, egy modellfájlra (.eqn), egy adatfájlra (.mmd), valamint egy paraméterfájlra (.par) volt szükségem.

A ZiTa (Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms) [184] egy DOS alapú kinetikai illesztő program. Igaz, használta nehézkes, de számtalan előnnyel rendelkezik. A MicroMath Scientist programmal ellentétben itt akár nagyobb adathalmazokkal is lehet illesztéseket végezni. Ennek hatására a számolási idő csak kis mértékben nő. Ahhoz, hogy ezzel a szoftverrel számolni lehessen, szükség volt egy – a MicroMath Scientist programban használt fájloktól eltérő – modellfájlra (.ode), paraméterfájlra (.task) és adatfájlra (.exp) is.

MatLab programot [185] használva végeztem mátrixrang-analízis vizsgálatokat, emellett a matematikai analízis során a 3D ábrákat is ezen program segítségével készítettem el.

4. ELÉRT EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. 1,4-Benzokinonok fotokémia reakcióinak vizsgálata

4.1.1. 1,4-Benzokinonok fényérzékenysége vizsgálat

Munkám elején az 1,4-benzokinon és származékainak fényérzékenysége vizsgálatait végeztem el. Érdekes megemlíteni, hogy a kinongyűrűn lévő szubsztituensek befolyásolják a kinonszármazékok vízben való oldódását. Megfigyelhető volt, hogy az elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó kinonszármazékok (**QCl**, **Q-2,5-Cl₂**, **Q-2,6-Cl₂**) vízben való oldása lényegesen több időt vett igénybe, mint az elektronszállító szubsztituenseket tartalmazóké (**QMe**, **QMe₂**). A szilárd minták vízben teljes mértékben feloldódtak, ezt spektrumok felvételével ellenőriztem. Minden mérés előtt szintén spektrum felvételével ellenőriztem, hogy a kinonoldatot biztosan nem érte-e fény, és azt is, hogy biztosan nem alakult-e át **Q-OH** és **Q-H₂**-ná. Ennek megállapítására pásztázó spektrofotométert használtam, mivel ennek fénye nem elég intenzív ahhoz, hogy fotoreakciót indukáljon.

Spektrofotometriás titrálással meghatároztam a fotoreakcióban képződő hidrox- és hidrokinonszármazékok pK_s értékeit (**F3.a** és **F3.b**). Megfigyelhető volt, hogy a szubsztituensek elektronszívó jellegével a pK_s értékek csökkentek mindkét fototermék esetén. A mérések során az 1,4-benzokinon törzsoldatokat UV-lámpával negyven percen keresztül megvilágítottam, így a fotoreakcióban képződtek a vizsgálni kívánt fototermékek. Ezt követően pásztázó spektrofotométerben spektrofotometriás titrálással pH-függő vizsgálatokat végeztem el. Egy ilyen mérés eredményét a függelék **F4.** ábrája mutatja. A spektrofotometriás titrálásokat követően MicroMath Scientist programmal több hullámhosszon együttesen illesztve határoztam meg a fototermékek pK_s értékeit.

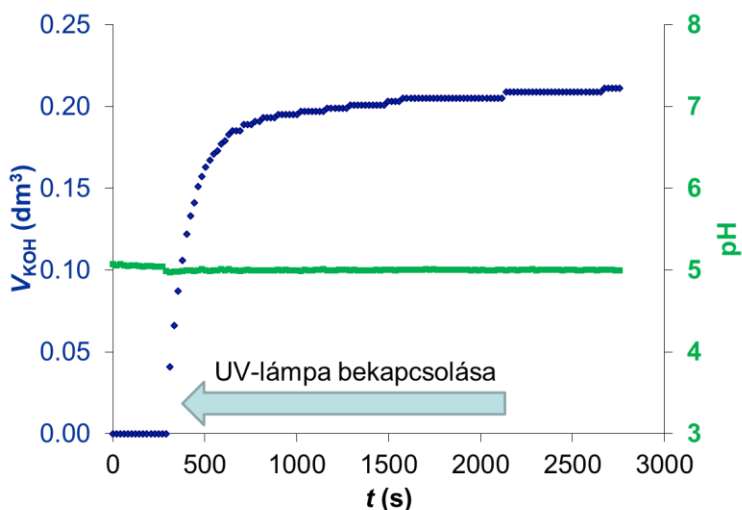
Az illesztésekhez használt modellfájlt egy, illetve n hullámhossz esetén a függelék 5. ábrája mutatja (F5.).

A fototermékek pK_s értékeinek meghatározására azért volt szükség, hogy a fotoreakciók pH-sztát technikával való követésénél a pH_{set} értékeit – azaz a beállított pH-értékeket – tervezni tudjam. A pH_{set} -et a legtöbb mérés során úgy választottam ki és állítottam be, hogy ez az adott 1,4-benzokinonszármazék (QR) hidrox- és hidrokinon pK_s értékeitől legalább 1,5 pH-egységre legyen.

4.1.2. pH-sztát mérések kinetikai görbéinek matematikai leírása

A 3.2.1 fejezetben a pH-sztát technika felépítését, ebben a fejezetben a mérés során kapott kinetikai görbék matematikai leírását foglaltam össze. Minden pH-sztát mérést könnyűvízben végeztem el. D_2O -ban egy összehasonlító kísérlet történt annak igazolására, hogy a könnyűvízben való mérés nem befolyásolja a fotokémiai reakciók sebességét. Az összehasonlító kísérletben az oldószeren kívül minden, azaz a kinonszármazék (Q-2,5-Cl₂), a megvilágítási idő, a kezdeti koncentrációk és a lámpa fotonfluxusa azonos volt. A két mérés során kapott eredmények megegyeztek, ami megerősített abban, hogy ezen mérések során a könnyűvízes minták jól alkalmazhatóak.

A kinetikai görbék matematikai leírása előtt egy, a mérés során kapott eredményemet mutatom be (12. ábra):



12. ábra: 2-metil-1,4-benzokinin (**QMe**) pH-sztát mérése

$$c(\mathbf{QMe}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}, V(\mathbf{QMe}) = 50,0 \text{ cm}^3$$

$$\text{pH}_{\text{set}} = 5,0, c(\text{KOH}) = 0,04147 \text{ M}, T = 298,2 \text{ K}$$

Megfigyelhető, hogy a vizsgált kinonoldat kezdeti pH-értéke 5,0 volt ($\text{pH}_{\text{set}} = 5,0$), amit a mérés közben KOH oldat hozzáadásával a rendszer állandó értéken tudott tartani (jobb oldali y tengely). Továbbá látható, hogy az UV-lámpa bekapcsolása előtt nem történt változás, majd ezt követően egy gyenge sav (**QR-OH**) kezdett képződni. A mintához adott KOH oldat térfogata (V_{KOH}) ennek képződésével arányos volt. pH-sztát méréseket több származék esetén, több pH-értéken is elvégeztem. Érdekes megemlíteni, hogy 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinin (**Q(MeO)₂**) vizsgálata során ilyen időskálán nem alakult ki a fotoreakcióban képződő megfelelő hidroxiki-nonszármazék (**QR-OH**), más szubsztituált kinonszármazékok esetén azonban jól követhető volt az adott hidroxiki-non képződése.

Célom volt, hogy a kísérletek során alkalmazott optimális lúg- és kinonkoncentrációt, a megvilágítási időt és a beállított pH_{set} értéket megismerjem és ezek segítségével a vizsgált fotokémiai folyamatok

kvantumhasznosítási tényezőit meghatározzam.

A legtöbb kísérletet – ahogyan fentebb említettem – $pK_s(\mathbf{QR-OH})+1,5 < \text{pH}_{\text{set}} < pK_{s1}(\mathbf{QR-H_2})-1,5$ tartományban végeztem el. Ilyen kezdeti paraméterek esetén a pH-sztát kinetikai görbék a **QR-OH** képződését írják le, így a $\Phi_{\text{QR-OH}}$, azaz a hidroxiki-kinonszármazék képződésének kvantumhasznosítási tényezője a következő módon adhatók meg:

$$\Phi_{\text{QR-OH}} = \frac{dV_{\text{KOH}}}{dt} \frac{c_{\text{KOH}}}{\Phi_p (1 - 10^{-c_0 \ell \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}})} \quad (10)$$

ahol V_{KOH} : a mintához adott KOH oldat térfogata, c_{KOH} : a titrálószer pontos koncentrációja, ℓ : az optikai úthossz, $\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}$: az adott kinonszármazék (**QR**) moláris abszorpciós koefficiense 365 nm-en (a gerjesztési hullámhosszon), Φ_p : a fényforrásként használt UV-lámpa fotonfluxusa a gerjesztési hullámhosszon.

Ezzel a (10) egyenlettel azonban csak a kinetikai görbék első szakaszát (kezdeti sebességét) lehetett leírni. Figyelembe véve a további két egyenletet ((11) és (12)),

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\Phi_p \Phi}{V_0 c_0} \left(1 - 10^{-\ell c_{\text{KOH}} c_0 \left((1-\xi) \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + \xi \varepsilon_{\phi}^{\text{fin}} \right) / (c_{\text{KOH}} + \xi c_0)} \right) \frac{(1-\xi) \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}}{(1-\xi) \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + \xi \varepsilon_{\phi}^{\text{fin}}} \quad (11)$$

$$V_{\text{KOH}} = \xi \alpha \frac{c_0 V_0}{c_{\text{KOH}}} \quad (12)$$

ezek összegzésével megkapható a teljes kinetikai görbék illesztéseikhez általam leggyakrabban használt (13) összefüggés. A (11) egyenletben ξ : a reakciókoordinátát jelöli, V_0 : a minta kezdeti térfogata (pH_{set} -értékének

beállítását követően), ε_{ϕ}^{fin} : a fototermékek (**QR-H₂**, **QR-OH**) moláris abszorpciós koefficienseinek súlyozott átlaga 365 nm-en (gerjesztési hullámhosszon), c_0 : a kinonoldatok (**QR**) kezdeti koncentrációja. A moláris adszorpciós koefficiensek súlyozott átlaga azt jelenti, hogy a termékben a különböző formák moltörtjét és moláris abszorpciós koefficiensét összeszorozzuk, majd ezeket a szorzatokat minden termékre összeadjuk. Ezt úgy határoztam meg – a fotoreakció teljes lejátszódását követően –, hogy mértem az oldat spektrumát, a kapott abszorbancia értéket osztottam a fototermékek teljes koncentrációjával.

A (13) egyenletben az α paraméter a fototermékek moltörtjét ($[\text{QR-OH}]/([\text{QR-OH}] + [\text{QR-H}_2])$) adja meg a beállított pH-n, értékeinek meghatározását a 4.1.2.2.1. alfejezetben foglaltam össze.

$$\frac{dV_{\text{KOH}}}{dt} = \alpha \frac{\Phi_D \Phi}{c_{\text{KOH}}} \left(1 - 10^{-\ell \left(\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\phi}^{ini} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\phi}^{fin} - \varepsilon_{\phi}^{ini}) \right) / (V_{\text{KOH}} + \alpha V_0)} \right) \frac{(\alpha V_0 c_0 - V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}}) \varepsilon_{\phi}^{ini}}{\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\phi}^{ini} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\phi}^{fin} - \varepsilon_{\phi}^{ini})} \quad (13)$$

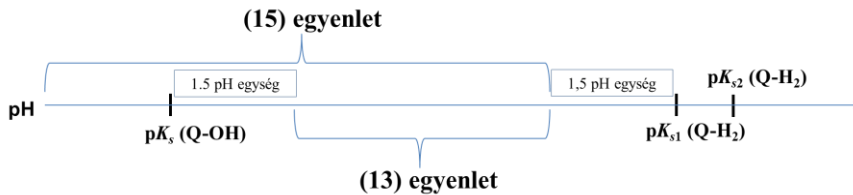
Természetesen végezhetünk kinetikai mérést olyan pH-értéken is, ahol a mérés során tartandó pH-érték már nincs 1,5 pH-egységen belül a hirdoxi-kinonszármazékok pK_s értékeitől, azaz: $pK_s(\text{QR-OH}) \pm 1,5 \leq \text{pH}_{\text{set}} < pK_{s1}(\text{QR-H}_2) - 1,5$. A kapott kinetikai görbék matematikai leírásai ezekben az esetekben is igen hasonlóak, de két különbséggel számolni kell. Az ε_{ϕ}^{fin} értéke itt már nem két, hanem három fototermék (**QR-H₂**, **QR-OH** és **QR-O⁻**) moláris abszorpciós koefficienseinek (moltört szerinti) súlyozott átlagát jelenti 365 nm-en, valamint a mintához adott teljes lúg mennyisége nem feleltethető meg a hidroxikínon képződésének, mivel ennek egy része deprotonált formában van jelen:

$$\frac{[\text{QR} - \text{O}^-]}{c_{\text{QR-OH}}} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{K_a}{K_a + 10^{-\text{pH}_{\text{set}}}} \quad (14)$$

Figyelembe véve a (14) egyenletet, ilyen pH_{set} beállítások mellett a görbék leírása szintén megoldható (15). A $[\text{QR} - \text{O}^-]$ a deprotonált hidroxikinon egyensúlyi koncentrációját, míg a $c_{\text{QR-OH}}$ az adott hidroxikinonszármazék teljes analitikai koncentrációját jelenti.

$$\frac{dV_{\text{KOH}}}{dt} = \frac{K_a}{K_a + 10^{-\text{pH}_{\text{set}}}} \cdot \alpha \frac{\Phi_p \Phi}{c_{\text{KOH}}} \left(1 - 10^{-\ell \left(\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + \frac{K_a + 10^{-\text{pH}_{\text{set}}}}{K_a} V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}) \right) \left(\frac{K_a + 10^{-\text{pH}_{\text{set}}}}{K_a} V_{\text{KOH}} + V_0 \right)} \right) \cdot \frac{\left(\alpha V_0 c_0 - \frac{K_a + 10^{-\text{pH}_{\text{set}}}}{K_a} V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} \right) \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}}{\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + \frac{K_a + 10^{-\text{pH}_{\text{set}}}}{K_a} V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}})} \quad (15)$$

Munkám során a (15) egyenletet csak néhány illesztés esetén használtam. A 13. ábrán az egyszerűbb érthetőség céljából a két egyenlet érvényességének tartományait mutatom be.



13. ábra: pH-sztát mérések kinetikai görbéinek illesztései során használt egyenletek ((13), (15)) érvényességi tartományai

A mérések során kapott kinetikai görbék illesztéseit MicroMath Scientist programmal végeztem el, a legtöbb számolás során használt modellfájlt a függelék 6. ábrája mutatja (**F6.**), ami a (13) egyenlettel való illesztést jelenti. A paraméterfájl tartalmazta a rögzített és a nem rögzített változók értékeit. Az adatfájl az időt és a KOH oldat mért és számolt térfogatait foglalta össze. A következő alfejezetekben az egyenletben szereplő paraméterek bevezetések és ezek értékeinek meghatározási lépései olvashatók.

4.1.2.1. Rögzített paraméterek értékeinek meghatározása

Számolás során a legtöbb paraméter rögzítve volt: Φ_p , ℓ , c_{KOH} , c_0 , V_0 , $\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}$ és $\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}}$ is. A c_{KOH} a mérés során használt kálium-hidroxid oldat koncentrációja, amit potenciometriás titrálással határoztam meg. A c_0 a kinonoldat (**QR**) kezdeti koncentrációja. A V_0 a minta kezdeti térfogata, ami tartalmazta már a sav/lúgoldatot is, amit az 50,0 cm³ kinonoldathoz (**QR**) adtam a mérés megkezdése előtt a pH_{set} beállításához. Az $\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}$ és az $\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}}$ értékeit spektrofotometriával, független kísérletben minden kinonszármazék (**QR**) esetén meghatároztam. Részletesebben az UV-lámpa fotonfluxusának (Φ_p), valamint a mintán áthaladó fény optikai úthossz értékeinek (ℓ) megadásáról írok a következő alfejezetekben.

4.1.2.1.1. UV-lámpa fotonfluxusa

Az UV-lámpa fotonfluxusát aktinometriás méréssel két módon határoztam meg, a IUPAC ajánlása szerint egyrészt a trioxaláto-ferrát(III) fotokémiai bomlásában képződő vas(II) fenantrolinnal való reakciójával [89], emellett trioxaláto-ferrát(III) ion koncentráció csökkenésének

spektrofotometriás méréseivel [92]. Igazoltam, hogy a két módszerrel meghatározott értékek azonosak, tehát minkét módszer egymástól függetlenül is jól alkalmazható fényforrások fotonfluxusának megadására (F7.). Részletesen a második, nem általánosan használt trioxalato-ferrát(III) kénsavas oldatával végzett kísérletről írok. 10–150 s-os időintervallumban világítottam meg a trioxalato-ferrát(III) kénsavas oldatának 2,5-2,5 cm³-ét, az egyes minták abszorbanciájának értékeit pásztázó spektrofotométerrel mértem. A fotométer lámpája kis intenzitású volt, ezért további koncentráció változás nem történt a már megvilágított oldatok esetén. A minta abszorbancia értékeinek időbeni változása a következőként adható meg: $-\frac{dA_{390\text{nm}}}{dt}$, ez 1,000 cm optikai úthossznál $(1,91 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ volt. További méréseket végeztem 50,0 cm³ minta térfogat esetén is, így $1,46 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ értéket kaptam. A kísérlet során a pH-sztát kinetikai mérésekhez használt reakcióedényben világítottam meg a trioxalato-ferrát(III) kénsavas oldatát.

$$\begin{aligned} \Phi_A &= -\frac{dA_{390\text{nm}}}{dt} \cdot \frac{VN_A}{\varepsilon_{390\text{nm}} \ell_{\text{küvetta}} \Phi_{P,365\text{nm}} (1-10^{-A})} = \\ &= 1,91 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \times \frac{0,05 \text{ dm}^3 \times 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{312 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 1,000 \text{ cm} \times 1,26 \times (1-10^{-6,15})} \end{aligned} \quad (16)$$

A (16) egyenletben Φ_A a lámpa fotonfluxusát jelenti aktinometriás mérés során, ami a számolás alapján $2,42 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. V a megvilágított minta térfogata, N_A az Avogadro-állandó ($6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), $\varepsilon_{390\text{nm}}$ az aktinometriás oldat moláris abszorpciós koefficiense 390 nm-en ($312 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\ell_{\text{küvetta}}$ a spektrofotometriás mérés során a küvetta optikai úthossza (1,000 cm), $\Phi_{P,365\text{nm}}$ az aktinometriás oldat kvantumhasznosítási tényezője 365 nm-en (1,26) [186] és A az aktinometriás oldat abszorbancia értéke 365 nm-en (7,7 cm úthossz esetén). Az optikai úthossz meghatározásáról a következő

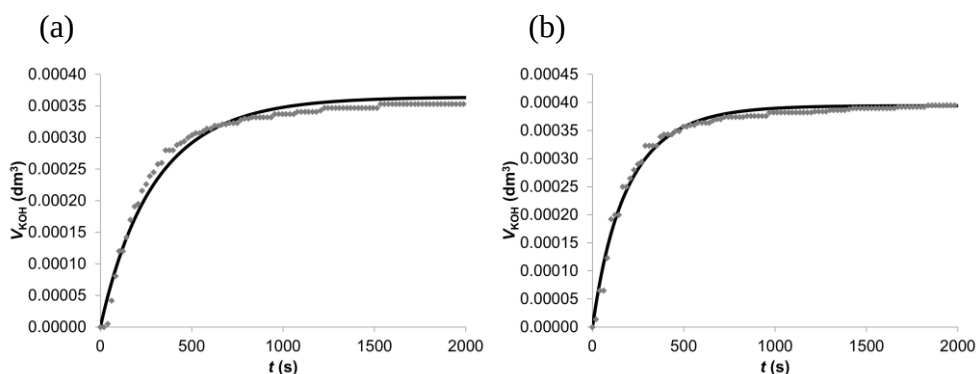
alfejezetben írok (4.1.2.1.2.). Ha a mért abszorbanca értéke 365 nm-en 0,799 és az $\ell_{\text{küvetta}}$ 1,000 cm-rel egyenlő, akkor a lámpával megvilágított mintára vonatkozó $A = 0,799 \times 7,7 = 6,15$, ha az úthossz 7,7 cm.

4.1.2.1.2. Mintán áthaladó fény úthossza

Két reakcióedényt használtam a pH-sztát mérések során. Erre azért volt szükség, mivel kezdetben az általam megadott optikai úthossz (folyadék oszlop magassága) nem megfelelő illesztéseket eredményezett. A rendszer felépítéséből adódóan az úthossz meghatározása során figyelembe kellett vennem a fény visszaverődését és szóródását az üvegfületekről, fehér felületekről (hűtő, mágneses keverő, reakcióedény). Az optikai úthossz pontos értékének megállapításához egy olyan kísérletet végeztem el, ahol a vizsgált reakció és a kezdeti paraméterek között csak egy különbség volt: az egyik mérés során a reakcióedényt fekete műanyag kartonnal béleltem. Ezzel a célom az volt, hogy teljes mértékben elkerüljem a fény visszaverődését és szóródását a fekete műanyag kartonnal bélelt minta esetén, valamint, hogy meghatározzam a kvantumhasznosítási tényező és az α értékét az így kapott görbe illesztéséből. A fekete karton nem verte vissza a fényt, ezt reflexióméréssel előzetesen bizonyítottam, a reflexió 0 értéknek adódott. A reflexió méréshez Avantes AvaLight-DHC deutérium és halogén fényforrással is rendelkező száloptikás spektrofotométert használtam, amihez Avantes reflexiós FCR-7UV200-2-ME szondát csatlakoztattam.

A 14. ábrán látható a két pH-sztát mérés eredményeinek összehasonlítása. Az adott kinonszármazék (**Q-2,5-Cl₂**) kezdeti abszorbanca értékei jól mérhetőek $1,00 \cdot 10^{-3}$ M koncentráció esetén. Az $\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} = 178 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 365 nm-en, így a kezdeti abszorbanca 0,315-nek adódott. Belátható, hogy ebben az esetben az oldat által abszorbeált fotonok

mennyisége erősen függ az optikai úthossztól, azonban, ha a kezdeti abszorbanca 365 nm-en nagyobb mint 1, akkor a fotokémiai reakció sebessége már nem lesz érzékeny az optikai úthossz növelésére.



14. ábra: Q-2,5-Cl₂ fotokémiai reakciójának követése pH-sztát technikával

(a) fekete kartonnal védett, (b) nem védett reakcióedény esetén [181]

$$c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$V_{0,a} = 5,09 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3, V_{0,b} = 5,05 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3, c(\text{KOH}) = 0,05973 \text{ M},$$

$$\text{pH}_{\text{set}} = 4,3, T = 289,2 \text{ K}$$

Első lépésként a kartonnal bélelt minta mérési adatainak illesztése során a folyadék oszlop magasságát (3,54 cm) vettem optikai úthossznak, és csak a Φ és az α értékeket illesztettem. Ezt követően a nem védett minta kinetikai kiértékelése esetén az így meghatározott Φ ($1,62 \pm 0,04$) és α ($0,428 \pm 0,002$) értékeket rögzítettem és csak az ℓ értéket számoltam, ami $7,7 \pm 2,0$ cm-nek adódott. A meghatározás nagy hibája abból adódik, hogy már $\ell = 5,2$ cm esetén is a minta gyakorlatilag teljes mértékben elnyeli a fényt. A későbbi kísérleteimnél (más kinonszármazékokkal, illetve nem védett reakcióedényben) az így meghatározott ℓ értéket használtam az illesztéseknél.

4.1.2.2. Számított paraméterek értékeinek meghatározása

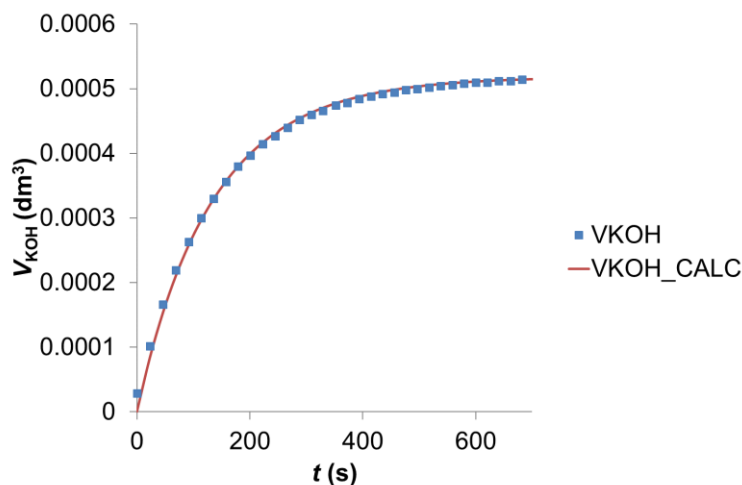
4.1.2.2.1. Fototermékek moltörtje

A kezdeti illesztések során nem vettem figyelembe azt, hogy a kétféle fototermék aránya nem feltétlenül minden esetben annyi, mint a 2,6-diklór-1,4-benzokinon esetében az irodalomban publikált hidrokinon:hidroxi-kinon = 2:1 arány [68]. Ekkor még a fototermékek pontos arányát a 7. ábrán leírt hidroxi-kinon:hidrokinon aránnyal számoltam, ami $\mathbf{Q-OH:Q-H_2} = 1:2$; ez $\alpha = 1/3$ értéknek felel meg. Azonban azt tapasztaltam, hogy az illesztett görbék nem voltak jó egyezésben a mérés során kapott értékekkel. Emiatt még egy paramétert vezettem be, amit az illesztések során számoltam. Ez nem más, mint az α , a hidroxi-kinon moltörtje a fototermékekben, azaz $[\mathbf{Q-OH}]/([\mathbf{Q-OH}] + [\mathbf{Q-H_2}])$. Amikor a beállított pH-értéke $pK_s(\mathbf{QR-OH})+1,5 < pH_{set} < pK_{s1}(\mathbf{QR-H_2})-1,5$ tartományba esett, akkor ennek értéke $0 \leq \alpha \leq 0,5$, míg a Φ paraméter $0 \leq \Phi \leq \frac{1}{1-\alpha}$ értékeket vehetett fel, azaz $\Phi_{QR-OH} = \alpha\Phi$.

4.1.2.2.2. Kvantumhasznosítási tényező

A számolás és a technika optimalizálásának célja a fotokémiai reakciók kvantumhasznosítási tényezőinek, azaz a Φ értékeinek gyors és egyszerű meghatározása volt.

Több mérést és számolást végeztem el, több kinonszármazék és több pH esetén. Az értekezésben példaként csak egy illesztett görbét mutatok meg (15. ábra). Az ábrán a kis négyzetek a mérési pontokat jelentik. A görbe a felírt egyenlettel történő illesztés során kapott eredményeket mutatja. A modellfájl tartalmazta a mintához adott KOH oldat térfogatát, illetve a mérés kezdeti körülményeit (F6.).



15. ábra: pH-sztát kinetikai mérés során kapott teljes görbe (VKOH) illesztése a (13) egyenlettel (VKOH_CALC) Q-2,5-Cl₂ fotoreakciójában

MicroMath Scientist programmal

$$\text{pH}_{\text{set}} = 3,97, c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}, V(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 50,0 \text{ cm}^3$$

$$c(\text{KOH}) = 0,04147 \text{ M}, T = 298,2 \text{ K}$$

Az 1. táblázatban foglaltam össze a különböző származékok esetén az $\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}$ és $\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}}$ értékeket, valamint néhány pH_{set} esetén az illesztések eredményeként meghatározott α és Φ értékeket. A táblázatban elektronszívó és elektronküldő szubsztituenseket tartalmazó kinonszármazékok láthatóak. A kiszámolt paramétereket megfigyelve megállapítható, hogy az α értékek a kinongyűrűn lévő szubsztituensektől, míg a Φ értékek a pH-értéktől csak kis mértékben függenek. A pH-értéktől való függetlenség jól érthető, hiszen a kinonszármazékok önmagukban sem nem gyenge savak, sem nem gyenge bázisok, azaz abszorpciós spektrumuk pH-független.

1. táblázat: pH-sztát kinetikai görbék illesztése során kapott Φ és α értékek [181,187] (A megadott hibák egy-egy egyedi görbe illesztésének a hibáját mutatják, nem a mérés reprodukálhatóságát)

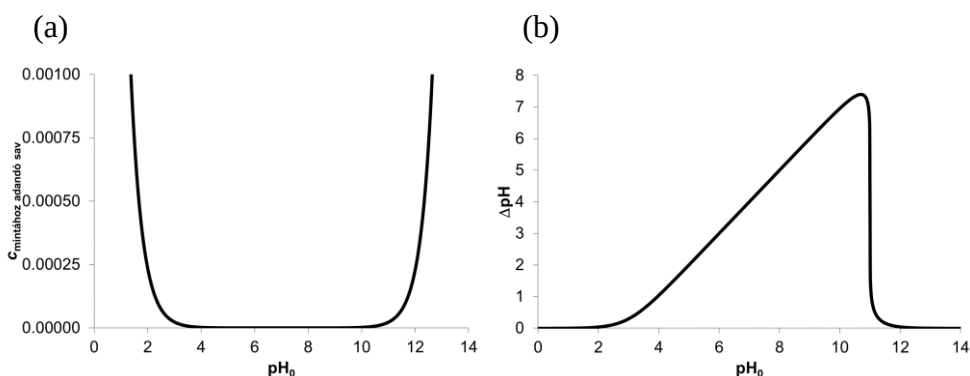
	ε_{Φ}^{ini}	ε_{Φ}^{fin}	pH _{set}	α	Φ
QMe₂	185	175	6,44	0,1337(8)	0,208(3)
			6,95	0,33(1)	0,101(6)
QMe	167	582	6,25	0,39(1)	1,4(1)
			7,5	0,398(9)	0,84(7)
Q	62	109	5,5	0,119(4)	0,157(9)
QCl	219	127	4,21	0,305(1)	1,92(5)
Q-2,5-Cl₂	178	306	3,97	0,438(2)	1,67(4)
			4,3	0,466(1)	1,62(3)
			4,4	0,44(1)	1,7(1)
			6,4	0,555(2)	1,44(3)
			6,75	0,436(2)	1,45(3)
Q-2,6-Cl₂	398	956	3,27	0,40(1)	1,7(2)

Érdekes megemlíteni, hogy pH-sztát mérések során hosszabb idejű megvilágítás esetén egy további, lassú savtermelő folyamat volt mérhető. Ezeket a részeket természetesen az illesztéseknél nem vettem figyelembe. Ez a lassú növekvő szakasz a hidrokinon polimerizációjával magyarázható, ami magasabb pH-értékeken valósul meg [68]. Ez az oka annak, hogy a pH-sztát titrálások során egyik származék esetén sem végeztem méréseket magasabb pH-értékeken.

4.1.2.3. Az alkalmazott egyenlet robosztusságának vizsgálata

A pH-sztát technika kis vagy nagy pH-értékek esetén kevésbé érzékeny, mint semlegeshez közeli pH-értékeken. Ez azzal magyarázható, hogy alacsonyabb pH-értékeken a sav, míg magasabb pH-értékeken a lúg pufferként viselkedhet. Ennek bizonyítására számításokat végeztünk. A cél az volt, hogy megállapítsuk, milyen mennyiségű savoldat hozzáadása szükséges adott pH változáshoz (ΔpH), ha a kezdeti pH-értéke (pH_0) eltérő.

A számolás eredményét a 16. ábra (a) része mutatja. Megfigyelhető, hogy $\text{pH}_0 = 2$ és $\text{pH}_0 = 12$ esetében a rendszer pH-ja csak kevésbé változik adott mennyiségű sav képződésének hatására. A 16. ábra (b) részén látható, hogy a pH milyen mértékű változásával jár együtt, amikor $1 \cdot 10^{-3}$ M erős sav képződik a reakcióban. Emiatt 3,2 volt a legkisebb pH-érték, ahol pH-sztát kinetikai méréseket, illetve ezekhez kapcsolódó illesztéseket végeztem.



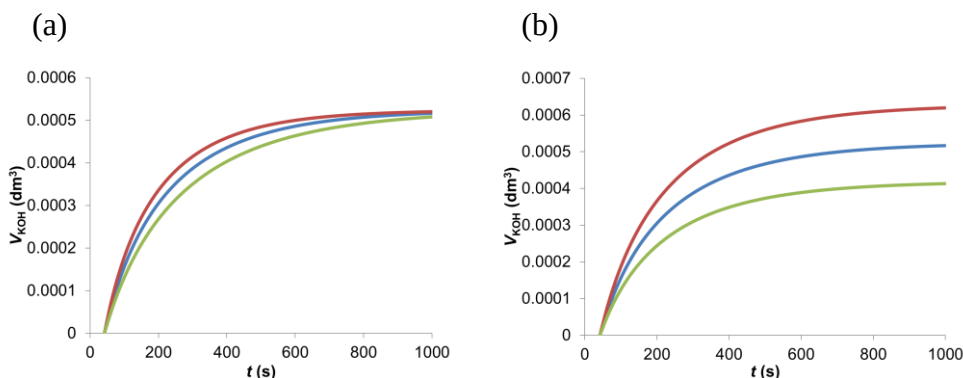
16. ábra: (a): 0,01 pH-egység megváltozásához szükséges erős sav koncentrációja különböző kezdeti pH-értékek esetén, (b): a pH változása, amikor $1 \cdot 10^{-3}$ M erős sav képződik a reakció során [181]

Mikor a pH_{set} értéke 3,2, a beállított pH már kevesebb mint 1,5 pH egységre volt az adott hidroxikínonszármazék ($\text{Q-2,5-Cl}_2\text{-OH}$) pK_s értékétől

(2,0 [162]), emiatt ebben az esetben már a (15) egyenlettel illesztettem.

Munkám során nemcsak a pH-sztát technika optimalizálása, hanem a mérések során kapott görbék matematikai leírása is célként jelent meg. Emiatt fontos volt a felírt egyenletek robusztusságát is vizsgálni. Ezzel kívántam alátámasztani, hogy egy ehhez hasonló egyenlet bármely más fotoreakció esetén jól alkalmazható, ha a mérés során sav képződik vagy fogy.

A legtöbb esetben – ahogyan fentebb már említettem – a (13) egyenlettel illesztettem, ezért a felírt egyenletek robusztusságának vizsgálata során is ezzel számoltam. Két paraméter volt, aminek értékeit az illesztésből határoztam meg, a többi paramétert független kísérletek segítségével rögzítettem. Az egyik számított paraméter a Φ – a számolás célja –, a másik pedig a fentebb részletesen leírt α volt. A matematikai analízis célja az volt, hogy megvizsgáljam, milyen módon befolyásolja a görbék alakjait, ha egy-egy paraméter értékét 20%-al csökkentem (17. ábrán zöld színnel jelölt) vagy 20%-al növeltem (17. ábrán piros színnel jelölt) a tényleges értékhez képest. A két számított paraméter esetén kapott analízis eredményét a 17. ábrán látható. A többi paraméternél a szimulált és a valódi értékekkel történő illesztések közötti eltéréseket a függelék 8. táblázata mutatja (**F8.**).



17. ábra: A (13) egyenlettel illesztett pH-sztát görbék robusztusság

analízisének eredményei (a): Φ , (b): α esetén,

kék szín: a mérési adatok illesztését, piros szín: az adott paraméter 20%-ával növelt illesztés során, zöld szín: az adott paraméter 20%-al csökkentett illesztéséből kapott görbéit mutatja [181]

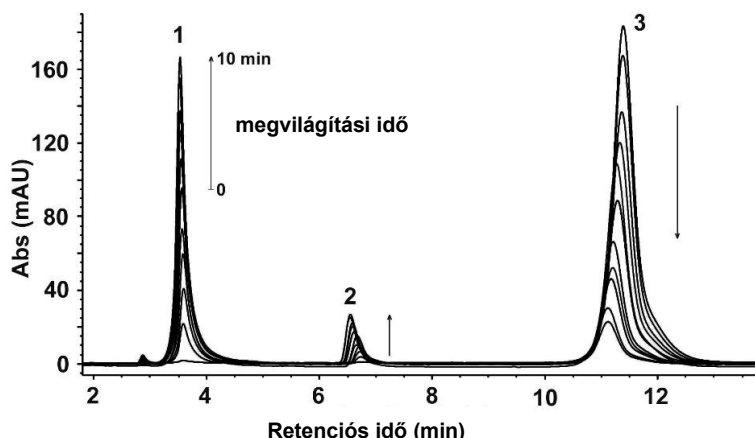
Az analízis eredményeként egyértelműen megállapítható volt, hogy vannak olyan paraméterek, amik a görbék maximum értékeit, míg más paraméterek a görbék időskáláját befolyásolják. A V_0 , c_0 , c_{KOH} és α értékeinek megváltoztatása egyértelműen a görbék maximum értékeinek elérésére volt hatással (17. ábra (b)). Egyértelmű ez a tendencia, ha arra gondolunk, hogy ha a KOH oldat koncentrációját csökkentjük, akkor természetesen a mintához adott KOH oldat térfogatának nőnie kell. Kisebb változás volt tapasztalható azokban az esetben, ha a $\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}$, $\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}}$, Φ , valamint a Φ_P értékeit változtattam meg a fentebb leírt módon. Itt egyértelműen a görbék alakjában volt eltérés. Érdekes megemlíteni, hogy az ℓ értékére nem érzékeny az egyenlet, mivel a görbék alakjában nem volt változás ezen paraméter értékének 20%-os csökkentésével vagy növelésével, ami azzal magyarázható, hogy mindkét esetben közel 100%-os abszorpcióról beszélhetünk.

4.1.2.4. Két fototermék meghatározása HPLC technikával

Ahhoz, hogy bizonyítsam, hogy a pH-sztát technika jól alkalmazható a vizsgált reakció követésére, szükség volt egy másik technikával is összehasonlítnom az eredményeket. A HPLC analízis lényege szintén az volt, hogy a fotoreakcióban képződő hidrox- és hidrokinon képződését kövessem. A termékeket az UV-spektrumuk és az elúció sorrendje alapján azonosítottam. A referenciaspektrumokat előzetesen pásztázó spektrofotométerrel detektáltam. Ezt a mérést egy kinonszármazék (**Q-2,5-Cl₂**) esetén végeztem el. Az analízis során 10 percig világítottam a kinonoldatot és közben adott időpillanatokban mintákat vettem, amiket HPLC technika segítségével analizáltam (18. ábra).

Kvantitatív analízis történt, a **Q-2,5-Cl₂** kalibrációjaként különböző kezdeti koncentrációjú törzsoldatokat mértem, ezeket hígítással állítottam elő (**F9. (a)**). A 18. ábrán a retenciós idők kismértékű konverziótól való függést mutatnak, amit az eredményezhet, hogy a **Q-2,5-Cl₂** az elválasztás ideje alatt is tovább bomolhatott **Q-2,5-Cl₂-OH**-ná és **Q-2,5-Cl₂-H₂**-ná.

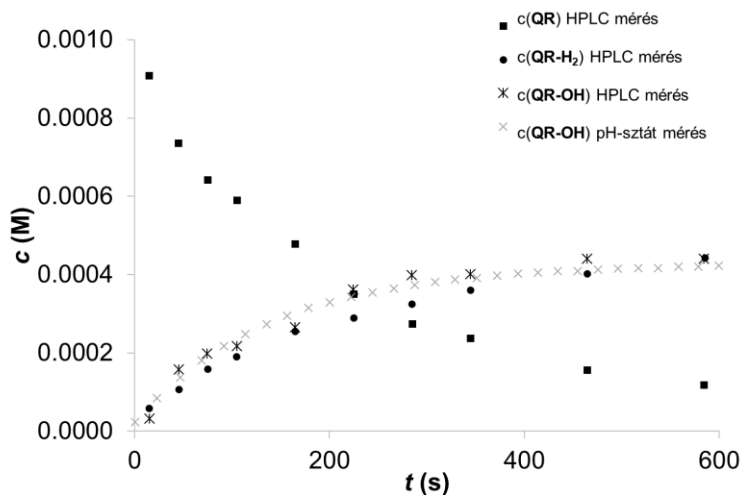
A hidrokinon kalibráció során az előzetesen hígítással előállított 2,5-diklór-1,4-benzokinon törzsoldathoz szilárd NaBH₄-ot adtam, így redukáltam a kinont hidrokinonná. Ezt követően az el nem reagált NaBH₄-ot a mintához adott egy csepp cc. kénsavval elbontottam és az így előkészített oldatokat mértem (**F9. (b)**).



18. ábra: Különböző megvilágítási időt követően a Q-2,5-Cl₂ fotoreakciójában képződő hidroxi- és hidrokinonok analízise HPLC technikával

1: Q-2,5-Cl₂-OH, 2: Q-2,5-Cl₂-H₂, 3: Q-2,5-Cl₂ [181]

Megkísértem a hidroxi-kinon kalibrációját is elvégezni, itt azonban a kinonoldathoz H₂O₂-ot adva nem csak hidroxi-kinonig oxidáltam a mintákat, azaz itt nem sikerült kalibráló oldatsorozatot készítenem. A hidroxi-kinon koncentrációját a megvilágított mintákban emiatt úgy határoztam meg, hogy a kezdeti kinonoldat koncentrációból (c_0) kivontam a fotoreakció során képződő hidrokinon és még az át nem alakult kinonoldat koncentrációját (mindkettő a HPLC mérésből ismert volt), azaz $c_{QR-OH} = c_0 - c_{QR} - c_{QR-H_2}$. Az így megkapott hidroxi-kinon koncentrációt a pH-sztát mérés során meghatározott hidroxi-kinon koncentrációval összevetve jó egyezést kaptam, amit a 19. ábra jól mutat.



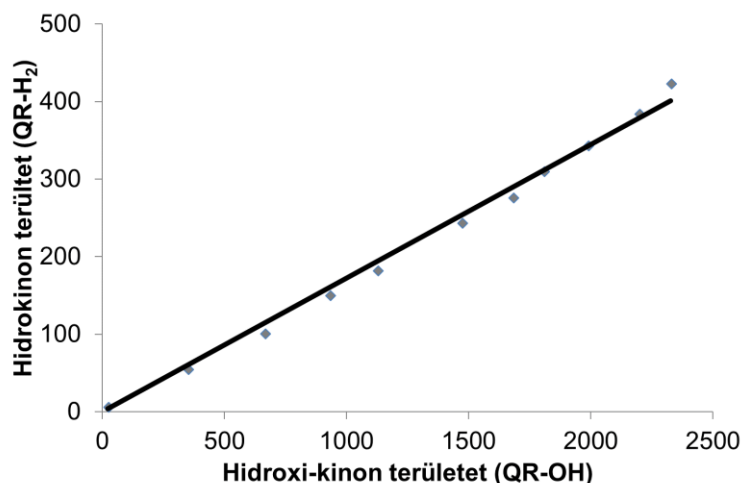
19. ábra: Hidroxi-kinon koncentrációjának meghatározása

HPLC és pH-sztát technikával [181]

$$c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}, V(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3, \text{pH} = 3,97,$$

teljes megvilágítási idő = 10 min

A pH-sztát mérés során azt feltételeztem, hogy a reakció előrehaladtával a kétféle termék koncentrációjának az aránya nem változik (a (13), illetve (15) egyenlet is tartalmazta ezen feltételezést). HPLC módszerrel lehetőség nyílt ezen feltételezés helyességének az alátámasztására is. Ehhez a különböző megvilágítási idők után képződött kétféle fototermék koncentrációját egymás függvényében ábrázoltam (20. ábra). Ábrázoláskor egy origón átmenő egyenest kaptam, azaz a reakcióban az idő előrehaladtával valóban nem változott a termékek aránya, csak mennyisége.



20. ábra: HPLC analízis során meghatározott fototermékek

(Q-2,5-Cl₂-H₂ és Q-2,5-Cl₂-OH) aránya [181]

$$t = 0 \text{ s: } c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

teljes megvilágítási idő = 10 min

Megállapítható, hogy a pH-sztát technika és a felírt egyenlet jól használható fotokémiai folyamatok vizsgálatára. Néhány paramétert kell csak független kísérletben meghatározni. Ismerni kell a fényforrásként használt lámpa fotonfluxusát (1.), ennek meghatározására két példát fentebb részletesen leírtam. Tudni kell a pH-érték megtartásához használt sav vagy lúg pontos koncentrációját (2.). Más reakcióedény használata esetén ismerni kell az optikai úthosszt (3.), ennek meghatározásáról is fentebb részletesen írtam. Tudni kell a megvilágított oldat kezdeti koncentrációját (4.) és a kezdeti mintatérfogatot (5.). Független kísérletből meg kell határozni a moláris abszorpciós koefficiensek értékét (6.), továbbá biztosítani kell az inert atmoszférát, a minta kevertetését és az állandó hőmérsékletet a mérés során. Ha ez a hat kezdeti paraméter ismert, akkor ezeket a felírt egyenletbe helyettesítve más fotokémiai folyamat esetén is egyszerűen meghatározható a kvantumhasznosítási tényező értéke.

4.2. 1,4-Benzokinonok és kén(IV) reakcióinak vizsgálatai

A bevezetésben említettem, hogy kutatási munkám során egy másik problémával is szembesültem, miszerint a halobenzokinonok rákos betegségek kialakulását segíthetik elő. Ezek eltávolítása és átalakítása fontos ipari probléma. Az irodalomban számos kutató kísérelte meg a halobenzokinonok átalakítását, ahogyan erről részletesen az irodalmi részben írtam. Az volt a célom, hogy a halobenzokinonokat kén(IV)-gyel átalakítsam: redukáljam és/vagy dehalogénezsem. Munkámat kezdetben 2,5-diklór-1,4-benzokinon és kén(IV) reakció vizsgálatával kezdtem, majd kiterjesztettem méréseimet számos halobenzokinonra és más kinonszármazékokra (**Q-2,6-Cl₂**, **QCl**, **Q**, **QMe**, **QMe₂**) is, hogy megismerjem a kinonok kén(IV)-gyel való reakcióinak sztöchiometriáját, mechanizmusát és a szubsztituensek hatását a reakcióra.

Az előkísérleteim során több kinonszármazék esetén is puffereletlen rendszerben dolgoztam, azonban ezen mérések nehezen reprodukálható eredményekhez vezettek. A kinetikai mérésekkel kapott spektrumok mátrixrang-analízisét elvégezve 6/7 fényelnyelő molekula jelenlétét bizonyítottam, azaz nem kaptam egyértelmű eredményeket. Mivel feltételezhető volt, hogy a reakcióban képződő köztitermékek és/vagy termékek gyenge savak, így áttértem a puffereelt közegű mérésekre. Az így kapott kinetikai görbék adataiból mátrixrang-analízis vizsgálatokkal csak 3 fényelnyelő molekula jelenlétét azonosítottam. Az MRA számolás során a mérési adatokból egy mátrixot szerkesztettem és a mátrix sajátértékeit meghatároztam, ehhez Matlab programot alkalmaztam.

Előkísérleteim során igazoltam, hogy a fentebb leírt kinonszármazékok és kén(IV) reakciói során jól detektálható abszorbanciaváltozás mérhető. Emellett megállapítottam, hogy az 1,4-benzokinon-kén(IV) reakció sebessége a kinongyűrűn lévő szubsztituensek függvénye. Az elektronszívó

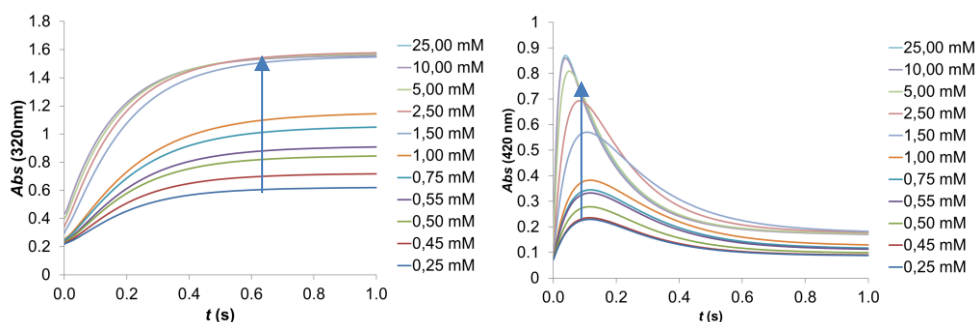
szubsztituenseket tartalmazó kinonszármazékok esetén stopped-flow időskálás (gyors) reakciókat sikerült detektálnom, míg az elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó kinonszármazékok esetén a reakciók hagyományos spektrofotométerekben is jól követhetők voltak.

Érdekes kiemelni, hogy a kinonoldatok fényérzékenysége is szubsztituensfüggő, az általam vizsgált elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó kinonszármazékok kevésbé voltak fényérzékenyek, azaz azonos megvilágítás mellett fotoreakciójukban kisebb mennyiségben képződtek a várt fototermékek.

Természetesen az 1,4-benzokinonok és kén(IV) reakció vizsgálata során a fény zavaró hatását ki kellett zárnom, hogy csak a redoxi- és ne a fotokémiai reakciókat kövessem. Emiatt minden mérés során megvizsgáltam, hogy a detektáláshoz használt spektrofotométer lámpája adott idő alatt nem indukált-e fotoreakciót. Stopped-flow méréseknél a küvetta terét és a mintaoldatok betöltéséhez használt fecskendőket is alufóliával védtem. Természetesen ezen mérések során is a kinonoldatokat sötét laboratóriumban készítettem el, a törzsoldat lombikjait alufóliával védtem. Minden stopped-flow időskálás reakcióban a kinonoldatot önmagában világítottam/mértem meg, hogy biztosan meggyőződjek, hogy a fotokémiai reakció ilyen esetben kizárható. A mérési idő alatt egyik származék esetén sem tapasztaltam spektrumváltozást, ami azt jelentette, hogy a mérés ideje alatt a stopped-flow készülék lámpája nem volt elég intenzív ahhoz, hogy fotoreakciót indukáljon. Fotométerekben való mérések során is hasonló módon bizonyosodtam meg arról, hogy kizártam a fotokémiai reakciókat. Az értekezésben részletesen a stopped-flow időskálás reakciók, azaz az elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó kinonszármazékok és kén(IV) reakciója során kapott eredményeimet emeltem ki.

4.2.1. Koncentráció-, pH- és hőmérséklet-függő kinetikai mérések

Gyorskinetikai mérések során a detektálási hullámhosszakat spectra-kinetic mód segítségével határoztam meg. A spectra-kinetic mód egy időfüggő spektrumsor felvételét jelenti. Azokat a hullámhosszakat választottam detektálási hullámhosszoknak, ahol a legnagyobb abszorbanciaváltozást tapasztaltam különböző kezdeti kén(IV) koncentrációk esetén. Ezen kísérleteknél a mérés teljes ideje 40 s volt, a spektrumokat három ms-ként detektáltam 195–795 nm hullámhossztartományban. Voltak olyan származékok, ahol nemcsak egy, hanem két hullámhosszon is jelentős abszorbanciaváltozást mérhettem (**Q-2,6-Cl₂**: 310 és 355 nm, **QCl**: 313 és 348 nm, **Q-2,5-Cl₂**: 320 és 420 nm). Az egyik hullámhosszon az addíciós reakcióban képződő termékeket, még a másik hullámhosszon az intermedier képződését, majd bomlását detektálhattam. **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) reakciójának gyorskinetikai méréseinél detektálható abszorbanciaváltozásokat a 21. ábra mutatja.



21. ábra: **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) reakciójának gyorskinetikai mérésénél mérhető abszorbanciaváltozás két hullámhosszon (320 és 420 nm),

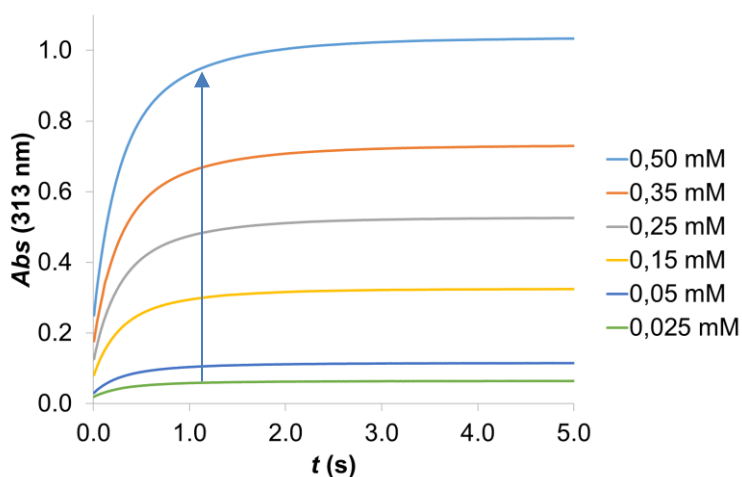
kén(IV) koncentrációfüggő vizsgálat

$c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 0,50 \text{ mM}$, $c(\text{S(IV)}) = 0,25\text{--}25,00 \text{ mM}$, $t_{\text{teljes}} = 1 \text{ s}$,

(acetát puffer) $\text{pH} = 4,5$, $I = 1,0 \text{ M}$, $T = 298,2 \text{ K}$, spectra-kinetic mode

Megfigyelhető, hogy összemérhető reagens koncentrációk mellett is kétexponenciális függvénnyel jól illeszthető kinetikai görbéket mértem. Ez a jelenség különös, melynek matematikai értelmezését a 4.2.5. alfejezetben foglaltam össze.

Ahhoz, hogy a vizsgált reakciók mechanizmusáról feltételezéseket tehessek, szükséges volt nemcsak a kén(IV), hanem az 1,4-benzokinonok koncentrációfüggő vizsgálatainak elvégzésére is. **QCl** és kén(IV) reakciójában kinon koncentrációfüggő vizsgálatok eredményét a 22. ábra mutatja, ahol jól látható, hogy 313 nm-en a maximális abszorbancia értéke nőtt, ha a **QCl** koncentrációja is nőtt. A sebességi együtthatók értékeit szintén kétexponenciális illesztésekkel határoztam meg.



22. ábra: **QCl** és kén(IV) reakciójának gyorskinetikai mérése során mérhető abszorbanciaváltozás (313 nm),

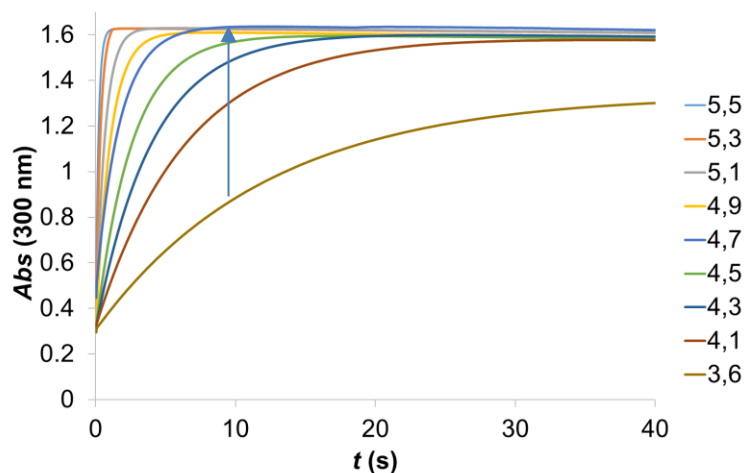
kinon koncentrációfüggő vizsgálat

$c(\text{QCl}) = 0,025\text{--}0,50\text{ mM}$, $c(\text{S(IV)}) = 5,00\text{ mM}$, $t_{\text{teljes}} = 5\text{ s}$,

(acetát puffer) $\text{pH} = 4,5$, $I = 1,0\text{ M}$, $T = 298,2\text{ K}$

Kinetikai méréseket végeztem el a reakciók sztöchiometriájának leírásához. A kinonok kén(IV)-gyel való reakciójában meghatároztam a végabszorbanciákat úgy, hogy a két reagens összekeverését követően spektrumokat vettem fel különböző időpillanatokban, akár hosszú időskálán is. A mérések során Job-módszert alkalmaztam állandó kinonkoncentráció esetén [188,189]. Adott hullámhosszon a végtermékek abszorbancia értékét ábrázoltam a kinon-kén(IV) koncentrációk arányainak függvényében és az ábrázoláson látható töréspont meghatározta az adott származék esetén a kinon-kén(IV) reakció sztöchiometriáját.

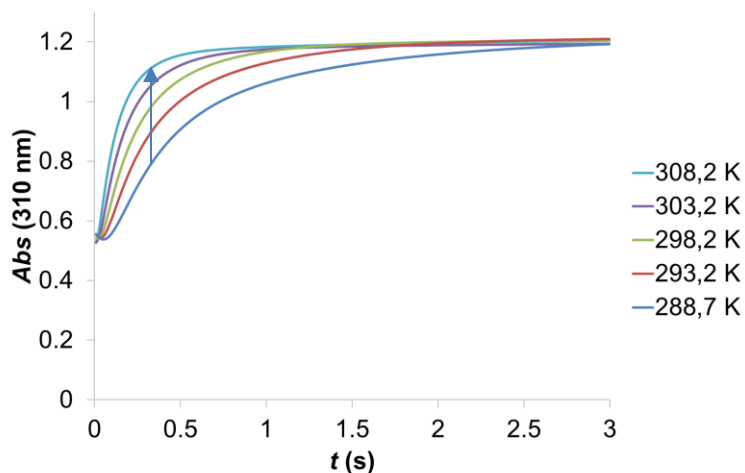
Minden vizsgált **QR** esetén két pH-értéken részletes kinetikai méréseket végeztem el. Megállapítottam, hogy a kinetikai görbék illesztései során meghatározott sebességi együtthatók értékeit a pH-értéke befolyásolta. A sebességi együtthatók értékeit szintén kétexponenciális függvényvel való illesztésből határoztam meg MicroMath Scientist program segítségével. A 23. ábrán példaként a **Q** és kén(IV) reakció pH-függő mérése látható. Megfigyelhető, hogy a pH-értékének növelésével a reakció sebessége nőtt. Minden további származék (**QCl**, **Q-2,5-Cl₂**, **Q-2,6-Cl₂**) esetén szintén ez a tendencia volt tapasztalható.



23. ábra: **Q** és kén(IV) reakciójának gyorskinetikai mérése során mérhető abszorbanciaváltozás (300 nm),
pH-függő vizsgálat

$c(\mathbf{Q}) = 0,50 \text{ mM}$, $c(\text{S(IV)}) = 5,00 \text{ mM}$, $t_{\text{teljes}} = 40 \text{ s}$,
(acetát puffer) $\text{pH} = 3,6\text{--}5,5$, $I = 1,0 \text{ M}$, $T = 298,2 \text{ K}$

A hőmérsékletnek is volt hatása a vizsgált kinonszármazékok és kén(IV) reakciójára, erre látható egy példa a 24. ábrán. Az ábra azt mutatja, hogy a **Q-2,6-Cl₂** és kén(IV) reakciójában a hőmérséklet növelésével a reakció sebessége is nőtt. Minden további vizsgált kinonszármazék esetén is ezt tapasztaltam. Az így detektált kinetikai görbéket szintén kétexponenciális függvénnyel illesztettem.



24. ábra: **Q-2,6-Cl₂** és kén(IV) reakciójának gyorskinetikai mérése során mérhető abszorbanciaváltozás (310 nm),
hőmérsékletfüggő vizsgálat

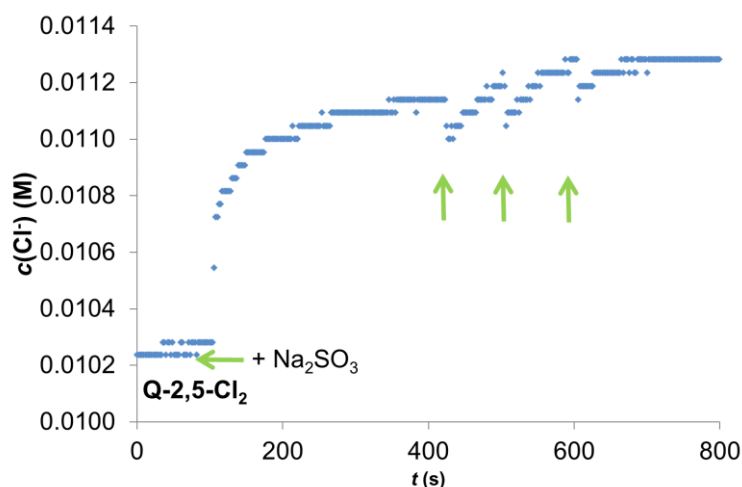
$c(\text{Q-2,6-Cl}_2) = 0,50 \text{ mM}$, $c(\text{S(IV)}) = 5,00 \text{ mM}$, $t_{\text{teljes}} = 3 \text{ s}$,
(acetát puffer) $\text{pH} = 4,5$, $I = 1,0 \text{ M}$, $T = 288,7\text{--}308,2 \text{ K}$

4.2.2. Termékek azonosítása

Bármilyen modell felállítása előtt cél, hogy a végtermékek szerkezetét pontosan azonosítsuk. Kezdeti terveim szerint a halogenidet a kinongyűrűről valamely módon szerettem volna eltávolítani kén(IV) segítségével, így ennek igazolására a halogéntartalmú kinonszármazékok (**Q-2,6-Cl₂**, **Q-2,5-Cl₂**, **QCl**) esetén kloridion-szelektív elektródos méréseket végeztem el. **Q-2,5-Cl₂** puffereletlen közegű mérés során azt tapasztaltam, hogy 1 ekvivalens klór disszociált a kinongyűrűről, azaz redukzív dehalogénezés történt. Így igazoltam, hogy halogéntartalmú kinonszármazék átalakítása kén(IV)-gyel lehetséges. A mérés során kapott eredményemet a 25. ábra mutatja.

Kezdetben a **Q-2,5-Cl₂** oldat elektródpotenciál értékét KCl oldattal a mintához adott kén(IV) oldat elektródpotenciál értékére állítottam be (a kén(IV)

oldat szennyezésként kloridiont tartalmazott). Az ábrán megfigyelhető, hogy az így előkészített mintában 100 s-ig nem, majd 100 s után, azaz a kén(IV) oldat első „adagjának” hozzáadását követően a kloridion koncentrációja hirtelen megnőtt. 400, 500, illetve 600 s-nál újból kén(IV) oldatot adtam a rendszerhez, azonban ezen származék esetén ilyen körülmények között sem disszociált a kinongyűrűről a második kloridion.



25. ábra: **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) reakciójában mérhető kloridion koncentráció változása puffereletlen közegben

$t = 0 \text{ s}$: $c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 1,0 \text{ mM}$, $V(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 20,0 \text{ cm}^3$, $c(\text{KCl}) = 10,0 \text{ mM}$,

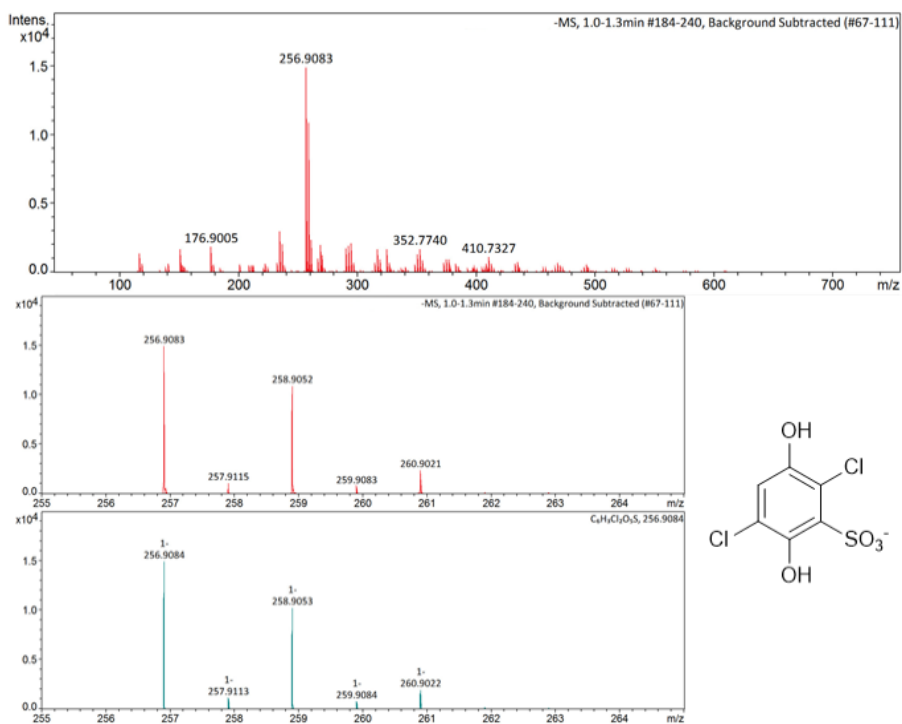
$t = 100 \text{ s}$: $c(\text{S(IV)})_{\text{mintához adott}} = 0,10 \text{ M}$, $V(\text{S(IV)})_{\text{mintához adott}} = 0,5 \text{ cm}^3$

$t_{\text{teljes}} = 800 \text{ s}$, $T = 298,2 \text{ K}$

A számolások előtt pontos koncentrációjú standard KCl oldatsorozattal kalibrációt végeztem el. A minták cellafeszültségének megfelelően a kloridion koncentrációja számolható volt, hiszen a kloridion koncentráció változása az elektródpotenciál értékének változtatásával jár együtt. A számoláshoz a Nernst–Peters-egyenletet használtam.

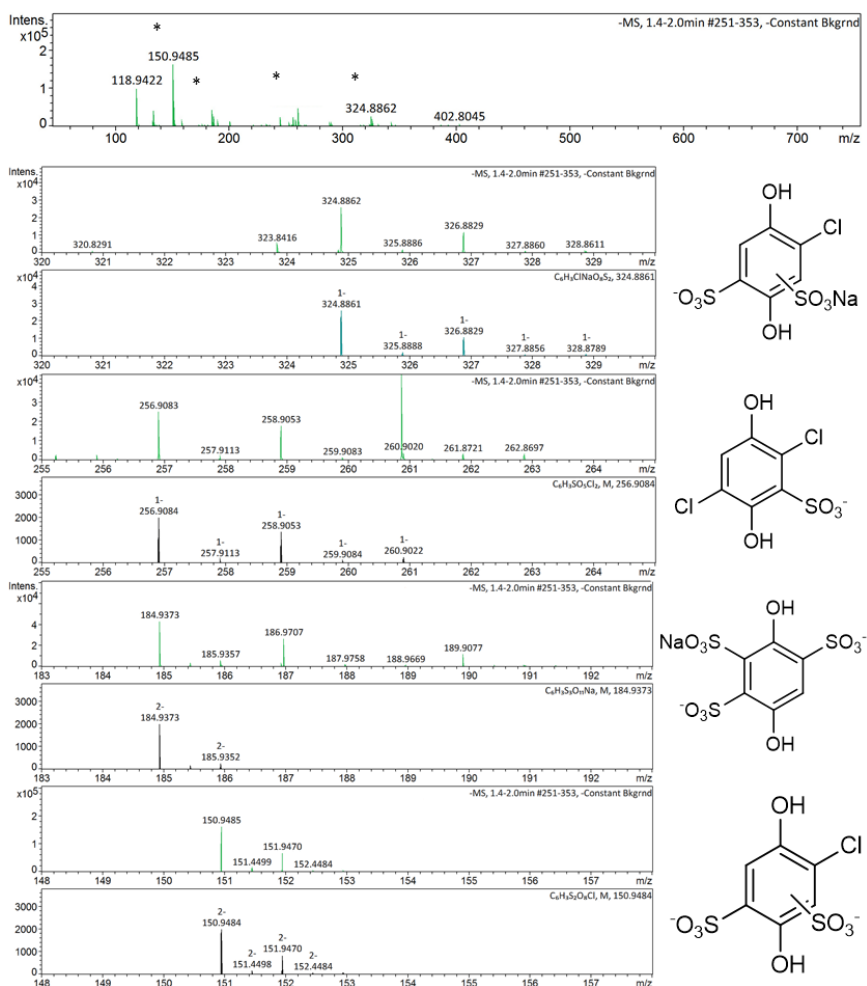
A termékek szerkezetének azonosítására modern nagyműszeres technikákat is alkalmaztam. MS, illetve NMR technikákkal kísértem meg a termékek összetételét megállapítani. NMR technika esetén vízelnyomást alkalmaztam, hogy a reakciókban képződő végtermék szerkezetét azonosítsam, azonban itt egyik kinonszármazék esetén sem kaptam egyértelmű eredményeket, emiatt ezeket az értekezésben nem mutatom be.

MS technikával 1,4-benzokinonszármazékok és kén(IV) puffereletlen és puffertelt közegű reakciójában keletkező végtermékek azonosítását nagyfelbontású tömegspektrometria segítségével elvégeztem (26. és 27. ábra).



26. ábra: **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) puffertelt közegben lejátszódó reakciójában keletkező (vég)termékek tömegspektrometriás azonosítása
 $c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 0,50 \text{ mM}$, $c(\text{S(IV)}) = 5,00 \text{ mM}$,
 (acetát puffer) $\text{pH} = 4,5$, $I = 1,0 \text{ M}$

Minden kinonszármazék esetén azt az eredményt kaptam, hogy puffereletlen közegben több termék is keletkezett, amikhez sikerült egyértelműen összegképleteket is rendelni, a meghatározott pontos tömegek alapján (27. ábra (pl.: **Q-2,5-Cl₂**)). Azonban ugyanezen minták pufferelésével a detektált termékek többsége elbomlott és csak egy terméket mértem minden kinonszármazék esetén (26. ábra (pl.: **Q-2,5-Cl₂**)).



27. ábra: **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) puffereletlen közegben lejátszódó reakciójában keletkező (vég)termékek tömegspektrometriás azonosítása

$$c(\mathbf{Q-2,5-Cl_2}) = 0,50 \text{ mM}, c(\mathbf{S(IV)}) = 5,00 \text{ mM}$$

Utóbbi termék viszont nem a korábbi kísérletekből várható 1:2 sztöchiometriát (kinon-kén(IV)) mutatta, hanem 1:1-et. Az ellentmondás oka, hogy az MS segítségével a végterméket tudtam azonosítani, ami nem feltétlenül egyezik meg a stopped-flow időskáláján vizsgált reakció termékével (és az ennek megfelelő sztöchiometriával). Így azt is megállapítottam, hogy a reakció során keletkező termékek többsége hosszabb idő elteltével elbomlik az alkalmazott puffer hatására és ekkor az egyedüli stabil végterméket sikerült az MS segítségével detektálni.

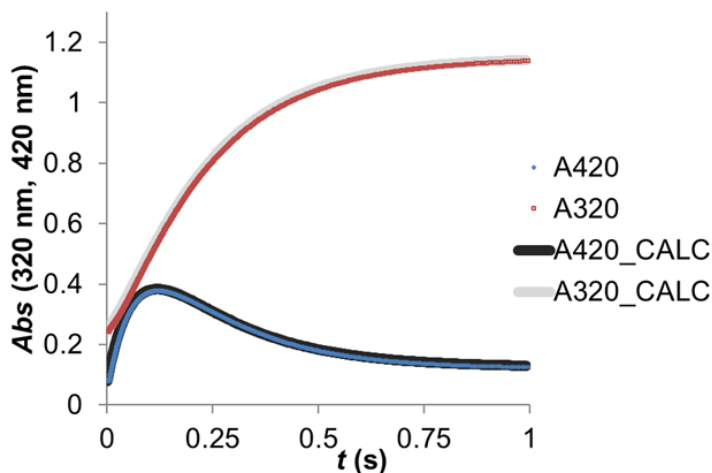
Annak érdekében, hogy meggyőződjek arról, hogy pufferelt közegben a reakció valóban csak egy terméket eredményez, kapilláris elektroforézissel kapcsolt tömegspektrometriás méréseket is végeztem. Ezzel a technikával elérhető, hogy a keletkező termék(ek) a pufferben lévő ionoktól elválasztva jussanak be a tömegspektrométerbe. Így nem fordulhat elő, hogy a pufferben lévő ionok elnyomják a kisebb mennyiségben keletkező termékek ionizációját. Ezek a mérések is azt támasztották alá, hogy több eltérő pH-jú (pH = 3,8–8,5) pufferben (acetát, MES, HEPES) is csak a már korábban bemutatott termék (26. ábra) keletkezett.

4.2.3. Kinetikai görbék illesztései MicroMath Scientist szoftverrel

A mérések során kapott kinetikai görbéket – ahogyan fentebb írtam – MicroMath Scientist szoftverrel illesztettem, a számolást és a modell megalkotásának menetét egy kinonszármazék (**Q-2,5-Cl₂**) esetén mutatom meg.

Kiértékelések során egy, majd két hullámhosszon együttesen illesztettem kétexponenciális függvényvel, mivel a két különböző hullámhossz esetén is ugyanazt a két pszeudo-elsőrendű sebességi állandót kaptam. Az értekezésben összesen csak egy illesztés eredményét mutatom be (28. ábra). Az illesztéseket természetesen minden pH-értéken, hőmérsékleten, minden kinononszármazék

és kén(IV) koncentráció esetén elvégeztem. A 28. ábrán a pontok a mérési adatokat, míg a vonalak az illesztések során kapott görbék jelölik. A számolásokhoz használt modellfájl a függelék 10. ábráján látható (F10.).



28. ábra: **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) reakciójában mért abszorbanciaváltozások illesztései kétexponenciális függvénnyel (MicroMath Scientist program)

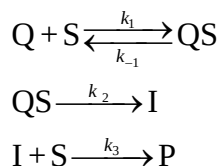
$$c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 0,50 \text{ mM}, c(\text{S(IV)}) = 1,00 \text{ mM}, t_{\text{teljes}} = 1 \text{ s},$$

$$(\text{acetát puffer}) \text{ pH} = 4,5, I = 1,0 \text{ M}, T = 298,2 \text{ K}$$

Az így kapott sebességi együtthatók (κ_1^m , κ_2^m) és feltételezett végtermékek alapján egy modellt írtam fel **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) reakciójára:

$$\text{Q} + 2\text{S} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{I} \xrightarrow{k_2} \text{P}.$$

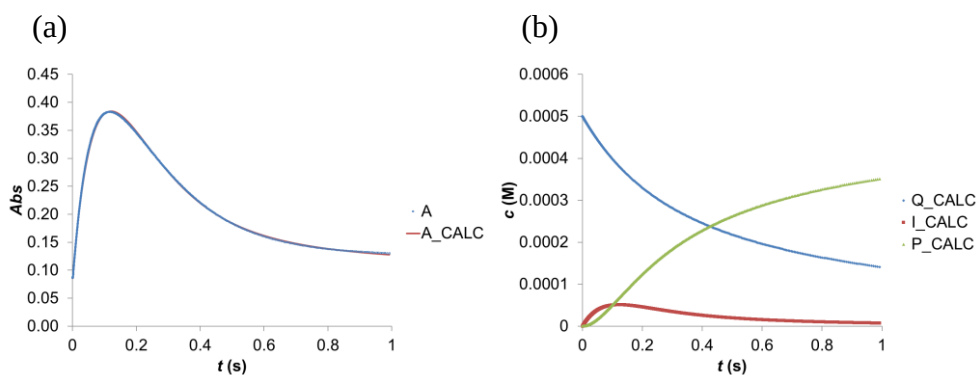
Ezzel a modellel néhány koncentráció arány esetén rossz egyezést kaptam a kinetikai mérések során kapott abszorbancia-idő görbék és a számolt abszorbancia-idő értékek között. Emiatt kezdeti sebességeket határoztam meg, hogy a kén(IV) rendűségét megismerjem. A kezdeti sebességek meghatározásához használt modellfájlt a függelék 11. ábrája mutatja (F11.). Az így kapott eredmények alapján egy újabb modellt állítottam fel (29. ábra) **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) reakció leírására.



29. ábra: **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) reakció leírására használt modellfájl

MicroMath Scientist programban

A 29. ábrán feltüntetett modellel illetve MicroMath Scientist programban különböző kezdeti koncentrációk esetén is jó egyezést kaptam a mért (A) és számolt (A_CALC) abszorbanca-idő görbék között (30. ábra (a)). A 30. ábra (b) részén megfigyelhető, hogy minden időpillanatban ezen modell (F12.) segítségével ki tudtam számolni a kinon (**Q-2,5-Cl₂**), az intermedier (I) és a termék (P) koncentrációit (az ábrán rendre CALC-ként jelölve).



30. ábra: **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) reakciójának mérése és a 29. ábrán található modellel való illesztése során kapott eredmények

MicroMath Scientist program

$c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 0,50 \text{ mM}$, $c(\text{S(IV)}) = 1,00 \text{ mM}$, $t = 1 \text{ s}$, (acetát puffer) $\text{pH} =$

$4,5$, $I = 1,0 \text{ M}$, $T = 298,2 \text{ K}$, $\kappa_1^m = 14,67(3) \text{ s}^{-1}$, $\kappa_2^m = 4,911(8) \text{ s}^{-1}$

Szerettem volna igazolni, hogy ez a modell nem csak egy-egy kiválasztott koncentrációarány esetén írja le jól a mérések során kapott kinetikai görbéket, emiatt a számolást több görbével együttesen végeztem el. Összesen négy különböző kezdeti kén(IV) koncentráció esetén (0,15; 0,50; 1,00; 10,0 mM) illesztettem, amikor a **Q-2,5-Cl₂** kezdeti koncentráció 0,50 mM volt. A számoláshoz használt modellfájl a függelék 13. ábrája mutatja (**F13.**). Az így illesztett görbék esetén szintén jó egyezést kaptam a mért és a számolt görbék között. Azonban ez a számolás sok időt vett igénybe, a MicroMath Scientist program csak kisebb adathalmazok leírására használható egyszerűen és jól.

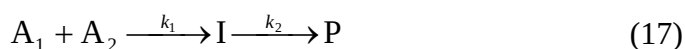
4.2.4. Kinetikai görbék kiértékelése ZiTa szoftverrel

Egy olyan szoftver (ZiTa) segítségével folytattam az illesztéseket, mellyel adott kinonszármazék-kén(IV) reakció során az összes kiindulási koncentráció esetén mért kinetikai görbéket egyszerre tudtam illeszteni, akár egy vagy több hullámhosszon is. A ZiTa programban a paraméterfájl (.ode) két részből állt: egy reakciórend és egy sztöchiometria mátrixból. Az adatfájlokat .exp kiterjesztésű fájlként használtam, ezek tartalmazták a mérési időket és a mért abszorbancia értékeket egy, illetve két hullámhossz esetén.

A számolások azt mutatták, hogy a feltételezett modell jól alkalmazható 2,5-diklór-1,4-benzokinon és kén(IV) reakciójában. A jövőben tervezem a ZiTa szoftverrel a pH-függő mérések értelmezését és egy olyan modell megalkotását, mellyel minden kinonszármazék esetén kapott kinetikai görbével együttesen számolnék. Ez a feladat azonban nem triviális és hosszadalmas lehet.

4.2.5. Modell reakció matematikai leírása

A kén(IV) és az 1,4-benzokinonok közötti reakció kinetikai görbéi esetén (21. ábra) megfigyelhető egy érdekes jelenség, miszerint akkor is, ha a két reaktáns koncentrációja összemérhető (azaz egyik sincs nagy feleslegben a másikhoz képest), a kapott kinetikai görbék kétexponenciális függvénnyel jól leírhatók. Az exponenciális illesztés abban az esetben triviális, ha az egyik reagens nagy feleslegben van a másik reagenshez képest. Ebben a fejezetben ezen érdekes jelenség matematikai analízise során kapott eredményeimet mutatom be. Az analízis során a lentebb felírt kétlépéses modellt (17) használtam, azaz egy olyan folyamatot vizsgáltam, ahol egy vegyes másodrendű folyamatban egy I intermedier képződik, majd ez egy elsőrendű folyamatban továbbalakul P terméké. Az egyszerűsített modellt ((17) egyenlet) amiatt alkalmaztam a számolásaim során, mivel a legtöbb koncentrációarány esetén a visszafelé folyamat elhanyagolható volt (ez a ZiTa illesztések eredményei alapján jött ki). Az alkalmazott modellben az A_1 és az A_2 két különböző kiindulási reagenst jelent. Ezen két reagens reakciójának első lépésében több – nem reaktív – termék is keletkezhet az I mellett, viszont ezek nem befolyásolják a reakció matematikai leírását.



A legtöbb kétlépéses folyamat analitikus megoldása ismert [95,167,169,171], azonban a differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldása egyszerű illesztőszoftverekkel (MicroMath Scientist [183]) is megadható.

4.2.5.1. Paraméterek skálázása

A fentebb leírt modellben ((17) egyenlet) összesen 6 paraméter szerepel: a négy kezdeti koncentráció és a két sebességi együttható. Az analízis során azt feltételeztük, hogy kezdetben az intermedier, illetve a termék nincs jelen, csak a két reaktáns (A_1 és A_2). A számoláshoz célszerű volt skálázott koncentrációkat (a_1, a_2, b, c), sebességi együtthatót (κ), az A_1 és A_2 arányát (σ) és skálázott időt használni, amit a (18) egyenlet mutat.

$$a_1 = \frac{[A_1]}{[A_1]_0} \quad a_2 = \frac{[A_2]}{[A_1]_0} \quad b = \frac{[I]}{[A_1]_0} \quad c = \frac{[P]}{[A_1]_0} \quad (18)$$

$$\kappa = \frac{k_1[A_1]_0}{k_2} \quad \sigma = \frac{[A_2]_0}{[A_1]_0} \quad \tau = k_2 t$$

A skálázott mennyiségek bevezetésének lépései a függelék 14. levezetéseként láthatóak. (F14.). Az így bevezetett skálázott mennyiségek eredményeként a differenciálegyenletek már csak két paramétert tartalmaztak: a κ -t és a σ -t (19).

$$\frac{da_1}{d\tau} = \frac{da_2}{d\tau} = -\kappa a_1 a_2 \quad (19)$$

$$\frac{db}{d\tau} = \kappa a_1 a_2 - b$$

Ha nulla időpontban az intermedier koncentrációja nulla, akkor a differenciálegyenletek egzakt megoldása ismert, ami a következőként adható meg: (20) egyenlet.

$$a_1 = \frac{\sigma - 1}{\sigma e^{(\sigma-1)\kappa\tau} - 1}$$

$$a_2 = \frac{(\sigma - 1)\sigma}{\sigma - e^{(1-\sigma)\kappa\tau}}$$
(20)

$$b = e^{-\tau} - \frac{(\sigma - 1)H(0)}{\sigma(\kappa - \kappa\sigma + 1)} e^{-\tau} - \frac{\sigma - 1}{\sigma e^{(\sigma-1)\kappa\tau} - 1} + \frac{(\sigma - 1)H(\tau)}{\sigma(\kappa - \kappa\sigma + 1)} e^{(1-\sigma)\kappa\tau}$$

$$H(\tau) = {}_2F_1\left(1, 1 + \frac{1}{\kappa(1-\sigma)}, 2 + \frac{1}{\kappa(1-\sigma)}, \frac{e^{(1-\sigma)\kappa\tau}}{\sigma}\right)$$

A ${}_2F_1$ a hipergeometrikus függvény [190], a $H(\tau)$ a következőként adható meg:

$$H(\tau) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\kappa(1-\sigma) + 1}{\kappa(1-\sigma)(n+1) + 1} \frac{e^{(1-\sigma)n\kappa\tau}}{\sigma^n}$$
(21)

Ez a bonyolult matematikai formulákkal leírt kétlépéses folyamat jól jellemezhető kétexponenciális függvénnyel, tetszőleges kezdeti skálázott koncentrációk esetén. A matematikai analízis során a kísérleti hibákat kiküszöbölésére a kinetikai görbéket generáltam, majd az így kapott görbéket kétexponenciális függvénnyel illesztettem. Megvizsgáltam az illesztések hibáit, valamint a kapott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók értékeit. A szimulációk, illetve az illesztések eredményeit a következő (4.2.5.2.) alfejezetekben foglaltam össze.

4.2.5.2. Szimulációk összemérhető reaktánskoncentrációk esetén

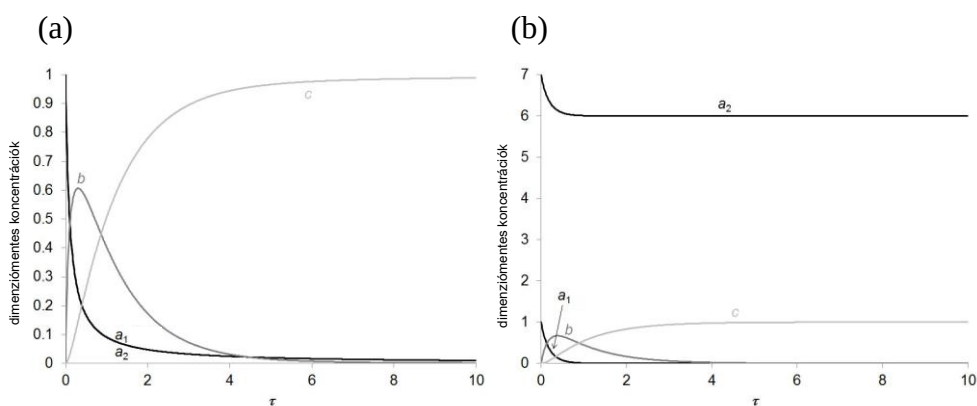
A generált kinetikai görbék esetén a κ és a σ értékeit szisztematikusan változtattam. A paraméter készlet a következő volt: $10 \geq \sigma \geq 1$ és $10 \geq \kappa \geq 0,1$. Mivel 1:1-től különböző reaktánsarány esetében A_2 -vel a feleslegben lévő reaktánst jelöltem ($[A_2]_0 \geq [A_1]_0$), így a σ értéke nem lehetett kisebb egynél. Ha a σ értéke nagyobb 10-nél, az azt jelenti, hogy pszeudo-elsőrendű körülmények valósulnak meg, azaz A_2 nagy (legalább 10-szeres) feleslegben van jelen. Ebben az esetben a kinetikai modell megoldása kétexponenciális függvényként adható meg, így ezzel az esettel nem kellett foglalkoznunk.

Abban az esetben, ha $k_1[A_2]_0 \neq k_2$ és az I, valamint a P kezdeti koncentrációja nulla, szintén kétexponenciális függvényt alkalmazhatunk a kinetikai görbék leírására (F15.). A teljes megoldás megtalálható kinetikakönyvekben is [95]. Az I esetében a két amplitúdó abszolút értéke megegyezik, de előjelük ellentétes, míg P illesztéseinek a két amplitúdó aránya éppen $-k_1[A_2]_0/k_2$. Az abszorbanciajel két amplitúdója a moláris abszorbanciákat is tartalmazza, így ezek aránya tetszőleges értéket vehet fel.

Ha a κ kisebb mint 0,1 ($\kappa < 0,1$) az azt jelenti, hogy a kétlépéses mechanizmus első lépése jóval lassabb, mint a második, így az intermedier koncentrációja olyan kicsi, hogy nem lehet detektálni, azaz egy lépéses folyamatként lehetne leírni a kapott kinetikai görbéket, emiatt ezzel sem számoltam. Ha a κ nagyobb mint 10 ($\kappa > 10$), akkor az intermedier gyakorlatilag 100%-ban képződik egy gyors reakciólépésben (ez exponenciális függvénnyel illeszthető), majd egy ettől sokkal hosszabb időskálán követhetjük a bomlását (ez szintén exponenciális függvénnyel írható le).

Skálázott időt használtam, ahogyan ezt a (18) egyenlet mutatja. Az értékei a legtöbb generált görbénél 0 és 10 közé estek (0–10) 0,01 skálázott

időközönként. Értelmszerűen voltak olyan kezdeti paraméterkészletek, mely során a termék a skálázott idő alatt nem alakult ki teljes mértékben (**F16.**). A szimulált görbék jobb összehasonlítása érdekében, azonban hasznos volt azonos skálázott időt használni valamennyi számolás esetén. A szimulált görbékre két példát a 31. ábra mutat, ahol megfigyelhető, hogy a kiindulási anyagok, az intermediér vagy a termék dimenziómentes koncentrációi hogyan változnak a skálázott idő függvényében.



31. ábra: Szimulált kinetikai görbék,

A_1 , A_2 , P és I dimenziómentes koncentrációinak (a_1 , a_2 , b , c) változása

a skálázott idő (τ) függvényében [191]

(a): $\kappa = 10$, $\sigma = 1$, (b): $\kappa = 8$, $\sigma = 7$

Az ábra (a) és (b) része közötti eltérést a kiindulási anyagok koncentrációarányai, valamint a sebességi együttható skálázott értékei közötti különbség okozza.

4.2.5.3. Kétexponenciális illesztéssel kapott eredmények

Ahogy fentebb olvasható, a szisztematikusan generált kinetikai görbéket ezután kétexponenciális függvénnyel illesztettem ((22) egyenlet).

$$f(\tau) = C_1 e^{-\kappa_1 \tau} + C_2 e^{-\kappa_2 \tau} + E \quad (22)$$

A legkisebb négyzetek módszerét használtam, azaz meghatároztam, hogy milyen paraméterértékek (C_1 , κ_1 , C_2 , κ_2 , E) mellett van az S_b és S_c függvényeknek minimuma.

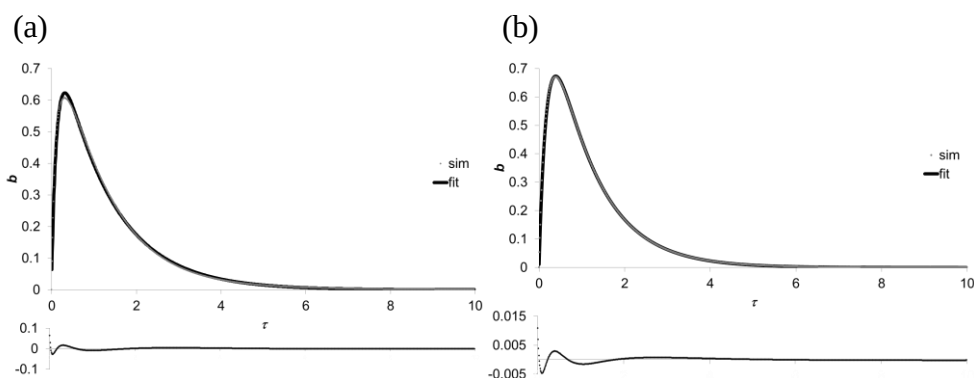
$$S_b(C_1, \kappa_1, C_2, \kappa_2, E) = \sum_{i=0}^{1000} (b(0.01i) - f(0.01i))^2 = \sum_{i=0}^{1000} (b_i - f_i)^2 \quad (23)$$

$$S_c(C_1, \kappa_1, C_2, \kappa_2, E) = \sum_{i=0}^{1000} (c(0.01i) - f(0.01i))^2 = \sum_{i=0}^{1000} (c_i - f_i)^2$$

Ismert, hogy a (22) egyenletben szereplő κ_1 , illetve κ_2 értékei felcserélhetők [95,169]. Ez okozza azt, hogy csak kísérleti eredményeket felhasználva nem lehet egyértelműen eldönteni, hogy az első, vagy a második folyamathoz tartozó sebességi együttható értéke a nagyobb vagy sem. Ennek eldöntéséhez minden esetben további, nem kinetikai információkra van szükség. A számolás során az egyszerűség kedvéért a κ_1 értéke mindig a nagyobbik volt a két pszeudo-elsőrendű sebességi állandó (κ_1 és κ_2) közül. A két pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értéke soha nem volt egyenlő, mivel ekkor egy egyexponenciálissal történő illesztés valósult volna meg, aminek amplitudója: $C_1 + C_2$ lett volna.

Az analízis folyamata során a szimulált intermedier (b) és termék (c) skálázott koncentrációit illesztettem. A reakció végére az intermedier skálázott koncentrációja 0, míg a terméké 1 volt. Az analízis során a (22) egyenletben szereplő E értékét azonban nem rögzítettem ezekre az értékekre, minden esetben ezen értékeket is számoltam. Ennek ellenére az illesztések során meghatározott E értékek b -re és c -re nézve rendre közel 0-nak és 1-nek adódtak. A legnagyobb eltéréseket a várt és számolt E értékek között azokban az esetekben tapasztaltam, amikor a σ (1 vagy 2) és a κ értékei (0,1–1) is kicsik voltak. Ez azzal magyarázható, hogy a rendszer ezekben az esetekben volt legtávolabb a pszeudo-elsőrendű körülményektől.

A 32. ábrán az intermedier skálázott koncentrációjának illesztésére két példa látható.



32. ábra: Az intermedier (I) dimenziómentes koncentrációjának szimulált (sim) és illesztett (fit) görbéi a skálázott idő (τ) függvényében reziduum függvénnyel [191]

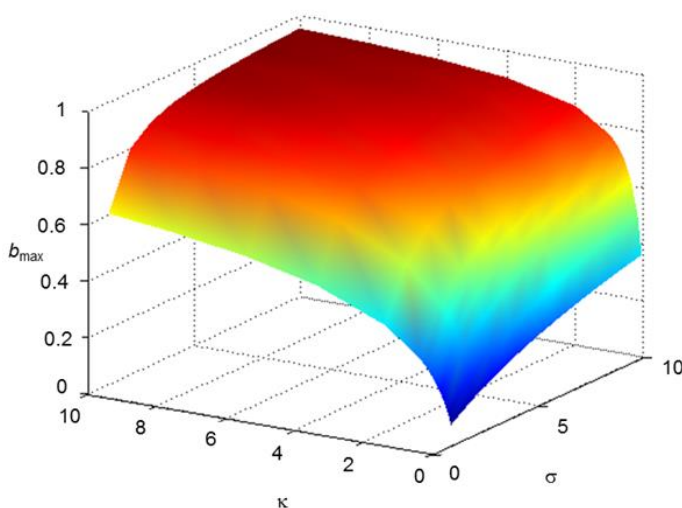
(a): $\kappa = 10$, $\sigma = 1$ (legnagyobb hibával terhelt illesztés)

(b): $\kappa = 8$, $\sigma = 7$ (átlagos hibával terhelt illesztés)

Az ábra (a) része a legnagyobb hibával terhelt illesztést mutatja. Megfigyelhető, hogy a reziduum függvény kezdetben 7%-kal növekedett, majd hirtelen lecsökkent. Az ábra (b) részén egy átlagos hibával terhelt számolás eredménye látható, itt már a reziduum függvény jóval kisebb értékeket vett fel (max. 1% hiba), de itt is hasonló tendencia figyelhető meg. A függvényben ezt a jelenséget pszeudo-elsőrendű körülmények között egylépéses folyamatok esetén már leírták [95].

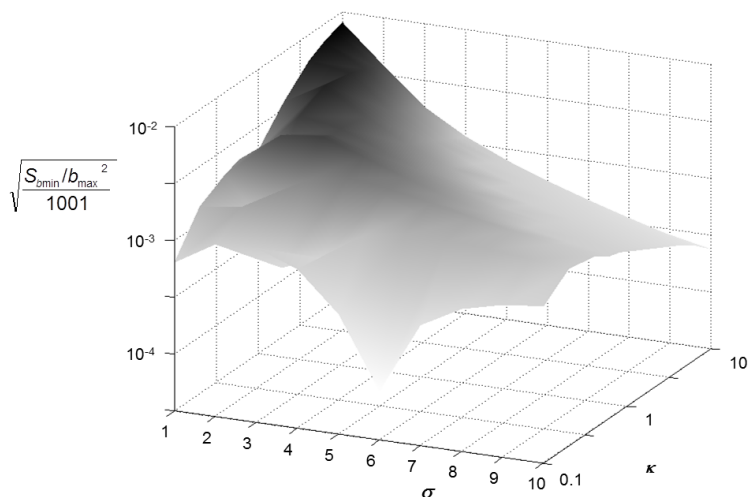
A b (intermedier) skálázott koncentráció-idő görbéinek illesztéseiből meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat a κ_{b1} és κ_{b2} jelöli.

Az intermedier illesztései során a $b_{\max}$ értékeit (azaz az intermedier maximális koncentrációját) meghatároztam, ezeket a függelék 17. ábrája mutatja (F17.). A $b_{\max}$ értékeket a σ és κ függvényében ábrázolva megfigyelhető, hogy az így létrejövő felület maximum értéket mutat, ha a σ és a κ értékei is nagyok (33. ábra).



33. ábra: $b_{\max}$ értékei a σ és a κ függvényében [191]

A négyzetösszeg eltérés függvény tényleges minimum értéke (S_{bmin}) használható az illesztés jóságának jellemzésére: ha ennek értéke kicsi, akkor az illesztés pontos. Természetesen az S_{bmin} értéke attól is függ, hogy az intermedierből maximum mennyi képződik a reakció során (b_{max}), azaz a két parameter (σ , κ) értékétől. Ha az intermedier maximális koncentrációja kisebb, az már önmagában is kisebb S_{bmin} értéket jelent. Ahhoz, hogy a b illesztéseinek jóságát össze lehessen hasonlítani, egy S_{bmin}/b_{max}^2 hányadost számoltam. A hányados értékeit osztottam a szimulált összes ponttal (1001), majd ennek a hányadosnak a gyökét ábrázolva (34. ábra) a σ és a κ értékek függvényében, egyértelműen látható az illesztések pontossága az egész adathalmaz esetén.



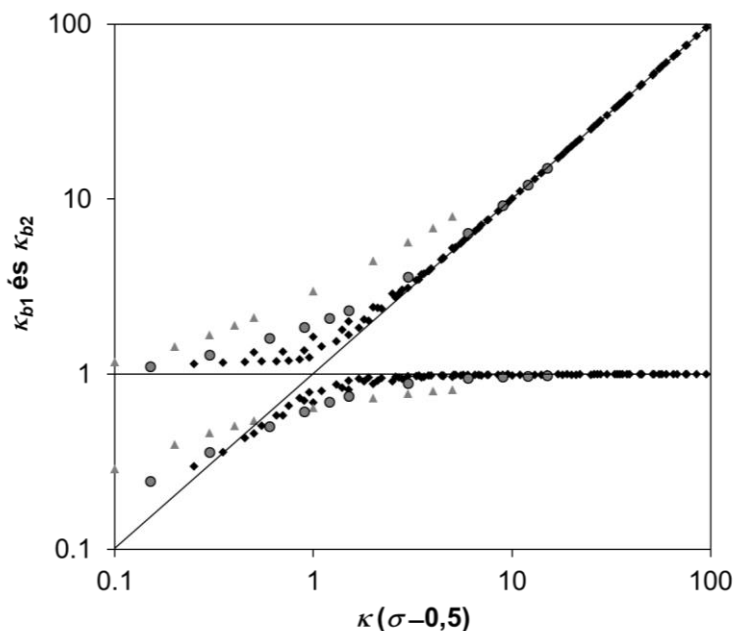
34. ábra: $A \sqrt{\frac{S_{bmin}/b_{max}^2}{1001}}$ a σ és a κ értékeinek függvényében, ahol a

$\sqrt{\frac{S_{bmin}/b_{max}^2}{1001}}$ és a σ értékeinek skálája logaritmikus [191]

Az ábrázolás során használt adatokat a függelék 18. ábrája mutatja (F18.). A 34. ábrán látható, hogy nagyobb σ értékek esetén kisebb $S_{b\min}/b_{\max}^2$ értékeket kaptam. Továbbá megfigyelhető, hogy akkor nagy az átlagos hiba értéke, ha a κ értéke nagy, ugyanakkor a σ értéke kicsi.

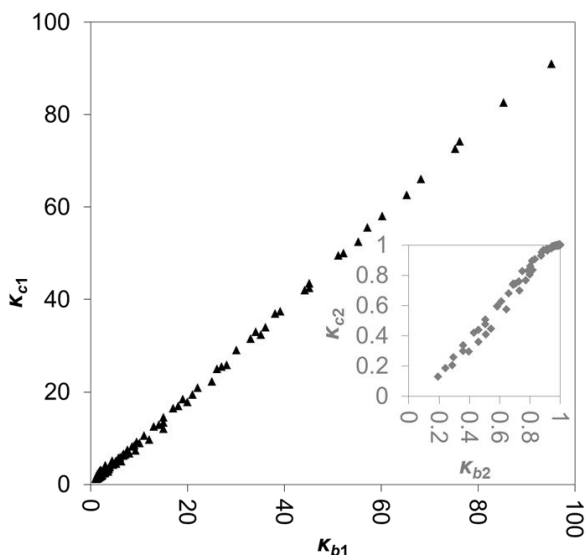
Egy irreverzibilis kétlépéses folyamat többexponenciális illesztésénél kapott sebességi együtthatók nem csatolódnak egymással, hanem közvetlenül az egyes reakciólépések pszeudo-elsőrendű sebességi állandóit tükrözik [95]. Ezen klasszikus közelítés alapján az általunk felírt reakció ((17) egyenlet) esetén a sebességi együtthatók a következőként adhatók meg: $k_1[A_2]$ és k_2 .

Egylépéses folyamatoknál leírták, hogy A_2 átlag koncentrációját figyelembe véve jobb közelítés érhető el, mint a kezdeti koncentrációkat alkalmazva [95]. A fentebb leírt esetben ez: $[A_2]_0 - [A_1]/2$, ami – alkalmazva a skálázott időt és koncentrációkat – az első lépés esetén $\kappa(\sigma - 0,5)$ -ként adható meg. A következő (35.) ábra a meghatározott κb_1 és κb_2 értékeit mutatja a $\kappa(\sigma - 0,5)$ függvényében. Az értékek a várttal megegyeznek, látható, hogy az egyik κ közel minden számolás során 1-nek adódott. Az így meghatározott sebességi együtthatók alkalmasak valós sebességi együtthatók értékeinek számítására is nem pszeudo-elsőrendű körülmények között.



35. ábra: A szimulált kinetikai görbék kétexponenciális illesztéseiből kapott skálázott sebességi együtthatók (κ_{b1}, κ_{b2}) értékei a $\kappa(\sigma - 0,5)$ függvényében. Mindkét tengely logaritmikus. (Szürke háromszög a $\sigma = 1$, a szürke kör $\sigma = 2$ esetén kapott értékeket mutatják, feketével az összes többi számolás eredménye látható.) [191]

A kétexponenciális illesztéseket elvégeztem a termék (c) esetén szimulált görbékkel is. Meghatároztam az $S_{\min}$ és a skálázott sebességi együtthatók értékeit (κ_{c1} és κ_{c2}). Várakozásunk szerint a b és c görbék ugyanazokat az információkat hordozták, ezért κ_{c1} -nek meg kellett egyeznie a κ_{b1} -gyel és κ_{c2} -nek azonosnak kellett lennie a κ_{b2} -vel. Ennek igazolására a κ_{c1} -et ábrázoltam a κ_{b1} függvényében, valamint a κ_{c2} -t a κ_{b2} -ében (36. ábra).



36. ábra: Az illesztésekkel meghatározott κ_{c1} a κ_{b1} függvényében, valamint a κ_{c2} értékei a κ_{b2} függvényében [191] hivatkozás alapján

Az illesztett pontok a grafikonon nagyon keskeny sávban láthatóak, ami a kiváló korrelációt erősíti meg. Lényegében ugyanazon sebességi együtthatók határozhatók meg az I vagy a P skálázott koncentrációinak illesztései során. Ez azt jelenti, hogy a két koncentráció (I, P) változása közül elegendő csak az egyiket mérni, ennek ismerete elegendő kinetikai információk megismeréséhez.

4.2.5.4. Abszorbancia: mérés során detektált jel

A kísérletek során mért jel gyakran a különböző anyagok koncentrációjával arányos jelek lineáris kombinációjából adódik. A spektroszkópiai módszerek során mért jel nagy időfelbontású, emiatt ez általánosan és jól használható kinetikai adatok meghatározására. Abszorbancia méréskor a detektált jel a következőkből adódik össze:

$$\text{Abs} = \varepsilon_{A_1}[A_1] + \varepsilon_{A_2}[A_2] + \varepsilon_I[I] + \varepsilon_P[P] \quad (24)$$

ahol az ε értékek az adott komponensre vonatkozó moláris abszorpciós koefficienseket jelentik. Érdekes kiemelni, hogy a kinetikai adatok jól értelmezhetők anélkül is, hogy az ε valós értékeit független kísérletből ismernénk. Abban az esetben, ha csak az intermedierek és a terméknek van elnyelése, a négyzetösszeg függvény a következő módon adható meg:

$$S_{\text{Abs}}(C_1, \kappa_1, C_2, \kappa_2, E) = \sum \left(\varepsilon_1[A]_0 b_i + \varepsilon_P[A]_0 c_i - C_1 e^{-\kappa_1 \tau_i} - C_2 e^{-\kappa_2 \tau_i} - E \right)^2 \quad (25)$$

A pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók értékeinek (κ_1 és κ_2) meghatározása során – ahogyan fentebb írtam – ugyanazokat a paramétereket kaptam. Függetlenül attól, hogy milyen hullámhosszon követtem a reakciót, azaz, hogy a detektálási hullámhossz a köztitermékre vagy a végtermékre jellemző-e. Ezt figyelembe véve a C_1 , C_2 és E értéke a következő módon adható meg: $C_1 = \varepsilon_1[A_1]_0 C_{b1} + \varepsilon_1[A_1]_0 C_{c1}$, $C_2 = \varepsilon_1[A_1]_0 C_{b2} + \varepsilon_1[A_1]_0 C_{c2}$, $E = \varepsilon_1[A_1]_0 E_b + \varepsilon_1[A_1]_0 E_c$. Az S_{Abs} deriváltjait a függelék 19. levezetése mutatja (F19.). Abban az esetben, ha nem csak az intermedierek és a terméknek van elnyelése, már bonyolultabb összefüggésekről van szó.

4.2.5.5. Sebességi együtthatók értékeinek meghatározása globális illesztéseket megelőzően

Ez a matematikai analízis igazolta, hogy kétexponenciális függvénnyel nem pszeudo-elsőrendű körülmények között jól leírhatók azok a kétlépéses vegyes másodrendű folyamatok, amikből egy köztiterméken keresztül egy

termék keletkezik. A vizsgálat eredményei a kísérletes munka (kinonszármazékok és kén(IV) reakciói) során mért kinetikai görbékkel és a meghatározott sebességi együtthatókkal jó egyezést mutattak. Ami azt jelenti, hogy a **QR** és kén(IV) reakciói a fentebb leírt modellel jól értelmezhetők.

A **QR** és kén(IV) közötti reakció 29. ábrán szereplő mechanizmusának k_1 és k_2 sebességi együtthatói jól becsülhetők a 35. ábrát felhasználva, még a globális illesztések elvégzését megelőzően, a különböző arányoknál mért abszorbancia-idő görbék (26) egyenlet szerinti kétexponenciális illesztéseinek pszeudo-elsőrendű sebességi állandói alapján (κ_1^m és κ_2^m).

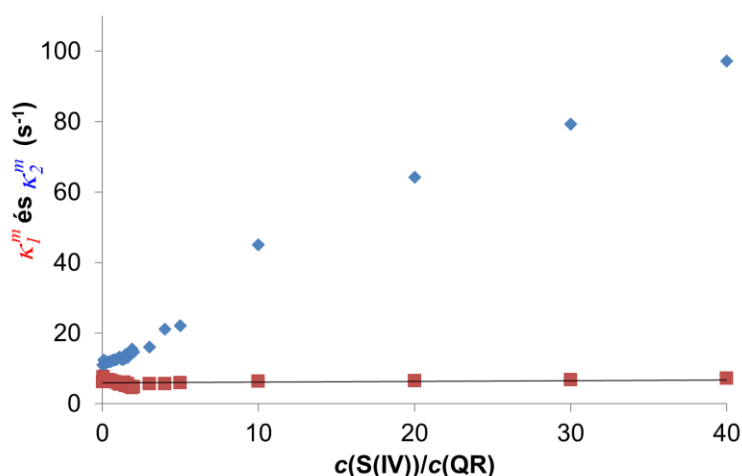
$$f(t) = D_1 e^{-\kappa_1^m t} + D_2 e^{-\kappa_2^m t} + G \quad (26)$$

Mivel $\kappa_1 = 1$ és $\kappa_2 = \kappa(\sigma-0,5)$ (35. ábra), így – figyelembe véve a (18) és (26) egyenleteket – a skálázott és nem skálázott paraméterek és változók között a következő kapcsolat írható fel.

$$\begin{aligned} \kappa_1 \tau &= \kappa_1^m t = \kappa_1 k_2 t \\ \kappa_2 \tau &= \kappa_2^m t = \kappa_2 k_2 t \\ \kappa_1^m &= \kappa_1 k_2 = k_2 \\ \kappa_2^m &= \kappa_2 k_2 = \kappa(\delta-0,5) k_2 = \frac{k_1 [A_1]_0}{k_2} \left(\frac{[A_2]_0}{[A_1]_0} - 0,5 \right) k_2 = k_1 ([A_2]_0 - 0,5 [A_1]_0) \end{aligned} \quad (27)$$

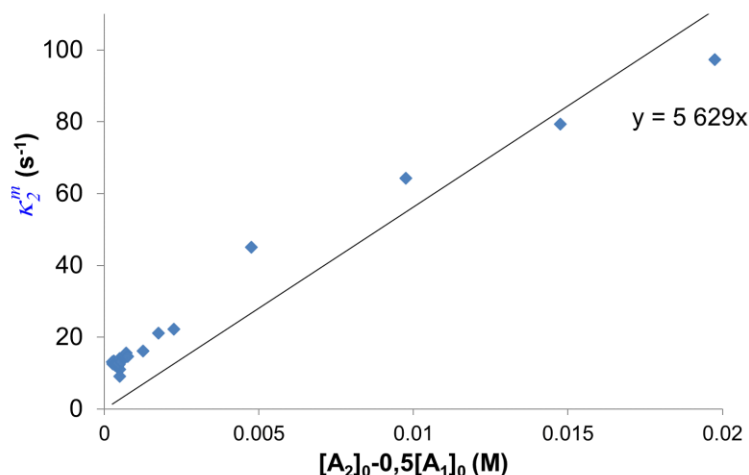
A kinetikai méréseim során a S(IV) koncentrációját változtattam széles koncentrációtartományban, míg az 1,4-benzokinonok koncentrációja gyakorlatilag állandó volt (0,50 mM). Így tehát ha a különböző S(IV)-koncentrációk és 0,50 mM kinonkoncentráció esetében kapott két pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót (κ_1^m és κ_2^m) ábrázoljuk a S(IV) és **QR** kezdeti koncentrációarányának a függvényében, akkor a 29. ábrán szereplő modell k_2

sebességi együtthatója a kettő közül az a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható lesz, aminek az értéke nem függ a két reagens arányától. Ezt mutatja be a 37. ábra, ahol a piros színnel jelölt κ_1^m értékek átlaga a 29. modellben szereplő k_2 .



37. ábra: Pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók a $S(IV)$ és $Q-2,5-Cl_2$ kezdeti koncentrációarányának függvényében, ahol a κ_1^m pontokra illesztett 0 meredekségű egyenes tengelymetszete ($6,58 \text{ s}^{-1}$) a 29. mechanizmusban szereplő k_2 becsült értéke

A 29. mechanizmus k_1 értékének a becsléséhez ki kell számolni minden $QR-S(IV)$ arány esetében az $([A_2]_0 - 0,5[A_1]_0)$ értéket. Abban ez esetben, ha a QR van feleslegben (azaz az 1,4-benzokinonszármazék az A_2 reagens), akkor $([A_2]_0 - 0,5[A_1]_0) = 0,00050 - 0,5 \cdot c_{S(IV),0}$. Ha a $S(IV)$ van feleslegben (azaz a $S(IV)$ az A_2 reagens), akkor $([A_2]_0 - 0,5[A_1]_0) = c_{S(IV),0} - 0,00025$. Az így kiszámolt $([A_2]_0 - 0,5[A_1]_0)$ érték függvényében ábrázolva a 37. ábrán kékkkel jelölt κ_2^m értékeket egy egyenest kapunk (38. ábra), amelynek a meredeksége megadja a 29. mechanizmusban szereplő k_1 becsült értékét (ez esetben $\sim 5600 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).



38. ábra: Pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók a $S(IV)$ és $Q-2,5-Cl_2$ kezdeti koncentrációarányának függvényében, ahol κ_2^m pontokra illesztett 0 tengelymetszetű egyenes meredeksége a 29. mechanizmusban szereplő k_1 becsült értéke

A 38. ábra értelmezéséhez hozzátartozik, hogy már a 35. ábrán sem volt jó illeszkedés kis $\kappa(\sigma-0,5)$ értékeknél. A szimulált kinetikai görbék és ezek matematikai elemzésének a tanulsága: ezen kinetikai görbék pontosan nem írhatók le kétexponenciális függvényekkel, de ezt a függvényt alkalmazva igen jól közelíthetők. Főként, ha – a szimulációkkal ellentétben – az adatoknak még hibája is van, ahogyan azt kísérleti adatoknál mindig tapasztaljuk. Ugyanakkor ez az ábrázolás (38. ábra) nagyban segít abban, hogy még a kinetikai illesztő szoftverekkel (pl.: ZiTa) való illesztés elvégzése előtt megbecsüljük legalább nagyságrendileg a sebességi együtthatók értékét (ebben az esetben $\sim 5600 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Erre azért van szükség, mert egy ilyen, viszonylag összetett modell számolása/illesztése esetén, ha az illesztendő paraméterek kiindulási értékei távol vannak a tényleges értékektől nagyon hosszadalmas lehet vagy akár lehetetlen is a pontos értékek kiszámítása.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkám mozgatórugója az volt, hogy az 1,4-benzokinonok fotokémiai és redoxi tulajdonságait tanulmányozzam, mivel ezen vegyületeknek fontos szerepe lehet a jövőben a napenergia hasznosításában, emellett a kinonok egyik származéka a víztisztítás mellékterméke, ami akár rákos megbetegedés kialakulásához is vezethet.

Munkám során célul tűztem ki, hogy egy gyors és jól használható módszert dolgozzak ki fotokémiai folyamatok követésére. Így egyszerűen és gyorsan el lehet dönteni, hogy az adott vegyület alkalmas-e napenergia hasznosítására. Ennek megállapítására a folyamat kvantumhasznosítási tényezőjét szokás megadni, így munkám során célom volt, hogy a módszer kidolgozása mellett ez is könnyen megadható legyen.

A halobenzokinonok a víztisztítás káros melléktermékei, így ezek átalakítása kevésbé mérgező vegyületekké nélkülözhetetlen. Az uszoda- és ivóvizekben jelenlévő halobenzokinonok elősegíthetik a húgyúti rákos betegségek kialakulását. Emiatt másik célom az volt, hogy ezen származékokat valamilyen módon átalakítsam.

A fotokémiai és a redoxireakciók vizsgálata során kapott eredményeimet egymástól elkülönítve foglaltam össze az értekezésemben: elsőként a fotokémia, majd a redoxireakciók vizsgálatai során kapott eredményeimről írtam.

A fotokémiai folyamatok követésére megalkotott módszer során az 1,4-benzokinont és származékait használtam modellvegyületként, mivel ezen származékok fotoreakciói a szakirodalomból jól ismertek. Az alkalmazott módszer egy pH-sztát technika volt, aminek segítségével 1,4-benzokinonszármazékok fotokémiai reakciójában képződő hidroxikinonszármazékok képződését követhettem. A hidroxikinonszármazékok

gyenge savak, azaz fotokémiai reakcióban ezen vegyületek képződése a pH-értékének változásával jár. A pH-sztát technikával a pH-értékét állandó értéken tartottam, így a hidroxikínonszármazékok képződése jól követhető volt. A pH-sztát titrálási görbék kiértékeléséhez a következő (13) egyenletet használtam:

$$\frac{dV_{\text{KOH}}}{dt} = \alpha \frac{\Phi_p \Phi}{c_{\text{KOH}}} \left(1 - 10^{-\ell (\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\Phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}})) / (V_{\text{KOH}} + \alpha V_0)} \right) \frac{(\alpha V_0 c_0 - V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}}) \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}}}{\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\Phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}})} \quad (13)$$

Az értekezésben ezen egyenlet megalkotásának lépéseit és az ebben szereplő paraméterek értékeinek meghatározását összegeztem. A számolás során az egyenletben szereplő paraméterek közül összesen kettőt illesztettem (α és Φ), a többit rögzítettem. A rögzített paramétereket független mérések segítségével határoztam meg. Részletesen kitértem a lámpa fotonfluxusának, illetve az optikai úthossz pontos értékének meghatározására. A számított paraméterek értékeit egyes kinonszármazékok esetén az értekezés 1. táblázatában foglaltam össze.

Munkám során a mérések, illesztések mellett fontos volt a felírt egyenlet robosztusságát is megvizsgálnom. Megállapítottam, hogy számos paraméter a pH-sztát titrálási görbék időskáláját ($\varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}}$, $\varepsilon_{\Phi}^{\text{fin}}$, Φ és Φ_p), míg más paraméterek a görbe maximális értékeit (V_0 , c_0 , c_{KOH} és α) befolyásolták. Az ℓ paraméterre nem érzékeny az illesztés abban az esetben, ha az oldat abszorbanciája 2-nél nagyobb.

Megismertem a módszer határait: nagy, illetve kis pH-értékek esetén a meghatározás nehézkes, mivel a sav- vagy lúgoldat pufferként viselkedhet. A HPLC technikát a pH-sztát technikával összevetve igazoltam, hogy ez a módszer jól és pontosan használható fotokémiai reakciók követésére. Ezt támasztotta alá, hogy a kétféle méréssel (HPLC, pH-sztát) meghatározott hidroxikínon koncentrációk megegyeztek (19. ábra).

Kutatómunkám során megvizsgáltam a halobenzokinonok és kén(IV) reakcióit. Céлом volt, hogy a halobenzokinonokat redoxireakcióban valamilyen módon átalakítsam. Néhány kinonszármazék és kén(IV) reakciójának részletes vizsgálatait végeztem el puffereletlen közegben, ahol MRA vizsgálatokkal számos fényelnyelő molekula jelenlétét bizonyítottam.

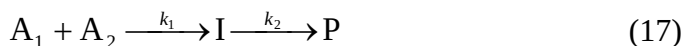
Ezt követően puffertelt közegű méréseket végeztem, melyeknél a használt detektálási hullámhosszakat spectra-kinetic mode segítségével választottam ki. A kén(IV) koncentrációfüggő vizsgálatok azt mutatták minden vizsgált kinonszármazék esetén, hogy a kén(IV) koncentrációjának növelésével a reakció sebessége nőtt. Továbbá kinon-, hőmérséklet- és pH-függő vizsgálatokat is végeztem. Megállapítottam minden vizsgált kinonszármazék esetén, hogy a hőmérséklet és pH-értékének növelésével a reakció sebessége is nőtt. A feltételezett végtermék(ek) szerkezetét szerkezetvizsgáló technikával (MS) azonosítottam. Halobenzokinonok és kén(IV) reakciójában kloridion szelektív elektródos mérésekkel bizonyítottam, hogy kloridion disszociál a gyűrűről, szulfonált hidrokinon képződik, azaz redukzív dehalogénezés valósul meg.

Megismertem a reakció szubsztituens hatását: az elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó kinonszármazékok esetén a reakció stopped-flow időskálás, míg elektronküldő szubsztituenseknél a reakció már hagyományos spektrofotométerben is jól követhető volt.

Kinonszármazékok és kén(IV) reakcióinak leírására egy modellt feltételeztem, a kinetikai görbék illesztésehez MicroMath és ZiTa szoftvereket használtam.

A kinonszármazékok és kén(IV) reakciói vizsgálatánál egy érdekes jelenséget tapasztaltam, aminek elvégeztem a matematikai analízisét. Megfigyelhető volt, hogy nem pszeudo-elsőrendű körülmények mellett is kétexponenciális függvénnyel jól leírható kinetikai görbéket kaptam.

Számolásokat végeztem el annak igazolására, hogy ezen görbék leírására jól használható a kétexponenciális függvény.



Ezen igen egyszerű kétlépéses folyamat ((17) egyenlet) matematikai leírása bonyolult hipergeometrikus függvénnyel értelmezhető.

A matematikai analízisnél nem szerettem volna, hogy a mérések során esetlegesen fellépő hibákkal is számolnom kelljen, emiatt egy adathalmazt szimuláltam. A paramétereket skáláztam a differenciálegyenletek egyszerűsítése érdekében. A szimulált adathalmazt, azaz egy 10×11 -es mátrixot úgy szerkesztettem meg, hogy a paraméterkészletre a következők igazak legyenek: $10 \geq \sigma \geq 1$ és $10 \geq \kappa \geq 0,1$, ahol a σ a két reagens (A_1 , A_2) kezdeti skálázott koncentrációjának arányát, míg κ a skálázott sebességi együtthatót jelenti.

A szimulált görbéket kétexponenciális függvénnyel illesztettem, az illesztett, illetve a szimulált görbék között jó egyezést kaptam. Megvizsgáltam az illesztések pontosságát is. Összefüggést találtam a skálázott sebességi együtthatók értékei között. Megállapítottam, hogy ezen modell reakció ((17) egyenlet) esetén a kétexponenciális függvénnyel való illesztés jól alkalmazható nem pszeudo-elsőrendű körülmények mellett is.

6. SUMMARY

The purpose of my research was to study the photochemical and redox properties of several 1,4-benzoquinone derivatives as these compounds might have an impact on solar energy production in the future. In addition, one of these derivatives is the by-product of water disinfection, which might cause cancer.

My goal was to develop a fast and suitable method enabling the tracking of photochemical processes. Thus, it would be possible to decide easily if a substance is applicable for solar energy production. For this reason, the quantum yield of the process (in which the substance of interest reacts) is to be determined, as usual. Therefore, it was desirable to create a method enabling the easy determination of this quantum yield as well.

Halobenzoquinones are the by-products of water disinfection. The halobenzoquinones present in pool and drinking water might facilitate in the development of urinary cancer diseases, hence it was my additional objective to transform these substances into less toxic ones.

The results of the investigation of photochemical and redox reactions were summarized separately in this dissertation: first, I discussed the results of the photochemical reactions and then a different chapter contained the discussion of the redox reactions.

I used 1,4-benzoquinone and its derivatives as model compounds to follow photochemical reactions, as the photochemical reactions of these compounds are well-known from literature. The applied technique was the pH-stat method, by which I could follow the formation of the 1,4-hydroxy-quinone derivatives in the photochemical reaction of 1,4-benzoquinone derivatives. These hydroxy-quinones are weak acids, their formation affects the pH of the reaction media. The pH was set constant during the reaction with the pH-stat

technique, thus the formation of the hydroxy-quinone derivative was followed. The following equation was used for the evaluation of the pH-stat titration curves:

$$\frac{dV_{\text{KOH}}}{dt} = \alpha \frac{\Phi_P \Phi}{c_{\text{KOH}}} \left(1 - 10^{-\ell (\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\Phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}})) / (V_{\text{KOH}} + \alpha V_0)} \right) \frac{(\alpha V_0 c_0 - V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}}) \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}}}{\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\Phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}})} \quad (13)$$

In this dissertation, I summarized the steps of creating this equation and the determination of the included parameters. During my calculations, all parameters were set except for α and Φ , which were fitted. These set parameters were determined by independent measurements. I also characterized the determination of the photon flux of the lamp and the optical path length in detail. The calculated parameters for each quinone derivatives are summarized in Table 1.

It was important to examine the robustness of the proposed equation. Several parameters affect the shape of the fittings ($\varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}}$, $\varepsilon_{\Phi}^{\text{fin}}$, Φ and Φ_P), while other parameters affect only the maximal value of the curve (V_0 , c_0 , c_{KOH} and α). The curves were independent of the ℓ parameter, which did not affect the curves if it was modified by 20%.

The limitation of this method is that acids or bases can act as buffers in the case of highly acidic or basic circumstances, in which case the determination was problematic. The results obtained from the pH-stat measurements were compared with HPLC determinations. The results obtained by different methods – the hydroxy-quinone concentration-time curves – were identical. Therefore, it was proved that this method can be used well to examine photochemical reactions (Figure 19).

I also optimized a method for the determination of the quantum yields of photochemical reactions if an acid is formed or is a reactant in the reaction.

This method includes the determination of the set parameters in independent experiments, after which the pH-stat measurement and the calculation may be executed.

The reactions of halobenzoquinones and sulfur(IV) was investigated. The goal of the investigation was to transform halobenzoquinones into a less toxic form. The reactions of several quinone derivatives with sulfur(IV) were studied in unbuffered solutions, in which cases the formation of multiple light absorbing molecules was proven with matrix rank analysis.

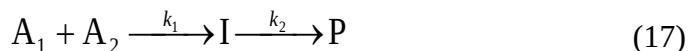
I carried out investigations in buffered solutions, the applied detection wavelengths were determined with spectra-kinetic mode. The reaction rate increased with increasing sulfur(IV) concentration for each quinone derivatives. The dependency upon quinone concentration, temperature and pH was also determined. The reaction rate increased with increasing pH and temperature for each quinone derivatives. The structures of the products were analyzed with mass spectrometry (MS). The dissociation of chloride ion from the quinone ring in the reaction of halobenzoquinones with sulfur(IV) was verified with chloride ion selective electrode measurements. The product is a sulfonated hydroquinone, thus reductive dehalogenation occurred.

The reaction has an interesting substituent effect: for quinone derivatives with electron withdrawing groups, the reaction is rapid (stopped-flow time scale), while electron donating groups make the reaction slower. In this case, the process may be followed with traditional spectrophotometer.

A reaction scheme was suggested as model for the quinone – sulfur(IV) reaction, MicroMath and ZiTa softwares were used for the fittings of the kinetic traces.

An interesting phenomenon appeared in the quinone – sulfur(IV) reaction: the obtained kinetic traces could be fitted with double exponential functions even under non-flooding circumstances. Experiments were carried

out to prove if the double exponential function was well-suited to describe the kinetic traces.



The exact mathematical solution of this simple process can be given with a hypergeometric function. The presence of measurement errors is problematic during the mathematical analysis, so I simulated a dataset. The parameters were scaled to simplify the differential equations. The simulated dataset (which was a 10×11 matrix) was created so that the values of σ and κ were: $10 \geq \sigma \geq 1$ and $10 \geq \kappa \geq 0,1$, where σ was the initial scaled concentration ratio of the 2 reagents (A_1, A_2) and κ was the scaled reaction rate constant.

The simulated curves fitted well to a double exponential function. The precision of the fittings was examined. A correlation was observed in the values of the scaled reaction rate constants. The double exponential function can be applied advantageously even under non-flooding conditions.

7. IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] R.A. Berner, The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition, *Nature*. 426 (2003) 323–326.
- [2] M. Hook, X. Tang, Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change, *Energy Policy*. 52 (2012) 797–809.
- [3] S.K. Michael Hoel, Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming, *Resour. Energy Econ.* 18 (1996) 115–136.
- [4] M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas, Alternative energy technologies, *Nature*. 414 (2001) 332–337.
- [5] J.S. Machele, S.S. Haramkar, V.C. Renge, Review on solar fuels, *Sci. Rev. Chem. Commun.* 3 (2013) 100–109.
- [6] Y. Tian, C.Y. Zhao, A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications, *Appl. Energy*. 104 (2013) 538–553.
- [7] D.G. Nocera, The Artificial Leaf, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 767–776.
- [8] J.H. Kim, D.H. Nam, C.B. Park, Nanobiocatalytic assemblies for artificial photosynthesis, *Curr. Opin. Biotechnol.* 28 (2014) 1–9.
- [9] K. Arifin, E.H. Majlan, W.R. Wan Daud, M.B. Kassim, Bimetallic complexes in artificial photosynthesis for hydrogen production: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 3066–3087.
- [10] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature*. 277 (1979) 637–638.
- [11] N.S. Lewis, G. Crabtree, Basic research needs for solar energy utilization: report of the basic energy sciences workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005, US Department of Energy, Office of Basic Energy Science, 2007.
- [12] R. Reisfeld, New developments in luminescence for solar energy utilization, *Opt. Mater. (Amst)*. 32 (2010) 850–856.
- [13] T.J. Monks, R.P. Hanzlik, G.M. Cohen, D. Ross, D.G. Graham, Quinone chemistry and toxicity, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 112 (1992) 2–16.
- [14] J.M. Bruce, The chemistry of the quinonoid compounds (Vol. 1), in: S. Patai (Ed.), John Wiley and Sons, New York, 1974.
- [15] S.E. Hrudey, J.W.A. Charrois, Disinfection by-products : relevance to human health, IWA, London, 2012.
- [16] C.M. Villanueva, K.P. Cantor, J.O. Grimalt, N. Malats, D. Silverman, A. Tardon, R. Garcia-Closas, C. Serra, A. Carrato, G. Castano-Vinyals, R. Marcos, N. Rothman, F.X. Real, M. Dosemeci, M. Kogevinas, Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through

- ingestion, bathing, showering, and swimming in pools, *Am. J. Epidemiol.* 165 (2006) 148–156.
- [17] A. Jemal, F. Bray, M.M. Center, J. Ferlay, E. Ward, D. Forman, Global cancer statistics, *CA. Cancer J. Clin.* 61 (2011) 69–90.
 - [18] Y. Qian, W. Wang, J.M. Boyd, M. Wu, S.E. Hrudey, X.-F. Li, UV-Induced transformation of four halobenzoquinones in drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 4426–4433.
 - [19] S. Maddila, V.D.B.C. Dasireddy, S.B. Jonnalagadda, Dechlorination of tetrachloro-o-benzoquinone by ozonation catalyzed by cesium loaded metal oxides, *Appl. Catal. B Environ.* 138–139 (2013) 149–160.
 - [20] H. Nohl, W. Jordan, R.J. Youngman, Quinones in biology: Functions in electron transfer and oxygen activation, *Adv. Free Radic. Biol. Med.* 2 (1986) 211–279.
 - [21] B. Nowicka, J. Kruk, Occurrence, biosynthesis and function of isoprenoid quinones, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1797 (2010) 1587–1605.
 - [22] H. Fromm, M. Hargrove, Essentials of Biochemistry, in: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 317–329.
 - [23] R.A. Morton, Introductory account of quinones, in: R.A. Morton (Ed.), *Biochem. Quinones*, Academic Press, New York, 1965: pp. 1–22.
 - [24] F.L. Crane, Distribution of ubiquinones, in: R.A. Morton (Ed.), *Biochem. Quinones*, Academic Press, London, 1965: pp. 183–206.
 - [25] R. Bentley, I.M. Campbell, Biological reactions of quinones, in: S. Patai (Ed.), *Chem. Quinonoid Compd. Part 1*, John Wiley & Sons, New York, 1974: pp. 683–736.
 - [26] M. Kawamukai, Biosynthesis, bioproduction and novel roles of ubiquinone, *J. Biosci. Bioeng.* 94 (2002) 511–517.
 - [27] J.D. Fischer, G.L. Holliday, S.A. Rahman, J.M. Thornton, The structures and physicochemical properties of organic cofactors in biocatalysis, *J. Mol. Biol.* 403 (2010) 803–824.
 - [28] G. Lenaz, R. Fato, G. Formiggini, M.L. Genova, The role of coenzyme Q in mitochondrial electron transport, *Mitochondrion.* 7S (2007) S8–S33.
 - [29] F. L. Crane, Electron transport and cytochromes of sub-cellular particles from cauliflower buds, *Plant Physiol.* 32 (1957) 619–25.
 - [30] A. Kröger, M. Klingenberg, The kinetics of the redox reactions of ubiquinone related to the electron-transport activity in the respiratory chain, *Eur. J. Biochem.* 34 (1973) 358–368.
 - [31] Lester R. L., F.L. Crane, The natural occurrence of coenzyme Q and related compounds, *J. Biol. Chem.* 234 (1959) 2169–2175.
 - [32] D.E. Wolf, C.H. Hoffman, N.R. Trenner, B.H. Arison, C.H. Shunk, B.O. Linn, J.F. McPherson, K. Folkers, Coenzyme Q. I. structure studies on

- the coenzyme Q group, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4752–4752.
- [33] V. Ádám, *Orvosi biokémia*, 4., Semmelweis Kiadó, Budapest, 2016.
 - [34] A. Eberhard, J.W. Hastings, A postulated mechanism for the bioluminescent oxidation of reduced flavin mononucleotide, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 47 (1972) 348–353.
 - [35] M.. Okamura, M.. Paddock, M.. Graige, G. Feher, Proton and electron transfer in bacterial reaction centers, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1458 (2000) 148–163.
 - [36] K. Sakano, M. Takahashi, M. Kitano, T. Sugimura, K. Wakabayashi, Suppression of azoxymethane-induced colonic premalignant lesion formation by coenzyme Q10 in rats, *Asian Pacific J. Cancer Prev.* 7 (2000) 599–603.
 - [37] C. van Oostende, J.R. Widhalm, G.J.C. Basset, Detection and quantification of vitamin K1 quinol in leaf tissues, *Phytochemistry.* 69 (2008) 2457–2462.
 - [38] A.F. Brodie, M.M. Weber, C.T. Gray, The role of vitamin K1 in coupled oxidative phosphorylation, *Biochim. Biophys. Acta.* 25 (1957) 448–449.
 - [39] G. Hauska, M. Büttner, D. Walz, *Bioelectrochemistry: Principles and Practice*, in: P. Gräber, G. Milazzo (Eds.), *Bioenergetics*, 1997: pp. 389–417.
 - [40] S. Butenas, K.G. Mann, Blood coagulation, *Biochem.* 67 (2002) 3–12.
 - [41] B.R. Velthuys, Electron-dependent competition between plastoquinone and inhibitors for binding to photosystem II, *FEBS Lett.* 126 (1981) 277–281.
 - [42] J. Anderson, W. Chow, D. Goodchild, Thylakoid membrane organisation in sun/shade acclimation, *Aust. J. Plant Physiol.* 15 (1988) 11–26.
 - [43] J.-D. Rochaix, Reprint of: Regulation of photosynthetic electron transport, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1807 (2011) 878–886.
 - [44] L.K. Thompson, A.-F. Miller, J.C. De Paula, G.W. Brudvig, Electron donation in photosystem II, *Isr. J. Chem.* 28 (1988) 121–128.
 - [45] F. Muh, C. Glockner, J. Hellmich, A. Zouni, Light-induced quinone reduction in photosystem II, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1817 (2012) 44–65.
 - [46] H. Gerner, Photoprocesses of p-Benzoquinones in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. A.* 107 (2003) 11587–11595.
 - [47] W.N. Hartley, O.H. Little, The course of chemical change in quinol under the influence of radiant energy, *J. Chem. Soc., Trans.* 99 (1911) 1079–1091.
 - [48] W.N. Hartley, A.G.G. Leonard, The absorption spectra of para-benzoquinone, quinol, and quinhydrone in the state of vapour and in

- solution, *J. Chem. Soc., Trans.* 95 (1909) 34–52.
- [49] A.I. Ononye, A.R. McIntosh, J.R. Bolton, Mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solutions. 1. Spin trapping and flash photolysis electron paramagnetic resonance studies, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6266–6270.
 - [50] W. Wang, B. Moe, J. Li, Y. Qian, Q. Zheng, X.-F. Li, Analytical characterization, occurrence, transformation, and removal of the emerging disinfection byproducts halobenzoquinones in water, *Trends Anal. Chem.* 85 (2016) 97–110.
 - [51] A.E. Alegria, A. Ferrer, E. Sepulveda, Photochemistry of water-soluble quinones. Production of a water-derived spin adduct, *Photochem. Photobiol.* 66 (1997) 436–442.
 - [52] A.E. Alegria, A. Ferrer, G. Santiago, E. Sepulveda, W. Flores, Photochemistry of water-soluble quinones. Production of the hydroxyl radical, singlet oxygen and the superoxide ion, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 127 (1999) 57–65.
 - [53] H. Gerner, C. von Sonntag, Photoprocesses of chloro-substituted p-benzoquinones, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 10257–10263.
 - [54] A. Harriman, A. Mills, Photochemistry of anthraquinone-2,6-disodium sulphonate in aqueous solution, *Photochem. Photobiol.* 33 (1981) 619–625.
 - [55] I. Loeff, A. Treinin, H. Linschitz, Photochemistry of 9,10-anthraquinone-2-sulfonate in solution. Intermediates and mechanism, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2536–2544.
 - [56] P.P. Vaughan, N. V. Blough, Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2947–2953.
 - [57] A.D. Broadbent, Photochemical reactions of 9,10-anthraquinones in water, *Chem. Commun.* (1967) 382–383.
 - [58] P.A. Leighton, G.S. Forbes, The photochemical decomposition of benzoquinone in water and in alcohol, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 3549–3559.
 - [59] F. Poupe, A polarographic investigation of photochemical changes in quinones, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 12 (1947) 225–236.
 - [60] H.-I. Joschek, S.I. Miller, Photooxidation of phenol, cresols, and dihydroxybenzenes 1,2, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3273–3281.
 - [61] K.C. Kurien, P.A. Robins, Photolysis of aqueous solutions of p-benzoquinone: a spectrophotometric investigation, *J. Chem. Soc. B.* (1970) 855–859.
 - [62] K. Kano, T. Matsuo, Photochemical reaction of the p-benzoquinones in micellar system, *Chem. Lett.* 2 (1973) 1127–1132.
 - [63] M. Shirai, T. Awatsuji, M. Tanaka, Photolysis of p-benzoquinone in

- aqueous solution. Possibility of a polar mechanism in the primary process, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 1329–1330.
- [64] N.K. Bridge, G. Porter, Primary photoprocesses in quinones and dyes. I. Spectroscopic detection of intermediates, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 244 (1958) 259–275.
- [65] S.M. Beck, L.E. Brus, Transient Raman scattering study of the initial semiquinone radical kinetics following photolysis of aqueous benzoquinone and hydroquinone, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4789–4792.
- [66] I. Kerezsi, G. Lente, I. Fabian, Highly efficient photoinitiation in the cerium(III)-catalyzed aqueous autoxidation of sulfur(IV). An example of comprehensive evaluation of photoinduced chain reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4785–4793.
- [67] A. Pochon, P.P. Vaughan, D. Gan, P. Vath, N. V. Blough, D.E. Falvey, Photochemical oxidation of water by 2-methyl-1,4-benzoquinone: Evidence against the formation of free hydroxyl radical, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 2889–2894.
- [68] G. Lente, J.H. Espenson, Photoreduction of 2,6-dichloroquinone in aqueous solution: Use of a diode array spectrophotometer concurrently to drive and detect a photochemical reaction, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 163 (2004) 249–258.
- [69] C. Russel, W. Jaenicke, Heterogeneous electron exchange of quinones in aprotic solvents: Part III. The second reduction step of p-benzoquinone and its dependence on the supporting electrolyte, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 199 (1986) 139–151.
- [70] D. Meisel, R.W. Fessenden, Electron exchange and electron transfer of semiquinones in aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7505–7510.
- [71] J.-C. Ronfard-Haret, R. V. Bensasson, E. Amouyal, Assignment of transient species observed on laser flash photolysis of p-benzoquinone and methylated p-benzoquinones in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 76 (1980) 2432–2436.
- [72] H.-I. Joschek, L.I. Grossweiner, Optical generation of hydrated electrons from aromatic compounds. II, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3261–3268.
- [73] L.I. Grossweiner, H.I. Joschek, *Advances in Chemistry Series*, in: R.F. Gould (Ed.), 50th ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 1965: p. 279.
- [74] A.I. Ononye, J.R. Bolton, Mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solutions. 2. Optical flash photolysis studies, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6270–6274.
- [75] R. Pou-Amerigo, M. Merchan, E. Orti, Theoretical study of the

- electronic spectrum of p-benzoquinone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 9536–9546.
- [76] M. del M. Garcia-Molina, J. Berna, J.L. Munoz-Munoz, P.A. Garcia-Ruiz, M.G. Moreno, J.R. Martinez, F. Garcia-Canovas, Action of tyrosinase on hydroquinone in the presence of catalytic amounts of o-diphenol. A kinetic study, *React. Kinet. Mech. Catal.* 112 (2014) 305–320.
- [77] V.I. Porhun, A.I. Rakhimov, Mechanism of the photochemical reactions of substituted benzoquinones, *Russ. J. Gen. Chem.* 81 (2011) 890–912.
- [78] S. Farid, D. Hess, G. Pfundt, K.-H. Scholz, G. Steffan, Photoreactions of o-quinones with olefins: a new type of reaction leading to dioxole derivatives, *Chem. Commun.* (1968) 638–639.
- [79] C. Russel, W. Jaenicke, Heterogeneous electron exchange of quinones in aprotic solvents: Part IV. Influence of molecular structure and size on the exchange rate constants both reductions steps, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 200 (1986) 249–260.
- [80] M. Galajda, G. Lente, I. Fabian, Photochemically induced autocatalysis in the chlorate ion–iodine system, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7738–7739.
- [81] T. Zidki, H. Cohen, D. Meyerstein, Photochemical induced growth and aggregation of metal nanoparticles in diode-array spectrophotometer via excited dimethyl-sulfoxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 12862–12867.
- [82] I. Fabian, G. Lente, Light-induced multistep redox reactions: The diode-array spectrophotometer as a photoreactor, *Pure Appl. Chem.* 82 (2010) 1957–1973.
- [83] Á. Filary, A.K. Horvath, Photochemically induced catalysis of iodide ion and iodine in the tetrathionate–periodate reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 6742.
- [84] M. Gombar, É. Jozsa, M. Braun, K. Osz, Construction of a photochemical reactor combining a CCD spectrophotometer and a LED radiation source, *Photochem. Photobiol. Sci.* 11 (2012) 1592.
- [85] J. Kalmar, É. Doka, G. Lente, I. Fabian, Aqueous photochemical reactions of chloride, bromide, and iodide ions in a diode-array spectrophotometer. Autoinhibition in the photolysis of iodide ions, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 4862–4870.
- [86] T. Ditroi, J. Kalmar, J.A. Pino-Chamorro, Z. Erdei, G. Lente, I. Fabian, Construction of a multipurpose photochemical reactor with on-line spectrophotometric detection, *Photochem. Photobiol. Sci.* 15 (2016) 589–594.
- [87] G. Weber, F.W.J. Teale, Determination of the absolute quantum yield of fluorescent solutions, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 646–655.

- [88] A. Horváth, Szervetlen fotokémia, in: Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1998: p. 11–18.
- [89] H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, Chemical actinometry (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2105–2146.
- [90] K.L. Willett, R.A. Hites, Chemical actinometry: using o-nitrobenzaldehyde to measure lamp intensity in photochemical experiments, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 900–902.
- [91] C. Weller, S. Horn, H. Herrmann, Effects of Fe(III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron(III)-oxalato complex photolysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 255 (2013) 41–49.
- [92] T. Lehoczki, É. Jozsa, K. Osz, Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 251 (2013) 63–68.
- [93] C.A. Parker, A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate, *Math. Phys. Eng. Sci.* 220 (1953) 104–116.
- [94] G. Porter, F. Wilkinson, Primary photochemical processes in aromatic molecules. Part 5.—Flash photolysis of benzophenone in solution, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1686–1691.
- [95] G. Lente, *Deterministic kinetics in chemistry and systems biology*, 1st ed., Springer International Publishing, Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2015.
- [96] <https://iupac.org/>, (n.d.).
- [97] E. Ficara, A. Rozzi, P. Cortelezzi, Theory of pH-stat titration, *Biotechnol. Bioeng.* 82 (2003) 28–37.
- [98] C.G. Hatchard, C.A. Parker, A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 235 (1956) 518–536.
- [99] Y. Song, G.R. Buettner, Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide, *Free Radic. Biol. Med.* 49 (2010) 919–962.
- [100] J.F.W. McOmie, J.M. Blatchly, The Thiele-Winter acetoxylation of quinones, in: *Org. React.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011: pp. 199–277.
- [101] S. Spyroudis, Hydroxyquinones: Synthesis and reactivity, *Molecules.* 5 (2000) 1291–1330.
- [102] R. Huot, P. Brassard, Synthèse de méthyl-3 furoquinones, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 88–94.
- [103] K. Kobayashi, Y. Kanno, H. Suginome, Photoinduced molecular transformations. Part 141. New one-step general synthesis of benzofuran-4,7-diones by the regioselective (3 + 2) photoaddition of 2-hydroxy-1,4-benzoquinones with various alkenes, *J. Chem. Soc. Perkin*

- Trans. 1. (1993) 1449–1452.
- [104] K.T. Finley, Quinones as synthones, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *Chem. Quinonoid Compd.*, 2., Wiley-Interscience, New York, 1988: pp. 537–717.
 - [105] F. Qin, Y.-Y. Zhao, Y. Zhao, J.M. Boyd, W. Zhou, X.-F. Li, A toxic disinfection by-product, 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone, identified in drinking water, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 790–792.
 - [106] J. Li, B. Moe, S. Vemula, W. Wang, X.-F. Li, Emerging disinfection byproducts, halobenzoquinones: effects of isomeric structure and halogen substitution on cytotoxicity, formation of reactive oxygen species, and genotoxicity, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 6744–6752.
 - [107] J. Li, W. Wang, H. Zhang, X.C. Le, X.-F. Li, Glutathione-mediated detoxification of halobenzoquinone drinking water disinfection byproducts in T24 cells, *Toxicol. Sci.* 141 (2014) 335–343.
 - [108] C. Zwiener, S.D. Richardson, D.M. De Marini, T. Grummt, T. Glauner, F.H. Frimmel, Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 363–372.
 - [109] J.S. LaKind, S.D. Richardson, B.C. Blount, The good, the bad, and the volatile: can we have both healthy pools and healthy people?, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 3205–3210.
 - [110] S.W. Krasner, H.S. Weinberg, S.D. Richardson, S.J. Pastor, R. Chinn, M.J. Scilimenti, G.D. Onstad, J. Alfred D. Thruston, Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7175–7185.
 - [111] Y. Zhao, F. Qin, J.M. Boyd, J. Anichina, X.-F. Li, Characterization and determination of chloro- and bromo-benzoquinones as new chlorination disinfection byproducts in drinking water, *Anal. Chem.* 82 (2010) 4599–4605.
 - [112] W. Wang, Y. Qian, J. Li, B. Moe, R. Huang, H. Zhang, S.E. Hrudey, X.-F. Li, Analytical and toxicity characterization of halo-hydroxyl-benzoquinones as stable halobenzoquinone disinfection byproducts in treated water, *Anal. Chem.* 86 (2014) 4982–4988.
 - [113] R. Huang, W. Wang, Y. Qian, J.M. Boyd, Y. Zhao, X.-F. Li, Ultra pressure liquid chromatography–negative electrospray ionization mass spectrometry determination of twelve halobenzoquinones at ng/L levels in drinking water, *Anal. Chem.* 85 (2013) 4520–4529.
 - [114] J. Li, W. Wang, B. Moe, H. Wang, X.-F. Li, Chemical and toxicological characterization of halobenzoquinones, an emerging class of disinfection byproducts, *Chem. Res. Toxicol.* 28 (2015) 306–318.
 - [115] R.J. Bull, D.A. Reckhow, V. Rotello, O.M. Bull, J. Kim, Use of Toxicological and Chemical Models to Prioritize DBP Research, American Water Works Association Research Foundation and

American Water Works Association, Denver, 2006.

- [116] H. Du, J. Li, B. Moe, C.F. McGuigan, S. Shen, X.-F. Li, Cytotoxicity and oxidative damage induced by halobenzoquinones to T24 bladder cancer cells, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 2823–2830.
- [117] W. Wang, Y. Qian, J.M. Boyd, M. Wu, S.E. Hrudey, X.-F. Li, Halobenzoquinones in swimming pool waters and their formation from personal care products, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 3275–3282.
- [118] J. Anichina, Y. Zhao, S.E. Hrudey, X.C. Le, X.-F. Li, Electrospray ionization mass spectrometry characterization of interactions of newly identified water disinfection byproducts halobenzoquinones with oligodeoxynucleotides, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 9557–9563.
- [119] W. Wang, Y. Qian, L.K. Jmaiff, S.W. Krasner, S.E. Hrudey, X.-F. Li, Precursors of halobenzoquinones and their removal during drinking water treatment processes, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 9898–9904.
- [120] S. Diemert, W. Wang, R.C. Andrews, X.-F. Li, Removal of halobenzoquinone (emerging disinfection by-product) precursor material from three surface waters using coagulation, *Water Res.* 47 (2013) 1773–1782.
- [121] Q. Zheng, X. Yang, W. Deng, X.C. Le, X.-F. Li, Characterization of natural organic matter in water for optimizing water treatment and minimizing disinfection by-product formation, *J. Environ. Sci.* 42 (2016) 1–5.
- [122] J.P. Guthrie, Tautomeric equilibria and pK_a values for “sulfurous acid” in aqueous solution: a thermodynamic analysis, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 454–457.
- [123] D.A. Horner, R.E. Connick, Equilibrium quotient for the isomerization of bisulfite ion from HSO₃⁻ to SO₃H⁻, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2414–2417.
- [124] D.A. Horner, R.E. Connick, Kinetics of oxygen exchange between the two isomers of bisulfite ion, disulfite ion (S₂O₅²⁻), and water as studied by oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopy, (2003) 1884–1894.
- [125] I. Lindqvist, M. Mörtzell, The structure of potassium pyrosulfite and the nature of the pyrosulfite ion, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 406–409.
- [126] S. Baggio, The crystal structure of ammonium pyrosulphite, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 27 (1971) 517–522.
- [127] I.C. Chen, Y. Wang, Reinvestigation of potassium pyrosulfite, K₂S₂O₅, 40 (1984) 1780–1781.
- [128] T. V. Larson, N.R. Horike, H. Harrison, Oxidation of sulfur dioxide by oxygen and ozone in aqueous solution: A kinetic study with significance

- to atmospheric rate processes, *Atmos. Environ.* 12 (1978) 1597–1611.
- [129] D.S.N. Prasad, A. Rani, P.V.S. Madnawat, R. Bhargava, K.S. Gupta, Kinetics of surface-catalyzed oxidation of sulphur(IV) by dioxygen in aqueous suspensions of cobalt(II) oxide, *J. Mol. Catal.* 69 (1991) 393–405.
- [130] P.M. Wilkinson, B. Doldersum, P.H.M.R. Cramers, L.L. Van Dierendonck, The kinetics of uncatalyzed sodium sulfite oxidation, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 933–941.
- [131] R.E. Connick, S. Lee, R. Adamic, Kinetics and mechanism of the oxidation of bisulfite by peroxymonosulfate, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 565–571.
- [132] S.A. Penkett, Oxidation of SO₂ and other atmospheric gases by ozone in aqueous solution, *Nat. Phys. Sci.* 240 (1972) 105–106.
- [133] C.S. Fung, P.K. Misra, R. Bloxam, S. Wong, A numerical experiment on the relative importance of H₂O₂ O₃ in aqueous conversion of SO₂ to SO₄²⁻, *Atmos. Environ. Part A. Gen. Top.* 25 (1991) 411–423.
- [134] J.V. McArdle, M.R. Hoffmann, Kinetics and mechanism of the oxidation of aquated sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 5425–5429.
- [135] R.L. Martin, D.E. Damschen, Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH, *Atmos. Environ.* 15 (1981) 1615–1621.
- [136] C. Brandt, van R. Eldik, Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms, *Chem. Rev.* 95 (1995) 119–190.
- [137] L. Dogliotti, E. Hayon, Flash photolysis study of sulfite, thiocyanate, and thiosulfate ions in solution, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1800–1807.
- [138] E. Hayon, A. Treinin, J. Wilf, Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO₂⁻, SO₃⁻, SO₄⁻, and SO₅⁻ radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 47–57.
- [139] A.G. Clarke, M. Radojevic, Chloride ion effects on the aqueous oxidation of So₂, *Atmos. Environ.* 17 (1983) 617–624.
- [140] G. Lente, I. Fábián, Effect of dissolved oxygen on the oxidation of dithionate ion. Extremely unusual kinetic traces, 43 (2004) 4019–4025.
- [141] E. Doka, G. Lente, I. Fabian, Kinetics of the autoxidation of sulfur(IV) co-catalyzed by peroxodisulfate and silver(I) ions, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 9596–9603.
- [142] I. Kerecsi, G. Lente, I. Fabian, Kinetics of the light-driven aqueous autoxidation of sulfur(IV) in the absence and presence of iron(II), *Dalt. Trans.* (2006) 955–960.
- [143] I. Kerecsi, G. Lente, I. Fabian, Kinetics and mechanism of the photoinitiated autoxidation of sulfur(IV) in the presence of iodide ion,

- Inorg. Chem. 46 (2007) 4230–4238.
- [144] C. Brandt, I. Fabian, R. van Eldik, Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. evidence for the redox cycling of iron in the presence of oxygen and modeling of the overall reaction mechanism, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 687–701.
 - [145] P. Avouris, J.E. Demuth, D. Schmeisser, S.D. Colson, An electron energy loss study of the triplet states of SO₂, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 1062–1063.
 - [146] K.L. Knappenberger, A.W. Castleman, Photodissociation of sulfur dioxide: The $\tilde{E}$ state revisited, *J. Phys. Chem. A.* 108 (2004) 9–14.
 - [147] P. Neta, R.E. Huie, Free-radical chemistry of sulfite, *Environ. Health Perspect.* 64 (1985) 209–217.
 - [148] H.C. Brown, W.S. Park, B.T. Cho, P.V. Ramachandran, Selective reductions. 40. A critical examination of the relative effectiveness of various reducing agents for the asymmetric reduction of different classes of ketones, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 5406–5412.
 - [149] E.A. Betterton, Y. Erel, M.R. Hoffmann, Aldehyde-bisulfite adducts: prediction of some of their thermodynamic and kinetic properties, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 92–99.
 - [150] D.P. Kjell, Brian J. Slattery, M.J. Semo, A novel, nonaqueous method for regeneration of aldehydes from bisulfite adducts, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 5722–5724.
 - [151] P.G.. Wuts, C.L. Bergh, The oxidation of aldehyde bisulfite adducts to carboxylic acids and their derivatives with dimethylsulfoxide and acetic anhydride, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3995–3998.
 - [152] T.S. Rao, S.B. Salunke, Kinetics and mechanism of ketone-bisulfite addition reaction in aqueous solution, *React. Kinet. Catal. Lett.* 26 (1984) 273–277.
 - [153] M. Morton, H. Landfield, Kinetics of bisulfite addition to α,β -unsaturated compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 3523–3526.
 - [154] J. Packer, J. Vaughan, *A Modern Approach to Organic Chemistry*, Oxford: Clarendon Press, 1958.
 - [155] S.I. Bailey, I.M. Ritchie, F.R. Hewgill, The construction and use of potential–pH diagrams in organic oxidation–reduction reactions, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* (1983) 645–652.
 - [156] J.Q. Chambers, Electrochemistry of quinones, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *Quinonoid Compd. Vol. 1*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, UK, n.d.: pp. 719–757.
 - [157] P.S. Guin, S. Das, P.C. Mandal, Electrochemical reduction of quinones in different media: a review, *Int. J. Electrochem.* 2011 (2011) 1–22.
 - [158] S.K. de Barros Alcanfor, S. V Cardoso, C.G. de Lima, Fluorimetric

- studies of some quinones and quinonoid compounds after reduction reaction, *Anal. Chim. Acta.* 289 (1994) 273–290.
- [159] J.M. Snell, A. Weissberger, The reaction of thiol compounds with quinones, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 450–453.
- [160] E. Farkas, P. Buglyo, É.A. Enyedy, M. Amelia Santos, Factors affecting the metal ion–hydroxamate interactions II: effect of the length of the connecting chain on the Fe(III), Mo(VI) and V(V) complexation of some new desferrioxamine B (DFB) model dihydroxamic acids, *Inorganica Chim. Acta.* 357 (2004) 2451–2461.
- [161] S.I. Bailey, I.M. Ritchie, A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones, *Electrochim. Acta.* 30 (1985) 3–12.
- [162] E. Jozsa, M. Purgel, M. Bihari, P.P. Feher, G. Sustyak, B. Varnagy, V. Kiss, E. Lado, K. Osz, Kinetic studies of hydroxyquinone formation from water soluble benzoquinones, *New J. Chem.* 38 (2014) 588–597.
- [163] J.E. LuValle, The reaction of quinone and sulfite. I. Intermediates, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2970–2977.
- [164] M.P. Youngblood, Kinetics and mechanism of the addition of sulfite to p-benzoquinone, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1981–1985.
- [165] C.A. Bishop, R.F. Porter, L.K.J. Tong, The kinetics of displacement of halides from substituted quinones by sulfite, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3991–3998.
- [166] V.L. Ivanov, S.Y. Lyashkevich, Photolysis of p-benzoquinone and p-chloranil in aqueous sodium sulfite solution, *High Energy Chem.* 45 (2011) 210–213.
- [167] Z. Szabó, Theory of Kinetics, in: C.H. Bamford, C.F.H. Tipper (Eds.), *Compr. Chem. Kinet. Vol. 2.*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1969; pp. 2–80.
- [168] P. Erdi, J. Toth, Mathematical models of chemical reactions, Manchester University Press, Manchester, UK, 1989.
- [169] J.H. Espenson, Chemical kinetics and reaction mechanisms, 2nd Editio, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [170] G.B. Marin, G.S. Yablonski, Kinetics of chemical reactions: decoding complexity, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2011.
- [171] P. Erdi, G. Lente, Stochastic Chemical Kinetics. Theory and (Mostly) Systems Biological Applications, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2014.
- [172] D. Constales, G.S. Yablonsky, D. D’hooge, J.W. Thybaut, G.B. Marin, Advanced Data Analysis and Modelling in Chemical Engineering, Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [173] R. Van de Vijver, N.M. Vandewiele, P.L. Bhoorasingh, B.L. Slakman, F. Seyedzadeh Khanshan, H.-H. Carstensen, M.-F. Reyniers, G.B. Marin, R.H. West, K.M. Van Geem, Automatic mechanism and kinetic

- model generation for gas- and solution-phase processes: A perspective on best practices, recent advances, and future challenges, *Int. J. Chem. Kinet.* 47 (2015) 199–231.
- [174] J.A. Manion, W.S. McGivern, The importance of relative reaction rates in the optimization of detailed kinetic models, *Int. J. Chem. Kinet.* 48 (2016) 358–366.
- [175] Á. Balogh, G. Lente, J. Kalmar, I. Fabian, Reaction schemes that are easily confused with a reversible first-order reaction, *Int. J. Chem. Kinet.* 47 (2015) 773–782.
- [176] B. Barghi, R. Karimzadeh, Kinetic modeling based on complex reaction theory for n-butane catalytic cracking over HZSM-5, *React. Kinet. Mech. Catal.* 116 (2015) 507–522.
- [177] W. Limwanich, P. Meepowpan, N. Kungwan, W. Punyodom, Kinetic and mechanistic investigation of the ring-opening polymerization of l-lactide initiated by nBu₃SnOnBu using ¹H-NMR, *React. Kinet. Mech. Catal.* 119 (2016) 381–392.
- [178] J. Sun, D. Li, R. Yao, Z. Sun, X. Li, W. Li, Modeling the hydrotreatment of full range medium temperature coal tar by using a lumping kinetic approach, *React. Kinet. Mech. Catal.* 114 (2015) 451–471.
- [179] G. Gran, Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II, *Analyst.* 77 (1952) 661–671.
- [180] G. Gran, Determination of the equivalent point in potentiometric titrations, *Acta Chem. Scan.* 4 (1950) 559–577.
- [181] V. Kiss, G. Lehocski, K. Osz, Mathematical description of pH-stat kinetic traces measured during photochemical quinone decomposition, *Photochem. Photobiol. Sci.* 16 (2017) 519–526.
- [182] B. Tonomura, H. Nakatani, M. Ohnishi, J. Yamaguchi-Ito, K. Hiromi, Test reactions for a stopped-flow apparatus: reduction of 2,6-dichlorophenolindophenol and potassium ferricyanide by l-ascorbic acid, *Anal. Biochem.* 84 (1978) 370–383.
- [183] U. Salt Lake City, Scientist 2.01, MicroMath Software, (1995).
- [184] G. Peintler, ZiTa, version 5.0; a comprehensive program package for fitting parameters of chemical reaction mechanism, University, Szeged, Hungary, (n.d.).
- [185] I. The Mathworks, MatLab for Windows, version 4.2c1, Natick, MA, USA, (1994).
- [186] N.J. Bunce, Handbook of Organic Photochemistry (Vol. 1), in: J.C. Scaiano (Ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989: pp. 241–259.
- [187] É. Józsa, V. Kiss, K. Ósz, Photochemical processes of 1,4-benzoquinones in aqueous medium, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 360 (2018) 166–173.
- [188] C.Y. Huang, Determination of binding stoichiometry by the continuous

- variation method: The job plot, *Methods Enzymol.* 87 (1982) 509–525.
- [189] P. Job, Formation and stability of inorganic complexes in solution, *Ann. Chim.* 9 (1928) 113–203.
- [190] HypergeometricFunction,
[Http://Mathworld.Wolfram.Com/HypergeometricFunction.Html](http://Mathworld.Wolfram.Com/HypergeometricFunction.Html).
(2017).
- [191] V. Kiss, K. Osz, Double exponential evaluation under non-pseudo-first-order conditions: A mixed second-order process followed by a first-order reaction, *Int. J. Chem. Kinet.* 49 (2017) 602–610.
- [192] P.B. A. Rossi, G. Guyot, Comportement photochimique de la benzoquinone-1,4 en solution aqueuse diluée, *Comptes Rendus.* 303 (1986) 1179–1182.

8. PUBLIKÁCIÓS LISTA

Az értekezés alapját képező közlemények/Papers are related to the dissertation:

1. Virág Kiss, Gábor Lehoczki, Katalin Ósz

Mathematical description of pH-stat kinetic traces measured during photochemical quinone decomposition

Photochemical & Photobiological Sciences, **2017**, 16, 519–526.

IF: 2,344

2. Virág Kiss, Katalin Ósz

Double Exponential Evaluation under Non-Pseudo-First-Order Conditions: a Mixed Second Order Process Followed by a First Order Reaction

International Journal of Chemical Kinetics, **2017**, 49, 602–610.

IF: 1,416

3. Éva Józsa, Virág Kiss, Katalin Ósz

Photochemical Processes of 1,4-Benzoquinones in Aqueous Medium

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2018**, 360, 166–173.

IF: 2,891 (2017)

Egyéb közlemény/Other publication:

4. Éva Józsa, Mihály Purgel, Marianna Bihari, Péter Pál Fehér, Gábor Sustyák, Balázs Várnagy, Virág Kiss, Eszter Ladó, Katalin Ósz

Kinetic studies of hydroxyquinone formation from water soluble benzoquinones

New Journal of Chemistry, **2014**, 38, 588–597.

IF: 3,086

Az értekezés témájához kapcsolódó előadások és poszterek/Lectures and posters related to the dissertation:

Előadások/Lectures:

1. Kiss Virág, Csépes-Ruzicska Luca Judit, Hülvely Bence Marcell, Tarczali-Sarudi Péter, Fábián István, Ösz Katalin

Halobenzokinonok keton-biszulfit addíciós reakcióinak kinetikai vizsgálata

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése

2018. május 24–25, Balatonalmádi, Magyarország.

2. Kiss Virág, Ösz Katalin

1,4-Benzokinon fotokémiai és redoxisajátságai

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése

2017. november 2–3, Budapest, Magyarország.

3. Joó Ferenc, Kathó Ágnes, Bényei Attila, Gombos Réka, Horváth Henrietta, Papp Gábor, Purgel Mihály, Udvardy Antal, Ösz Katalin, Bertók Ágnes, Bolyog-Nagy Evelin, Fehér Péter Pál, Kiss Virág

Katalízis és hidrogéntárolás

51. Komplexkémiái Kollokvium

2017. május 29–31, Balatonvilágos, Magyarország.

4. Kiss Virág, Ösz Katalin

Double Exponential Evaluation under Non-Flooding Conditions: a Mixed Second Order Process Followed by a First Order Reaction

Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering (MaCKiE)

2017. május 25–27, Budapest, Magyarország.

5. Kiss Virág, Ösz Katalin

Full mathematical description of the pH-stat kinetic traces in the photochemical reactions of quinone derivatives

Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering (MaCKiE)

2017. május 25–27, Budapest, Magyarország.

6. Kiss Virág, Ósz Katalin, Fábián István
1,4-Benzokininok reakciói szervesen redukálószerrel
Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2016. november 3–4, Mátraháza, Magyarország.
7. Virág Kiss, Éva Józsa, Katalin Ósz, István Fábián
Kinetics of the photochemical decomposition of 1,4-benzoquinones in water
European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms
2016. június 21–25, Krakkó, Lengyelország.
8. Kiss Virág, Józsa Éva, Ósz Katalin
Szubsztituált 1,4-benzokininok fotokémiai bomlásának követése pH-stat módszerrel
Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2016. május 26–27, Balatonvilágos, Magyarország.
9. Kiss Virág, Ósz Katalin
1,4-Benzokininok és szulfition reakciójának vizsgálata
XXXVIII. Kémiai Előadói Napok
2015. október 26–28, Szeged, Magyarország.
10. Kiss Virág, Józsa Éva, Ósz Katalin
1,4-benzokininok és szulfition reakciójának vizsgálata
DETEP konferencia
2015. április 24, Debrecen, Magyarország.
11. Kiss Virág, Józsa Éva, Ósz Katalin
1,4-benzokininok és szulfition reakciójának vizsgálata
Országos Tudományos Diákköri Konferencia
2015. április 9–11, Veszprém, Magyarország.
12. Kiss Virág, Józsa Éva, Ósz Katalin
1,4-Benzokininok és szulfition reakciójának vizsgálata
Őszi Kari Tudományos Diákköri Konferencia
2014. november 28, Debrecen, Magyarország.

13. Kiss Virág, Józsa Éva, Ősz Katalin
A 2,5-diklór-1,4-benzokinon reakciója szulfitionnal
Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2014. november 6–7, Mátrafüred, Magyarország.
14. Kiss Virág, Józsa Éva, Ősz Katalin
2,5-diklór-1,4-benzokinon és szulfition reakciójának kinetikai vizsgálata
XXXVII. Kémiai Előadói Napok
2014. november 3–5, Szeged, Magyarország.
15. Kiss Virág
A fotokémia alapjai, fotoszintézistől a kinonokig
Kutatók éjszakája 2014, Tehetséges Kutatók Előadássorozata
2014. szeptember 26, Debrecen, Magyarország.
16. Kiss Virág, Józsa Éva, Ősz Katalin
1,4-Benzokinonok redukciójának kinetikai vizsgálata
Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2014. május 26–27, Siófok, Magyarország.
17. Kiss Virág, Józsa Éva, Ősz Katalin
2,5-Diklór-1,4-benzokinon és szulfition reakciójának kinetikai vizsgálata
Tavaszi Kari Tudományos Diákköri Konferencia
2014. május 16, Debrecen, Magyarország.
18. Kiss Virág, Józsa Éva, Ősz Katalin
Kinonszármazékok bomlástermékeinek vizsgálata spektrofotometriás és redoxi módszerrel
DETEP Konferencia
2014. április 25, Debrecen, Magyarország.
19. Kiss Virág, Józsa Éva, Ősz Katalin
Fényérzékeny kinonok bomlástermékeinek a spektrofotometriás vizsgálata
Természettudományi Diákköri Műhelyek Konferenciája
2013. szeptember 30, Debrecen, Magyarország.

20. Józsa Éva, Kiss Virág, Ósz Katalin

Kinonok fotokémiai reakcióinak vizsgálata

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése

2012. október 25–26, Gyöngyöstarján, Magyarország.

21. Katalin Ósz, Éva Józsa, Virág Kiss

Kinetic studies on the photo-oxidation reaction of water by quinines

4th Congress of the European Association for Chemical and Molecular Sciences (4th EuCheMS)

2012. augusztus 26–30, Prága, Csehország.

22. Éva Józsa, Ádám Péter Pap, Virág Kiss, Judit Michnyóczy, Katalin Ósz

Possibilities to utilize solar energy in homogeneous aqueous medium: the use of metal ions and/or quinones as photocatalysts

46th Colloquium on Coordination Chemistry

2012. május 21–23, Mátrafüred, Magyarország.

Poszterek/Posters:

1. Virág Kiss, Péter Kerekes, István Fábián, Katalin Ósz

Mathematical description of the kinetics of photochemical reactions

Gordon Research Conferences, Photochemistry

2017. július 23–28, Lewiston, ME, USA.

2. Virág Kiss, Katalin Ósz, István Fábián

Kinetics of the reaction between 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone and sulfite ion

Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering (MaCKiE)

2017. május 25–27, Budapest, Magyarország.

3. Virág Kiss, Marianna Bihari, Katalin Ósz, Mihály Purgel, István Fábián

The reaction between 1,4-benzoquinones and sulfite ion

8th Conference Chemistry towards Biology Brno

2016. augusztus 28–szeptember 1, Brno, Csehország.

4. Virág Kiss, Marianna Bihari, Katalin Ósz, Mihály Purgel, István Fábián

The reaction between 1,4-benzoquinones and sulfite ion

European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms

2016. június 21–25, Krakkó, Lengyelország.

5. Katalin Ösz, Virág Kiss, Éva Józsa

Mathematical description of the kinetics of photochemical reactions

Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering (MaCKiE)

2015. július 2–3, Ghent, Belgium.

6. Virág Kiss, Éva Józsa, Katalin Ösz, Mihály Purgel

Kinetics of the reaction between 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone and sulfite ion

Gordon Research Conference on Inorganic Reaction Mechanisms

2015. március 1–6, Galveston, TX, USA.

7. Virág Kiss, Éva Józsa, Katalin Ösz

Kinetics of the reaction between 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone and sulfite ion

5th Congress of the European Association for Chemical and Molecular Sciences (5th EuCheMS)

2014. augusztus 31–szeptember 4, Isztambul, Törökország.

8. Virág Kiss, Éva Józsa, Katalin Ösz

Kinetics of the reaction between 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone and sulfite ion

European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms

2014. június 17–20, Debrecen, Magyarország.

9. Kiss Virág, Józsa Éva, Ösz Katalin

Fényérzékeny kinonok bomlástermékeinek a spektrofotometriás vizsgálata

XIX. Bolyai Konferencia

2014. március 22–23, Budapest, Magyarország.

10. Éva Józsa, Virág Kiss, Marianna Bihari, Enikő Szatmári, Orsolya Bradács, Katalin Ösz

Photochemical reaction of 1,4-benzoquinones in homogeneous aqueous medium

8th International Conference on Chemical Kinetics

2013. július 8–12, Sevilla, Spain.

11. Virág Kiss, Éva Józsa, Katalin Ösz

Redox and spectrophotometric studies of the photo-decomposition products of quinone derivatives

Debrecen Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms

2013. június 11–15, Debrecen, Hungary.

12. Éva Józsa, Virág Kiss, Marianna Bihari, Enikő Szatmári, Orsolya Bradács, Katalin Ősz

Photochemical reaction of 1,4-benzoquinones in homogeneous aqueous medium

Gordon Research Conferences, Inorganic Reaction Mechanisms

2013. március 3–8, Galveston, TX, USA.

Az értekezés témájához nem kapcsolódó előadások/Lectures are not related to the dissertation:

23. Kerekes Péter, Kiss Virág, Ősz Katalin, Lente Gábor

A Ce(IV) – perklórsav rendszer fotokémiai vizsgálata vizes közegben

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése

2017. május 29–30, Balatonvilágos, Magyarország.

24. Kerekes Péter, Kiss Virág, Ősz Katalin, Lente Gábor

A cérium (IV) és víz közötti fotokatalizált reakció kvantitatív kinetikai leírása

XXXIX. Kémiai Előadói Napok

2016. október 17–19, Szeged, Magyarország.

25. Kerekes Péter, Kiss Virág, Ősz Katalin, Lente Gábor, Fábíán István

A Ce(IV) és víz közötti fotokatalizált reakció kvantitatív kinetikai leírása

50. Komplexkémiai Kollokvium

2016. május 30–június 1, Balatonvilágos, Magyarország.

Az értekezés témájához nem kapcsolódó poszterek/Posters are not related to the dissertation:

13 Péter Kerekes, Virág Kiss, Gábor Lente, Katalin Ősz

Quantitative kinetic description of the redox (photo)reaction between cerium(IV) and water

Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering (MaCKiE)

2017. május 25–27, Budapest, Magyarország.

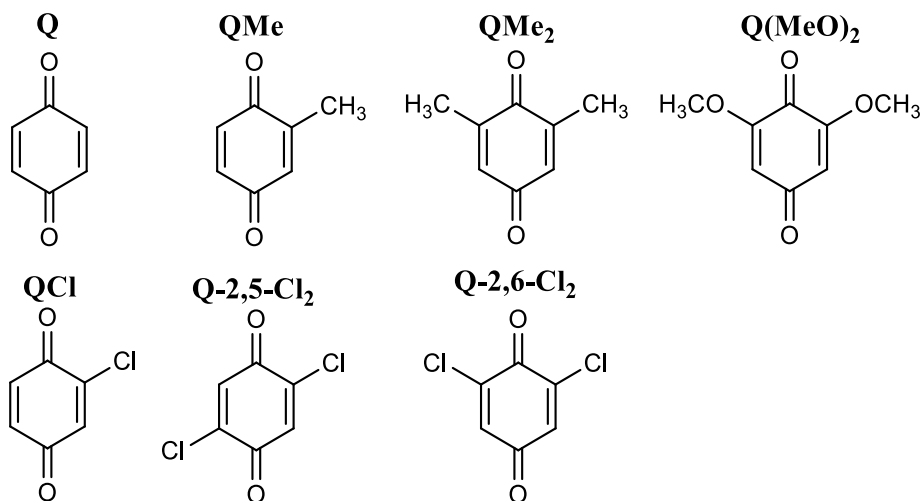
14. Péter Kerekes, Virág Kiss, Gábor Lente, Katalin Ősz, István Fábíán

Quantitative kinetic description of the photoreaction between cerium (IV) and water

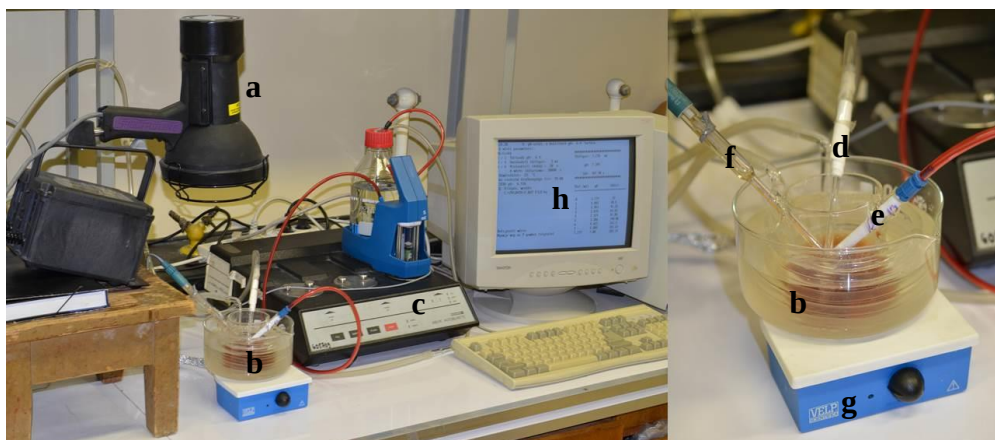
European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms

2016. június 21–25, Krakkó, Lengyelország.

9. FÜGGELÉK



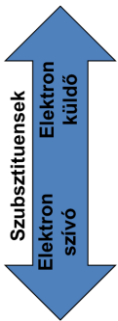
F1.: Méréseimhez használt 1,4-benzokinonszármazékok szerkezeti képletei



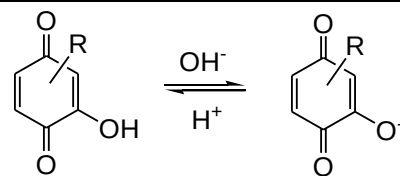
F2.: pH-sztát mérőrendszer felépítése [181]

a: Spectroline FC-100/F UV-A lámpa (365 nm-en emittál), **b:** termosztált reakcióedény (Lauda K4R termosztáttal), **c:** titrátor (ABU93 Triburette titrátor), **d:** Ar gázt bevezető kapilláris, **e:** KOH oldatot bevezető kapilláris, **f:** Metrohm pH-elektrod, **g:** VWR Lab Disc mágneses keverő, **h:** mérő és adatfeldolgozó egység

F3.a: Hidroxi-kinonszármazékok pK_s értékei



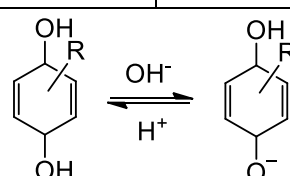
Kinonszármazék (QR)	pK_s (QR-OH)	pK_s (QR-OH) irodalmi érték
2,6-dimetil-1,4-benzokinon	$5,4 \pm 0,1$	
2-metil-1,4-benzokinon	$4,5 \pm 0,4$ [162]	
1,4-benzokinon	$3,4 \pm 0,1$ [162]	3,5 [192]
2,5-diklór-1,4-benzokinon	$2,0 \pm 0,1$	
2,6-diklór-1,4-benzokinon	$1,8 \pm 0,6$ [162]	1,57 [68]

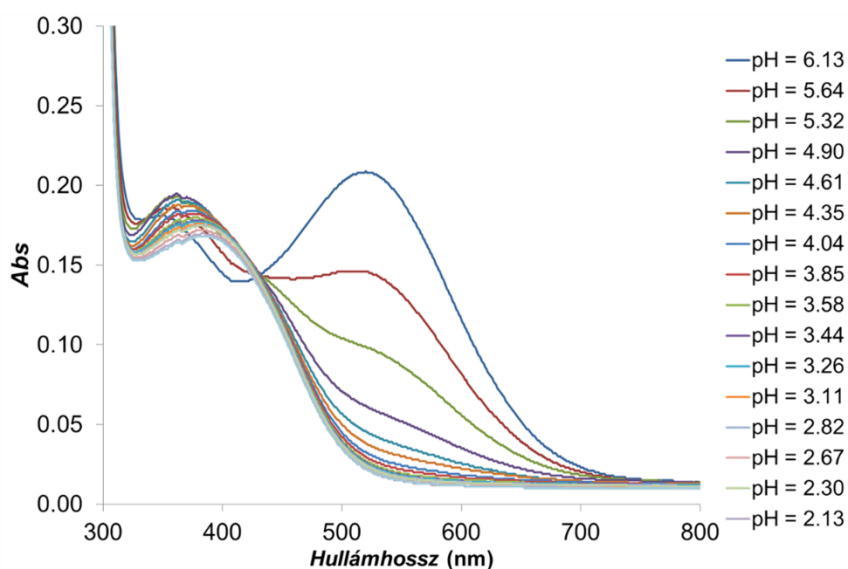


F3.b: Hidrokinonszármazékok pK_s értékei



Kinonszármazék (QR)	pK_{s1} (QR-H ₂)	pK_{s2} (QR-H ₂) irodalmi érték
2,6-dimetil-1,4-benzokinon		10,2 [99]
2-metil-1,4-benzokinon	$8,0 \pm 0,9$	10,0 [99]
1,4-benzokinon	$9,3 \pm 0,5$	9,8 [99]
2,5-diklór-1,4-benzokinon		8,1 [99]
2,6-diklór-1,4-benzokinon		7,8 [99]





F4.: Spektrofotometriás titrálás 2-hidroxi-3,5-dimetil-1,4-benzokinon (QMe₂-OH) esetén pásztázó spektrofotométerben (Shimadzu UV 1601)

$$c(\text{QMe}_2\text{-OH}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}, T = 298,2 \text{ K}$$

F5.: Modellfájl, pK_s értékek meghatározása spektrofotometriás titrálásokból

MicroMath Scientist program segítségével

(a): egy hullámhossz esetén alkalmazott modellfájl

(b): több hullámhossz esetén alkalmazott modellfájl

(a)

// MicroMath Scientist Model File

IndVars: PH, VTOT

DepVars: A, K

Params: PK, EHA, EA

H=10^(0-PH)

K=10^(0-PK)

XA=1/(1+(H/K))

XHA=1-XA

A=(EHA*VTOT*XHA+EA*VTOT*XA)/2.5

(b)

// MicroMath Scientist Model File

IndVars: PH, VTOT

DepVars: A1, A2, ... An, K

Params: PK, EHA1, EHA2, ... EHAn, EA1, EA2, ... EAn

$H=10^{(0-PH)}$

$K=10^{(0-PK)}$

$XA=1/(1+(H/K))$

$XHA=1-XA$

$A1=(EHA1*VTOT*XHA+EA1*VTOT*XA)/2.5$

$A2=(EHA2*VTOT*XHA+EA2*VTOT*XA)/2.5$

⋮

$An=(EHAn*VTOT*XHA+EAn*VTOT*XA)/2.5$

Ahol

PH = oldat pH-értéke,

VTOT = oldat teljes térfogata,

A és A1, A2, ... An = mért abszorbancia az adott hullámhosszon,

K = savi disszociációs állandó,

PK = pK_s,

XHA, XA = protonált és deprotonált forma móltörtje,

EHA és EHA1, EHA2, ... EHAn = protonált forma moláris abszorpciókoefficiensével arányos érték,

EA és EA1, EA2, ...EAn = deprotonált forma moláris abszorpciókoefficiensével arányos érték.

Ha pontosan megadnánk a moláris abszorpciókoefficiensek értékét, ahhoz ismerni kell a két reakcióút (7. ábra) pontos arányát.

F6.: Hidroxi-kinonszármazékok képződésének kvantumhasznosítási tényezője
a következő módon számolható pH-sztát kinetikai görbék matematikai
leírásával a (13) egyenlet szerint (MicroMath Scientist programban)

```
// MicroMath Scientist Model File
IndVars: T
DepVars: VKOH
Params: OP, O, CKOH, L, VO, CO, EOI, EOF, ALF
S1=ALF*OP*O/CKOH
S3=(ALF*VO*CO-VKOH*CKOH)*EOI
N3=ALF*VO*CO*EOI+VKOH*CKOH*(EOF-EOI)
K1S=-L*N3
K1N=VKOH+VO
VKOH'=S1*(1-10^(K1S/K1N))*S3/N3
// Initial conditions
T=0
VKOH=0.0000
***
```

Ahol

$T =$ idő,

$VKOH =$ KOH oldat térfogata,

$OP =$ UV-lámpa foton fluxusa,

$O =$ kvantumhasznosítási tényező,

$CKOH =$ KOH oldat koncentrációja,

$L =$ optikai úthossz,

$VO =$ minta kezdeti térfogata,

$CO =$ kinonoldat kezdeti koncentrációja,

$EOI =$ kinonszármazék moláris abszorpciós koefficiense 365 nm-en,

$EOF =$ fototermekek moláris abszorpciós koefficienseinek súlyozott átlaga 365 nm-en,

$ALF =$ hidroxi-kinonszármazék moltörtje a fotoreakció termékeiben.

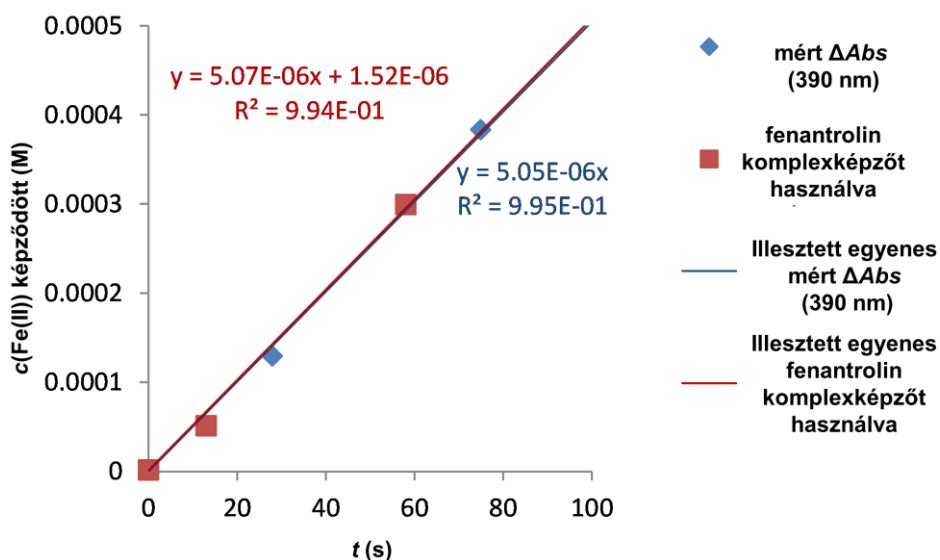
$$S1 = \alpha \frac{\Phi_p \Phi}{c_{\text{KOH}}}$$

$$S3 = (\alpha V_0 c_0 - V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}}) \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}$$

$$N3 = (\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}))$$

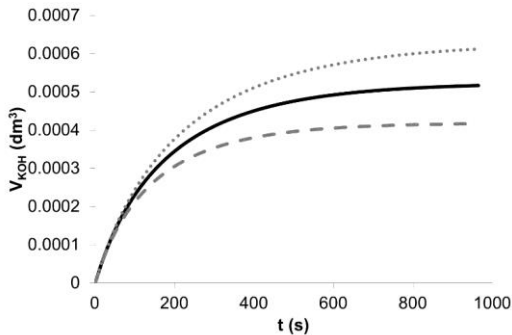
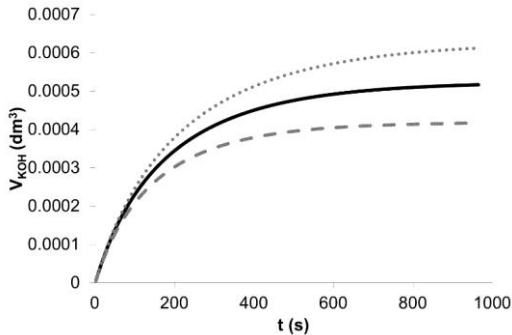
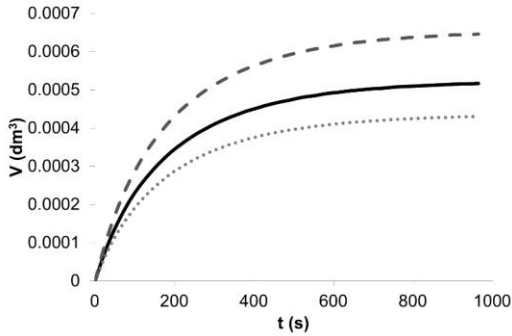
$$K1S = -\ell (\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}))$$

$$K1N = V_{\text{KOH}} + \alpha V_0$$

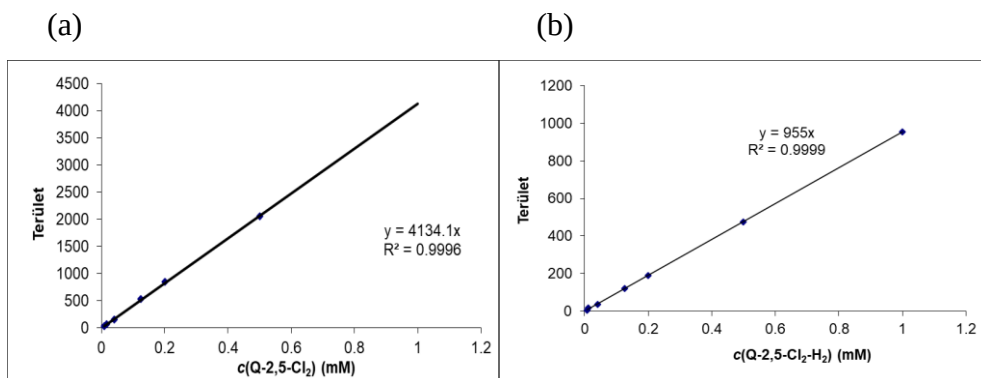


*F7.: Spectroline FC-100/F UV-A 365 nm-en emittáló lámpa
fotonfluxusának meghatározása két módszerrel [181]*

F8.: Robosztusság analízis eredményei, ha az illesztési paramétereket 20%-kal növeltem (pontosított vonal) és csökkentettem (szaggatott vonal) az eredeti értékekhez (egyenest vonal) képest [181]. A vizsgált paraméterek a következők voltak: V_0 , c_0 , c_{KOH} , α , Φ_p , $\varepsilon_{\Phi}^{\text{ini}}$, $\varepsilon_{\Phi}^{\text{fin}}$, Φ és ℓ . A Φ és az α vizsgálatai során kapott eredmények a dolgozat 17. ábrája mutatja.

Paraméterek	Ábrák
V_0	
c_0	
c_{KOH}	

Φ_p	
ε_{Φ}^{ini}	
ε_{Φ}^{fin}	
ℓ	



F9.: Q-2,5-Cl₂ (a) és Q-2,5-Cl₂-H₂ (b)
kalibrációs görbái HPLC technikával [181]

F10.: 1,4-Benzokinonszármazékok és kén(IV) reakciói során mért kinetikai
görbék illesztése kétexponenciális függvényvel
MicroMath Scientist programban

```
// MicroMath Scientist Model File
IndVars: T
DepVars: A420, A320
Params: A1420, A1320, K1, A2420, A2320, K2, C420, C320
A420=A1420*EXP(-K1*T)+A2420*EXP(-K2*T)+C420
A320=A1320*EXP(-K1*T)+A2320*EXP(-K2*T)+C320
***
```

Ahol,
T = idő,
A320 = mért abszorbania 320 nm-en,
A420 = mért abszorbania 420 nm-en,
A1320 = első exponenciális számolt amplitudója 320 nm-en,
A1420 = első exponenciális számolt amplitudója 420 nm-en,
A2320 = második exponenciális számolt amplitudója 320 nm-en,
A2420 = második exponenciális számolt amplitudója 420 nm-en,
C320 = számolt végabszorbania értéke 320 nm-en,
C420 = számolt végabszorbania értéke 420 nm-en,
K1, K2 = pszeudo-elsőrendű sebességi állandó.

F11.: Kezdeti sebességek meghatározása, így kén(IV) rendűségének megadására használt modellfájl MicroMath Scientist programban

```
// MicroMath Scientist Model File
IndVars: T
DepVars: A
Params: A0, A1, A2
A=A0+A1*(T-0.001)+A2*(T-0.001)*(T-0.001)
***
```

Ahol

T = idő,

A = mért abszorbanancia,

A0, A2, A3 = számolt abszorbanancia értékek.

F12.: Kén(IV) és Q-2,5-Cl₂ reakciója során mért kinetikai görbék leírása a 29. ábrán felírt modell alapján MicroMath Scientist programban

```
// MicroMath Scientist Model File
IndVars: T
DepVars: Q, S, IA, IB, P
Params: K1
Q'=-K1*Q*S+1*IA
S'=-K1*Q*S+1*IA-1*IB*S
IA'=K1*Q*S-1*IA-1*IA
IB'=1*IA-1*IB*S
P'=1*IB*S
// Initial conditions:
T=0.00
S=0.0001
Q=0.0005
IA1=0
IB1=0
P1=0
***
```

Ahol

T = idő,

Q = kinon,

S = kén(IV),

IA = kinon-kén(IV) addukt (QS a modellben),

IB = intermediér (I a modellben),

P = termék,

K1 = pszeudo-elsőrendű sebességi együttható,

' = koncentráció változása időben.

F13.: Kén(IV) és Q-2,5-Cl₂ reakciója során mért kinetikai görbék együttes illesztése a 29. ábrán felírt modell alapján MicroMath Scientist programban

/ MicroMath Scientist Model File

IndVars: T

DepVars: A1, A2, A3, A4

Params: K1, K1B, K2, K3, EQ, ES, EIA, EP

Q1'=-K1*Q1*S1+K1B*IA1

Q2'=-K1*Q2*S2+K1B*IA2

Q3'=-K1*Q3*S3+K1B*IA3

Q4'=-K1*Q4*S4+K1B*IA4

S1'=-K1*Q1*S1+K1B*IA1-K3*IB1*S1

S2'=-K1*Q2*S2+K1B*IA2-K3*IB2*S2

S3'=-K1*Q3*S3+K1B*IA3-K3*IB3*S3

S4'=-K1*Q4*S4+K1B*IA4-K3*IB4*S4

IA1'=K1*Q1*S1-K1B*IA1-K2*IA1

IA2'=K1*Q2*S2-K1B*IA2-K2*IA2

IA3'=K1*Q3*S3-K1B*IA3-K2*IA3

IA4'=K1*Q4*S4-K1B*IA4-K2*IA4

IB1'=K2*IA1-K3*IB1*S1

```

IB2'=K2*IA2-K3*IB2*S2
IB3'=K2*IA3-K3*IB3*S3
IB4'=K2*IA4-K3*IB4*S4
P1'=K3*IB1*S1
P2'=K3*IB2*S2
P3'=K3*IB3*S3
P4'=K3*IB4*S4
A1=Q1*EQ+S1*ES+IA1*EIA+P1*EP
A2=Q2*EQ+S2*ES+IA2*EIA+P2*EP
A3=Q3*EQ+S3*ES+IA3*EIA+P3*EP
A4=Q4*EQ+S4*ES+IA4*EIA+P4*EP
// Initial conditions:
T=0.00
S1=0.00015
S2=0.0005
S3=0.001
S4=0.010
Q1=0.0005
Q2=0.0005
Q3=0.0005
Q4=0.0005
IA1=0
IA2=0
IA3=0
IA4=0
IB1=0
IB2=0
IB3=0
IB4=0
P1=0
P2=0
P3=0
P4=0
***

```

Ahol

$T = idő,$

$A1, A2, A3, A4 =$ mért abszorbancia értékek négy különböző mérés során,

$K1 = k_1,$

$K1B = k_{-1}$,

$K2 = k_2$,

$K3 = k_3$,

$EQ = \text{kinon moláris abszorpciós koefficiense}$,

$ES = \text{kén(IV) moláris abszorpciós koefficiense}$,

$EIA = \text{intermedier moláris abszorpciós koefficiense}$,

$EP = \text{termék moláris abszorpciós koefficiense}$,

$Q1, Q2, Q3, Q4 = \text{kinon kezdeti koncentrációja négy különböző mérés során}$

$S1, S2, S3, S4 = \text{kén(IV) kezdeti koncentrációja négy különböző mérés során}$

$IA1, IA2, IA3, IA4 = \text{kinon-kén(IV) addukt (QS a modellben) koncentrációja}$
 $\text{négy különböző mérés során}$,

$IB1, IB2, IB3, IB4 = \text{intermedier (I a modellben) koncentrációja négy}$
 $\text{különböző mérés során}$,

$P1, P2, P3, P4 = \text{termék koncentrációja négy különböző mérés során}$,

$' = \text{koncentráció változása időben}$.

F14.: $A_1 + A_2 \rightarrow B \rightarrow C$ reakció skálázott paraméterek bevezetése nem pszeudo-elsőrendű körülmények között szimulált kinetikai görbék matematikai leírásához [191]

1.

$$\begin{aligned}\frac{d[A_1]}{dt} &= -k_1 [A_1][A_2] \\ \frac{d[A_2]}{dt} &= -k_1 [A_1][A_2] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1 [A_1][A_2] - k_2 [B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2 [C]\end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}[A_1]_0 &\leq [A_2]_0 \\ \alpha_1(t) &= \frac{[A_1]}{[A_1]_0} \\ \alpha_2(t) &= \frac{[A_2]}{[A_1]_0} \\ \beta(t) &= \frac{[B]}{[A_1]_0}\end{aligned}\quad \begin{aligned}\frac{d\alpha_1}{d[A_1]} &= \frac{1}{[A_1]_0} \\ d\alpha_1 &= \frac{1}{[A_1]_0} d[A_1] \\ d[A_1] &= [A_1]_0 d\alpha_1 \\ d[A_2] &= [A_1]_0 d\alpha_2 \\ d[B] &= [A_1]_0 d\beta\end{aligned}\quad \begin{aligned}\tau &= k_2 t \\ \frac{d\tau}{dt} &= k_2 \\ d\tau &= k_2 dt \\ dt &= \frac{1}{k_2} d\tau\end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned}\frac{[A_1]_0 d\alpha_1}{\frac{1}{k_2} d\delta} &= -k_1 [A_1]_0 \alpha_1 [A_1]_0 \alpha_2 \\ \frac{d\alpha_1}{d\delta} &= -\frac{k_1 [A_1]_0}{k_2} \alpha_1 \alpha_2 \\ \frac{[A_1]_0 d\alpha_2}{\frac{1}{k_2} d\delta} &= k_1 [A_1]_0 \alpha_1 [A_1]_0 \alpha_2 \\ \frac{d\alpha_2}{d\delta} &= -\frac{k_1 [A_1]_0}{k_2} \alpha_1 \alpha_2\end{aligned}$$

4.

$$\begin{aligned}\frac{[A_1]_0 d\beta}{\frac{1}{k_2} d\tau} &= k_1 [A_1]_0 \alpha_1 [A_1]_0 \alpha_2 - k_2 [A_1]_0 \beta \\ \frac{d\beta}{d\tau} &= -\frac{k_1 [A_1]_0}{k_2} \alpha_1 \alpha_2 - \beta \\ \kappa &= \frac{k_1 [A_1]_0}{k_2}\end{aligned}\quad \begin{aligned}\frac{d\alpha_1}{d\tau} &= -\kappa \alpha_1 \alpha_2 \\ \frac{d\alpha_2}{d\tau} &= -\kappa \alpha_1 \alpha_2 \\ \frac{d\beta}{d\tau} &= \kappa \alpha_1 \alpha_2 - \beta\end{aligned}$$

F15.: Ha $k_1[A_2]_0 \neq k_2$, I és P kezdeti koncentrációja nulla

$$[A_1] = [A_1]_0 e^{-k_1[A_2]_0 t}$$

$$[A_2] = [A_2]_0$$

$$[I] = \frac{k_1[A_1]_0[A_2]_0}{k_1[A_2]_0 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1[A_2]_0 t})$$

$$[P] = [A_1]_0 + \frac{k_2[A_1]_0}{k_1[A_2]_0 - k_2} e^{-k_1[A_2]_0 t} - \frac{k_1[A_1]_0[A_2]_0}{k_1[A_2]_0 - k_2} e^{-k_2 t}$$

F16.: A termék konverzióinak értékei (%) $\tau = 10$ esetén különböző σ és κ értékek mellett (99%-nál kisebb konverzió értékek szürkével jelölve) [191]

	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	4	6	8	10
1	47	64	78	84	88	90	95	97	98	99	99
2	74	91	98	100	100	100	100	100	100	100	100
3	88	98	100	100	100	100	100	100	100	100	100
4	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
5	98	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
6	99	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
7	99	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
9	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

F17.: $b_{\max}$ értékei különböző σ és κ esetén [191]

	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	4	6	8	10
1	0,068	0,113	0,175	0,220	0,255	0,284	0,380	0,480	0,538	0,577	0,607
2	0,122	0,195	0,290	0,354	0,403	0,441	0,563	0,676	0,736	0,774	0,800
3	0,167	0,258	0,370	0,442	0,495	0,536	0,656	0,760	0,811	0,842	0,863
4	0,206	0,308	0,430	0,505	0,558	0,599	0,713	0,807	0,850	0,876	0,894
5	0,239	0,350	0,477	0,553	0,605	0,644	0,752	0,837	0,875	0,897	0,912
6	0,268	0,386	0,516	0,591	0,641	0,679	0,781	0,858	0,892	0,912	0,925
7	0,294	0,417	0,547	0,621	0,671	0,706	0,802	0,874	0,905	0,922	0,934
8	0,318	0,444	0,574	0,647	0,694	0,729	0,820	0,886	0,914	0,931	0,941
9	0,340	0,468	0,598	0,668	0,715	0,748	0,834	0,896	0,922	0,936	0,946
10	0,359	0,489	0,618	0,687	0,732	0,764	0,846	0,904	0,928	0,942	0,951

F18.: $\sqrt{\frac{S_{b\min}/b_{\max}^2}{1001}}$ értékei különböző σ és κ mellett [191]

	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	4	6	8	10
1	$6,3 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-3}$
2	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$
3	$1,1 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$
4	$7,9 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
5	$3,6 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-4}$	$7,8 \times 10^{-4}$
6	$8,5 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$
7	$3,6 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$
8	$5,7 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$
9	$6,9 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$
10	$7,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$

F19.: S_{Abs} differenciál függvényei, ha kísérlet során csak az intermedierek és a terméknek van elnyelése [191]

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial S_{\text{Abs}}}{\partial \kappa_1} &= \sum -2C_1\tau_i e^{-\kappa_1\tau_i} (\varepsilon_1[A_1]_0 b_i + \varepsilon_p[A_1]_0 c_i - C_1 e^{-\kappa_1\tau_i} - C_2 e^{-\kappa_2\tau_i} - E) = \\
 &= -2[A_1]_0 C_1 \sum \tau_i e^{-\kappa_1\tau_i} (\varepsilon_1 b_i + \varepsilon_p c_i - (\varepsilon_1 C_{b1} + \varepsilon_p C_{c1}) e^{-\kappa_1\tau_i} - (\varepsilon_1 C_{b2} + \varepsilon_p C_{c2}) e^{-\kappa_2\tau_i} - \varepsilon_1 E_b - \varepsilon_p E_c) = \\
 &= -2\varepsilon_1[A_1]_0 C_1 \sum \tau_i e^{-\kappa_1\tau_i} (b_i - C_{b1} e^{-\kappa_1\tau_i} - C_{b2} e^{-\kappa_2\tau_i} - E_b) - 2\varepsilon_p[A_1]_0 C_1 \sum \tau_i e^{-\kappa_1\tau_i} (c_i - C_{c1} e^{-\kappa_1\tau_i} - C_{c2} e^{-\kappa_2\tau_i} - E_c) = \\
 &= -2C_1[A_1]_0 \left(\varepsilon_1 \frac{\partial S_b}{\partial \kappa_1} + \varepsilon_p \frac{\partial S_c}{\partial \kappa_1} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial S_{\text{Abs}}}{\partial C_1} &= \sum -2e^{-\kappa_1\tau_i} (\varepsilon_1[A]_0 b_i + \varepsilon_p[A]_0 c_i - C_1 e^{-\kappa_1\tau_i} - C_2 e^{-\kappa_2\tau_i} - E) = \\
 &= -2[A]_0 \sum e^{-\kappa_1\tau_i} (\varepsilon_1 b_i + \varepsilon_p c_i - (\varepsilon_1 C_{b1} + \varepsilon_p C_{c1}) e^{-\kappa_1\tau_i} - (\varepsilon_1 C_{b2} + \varepsilon_p C_{c2}) e^{-\kappa_2\tau_i} - \varepsilon_1 E_b - \varepsilon_p E_c) = \\
 &= -2\varepsilon_1[A]_0 \sum e^{-\kappa_1\tau_i} (b_i - C_{b1} e^{-\kappa_1\tau_i} - C_{b2} e^{-\kappa_2\tau_i} - E_b) - 2\varepsilon_p[A]_0 \sum e^{-\kappa_1\tau_i} (c_i - C_{c1} e^{-\kappa_1\tau_i} - C_{c2} e^{-\kappa_2\tau_i} - E_c) = \\
 &= -2[A]_0 \left(\varepsilon_1 \frac{\partial S_b}{\partial C_{b1}} + \varepsilon_p \frac{\partial S_c}{\partial C_{c1}} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial S_{\text{Abs}}}{\partial E} &= \sum -2(\varepsilon_1[A]_0 b_i + \varepsilon_p[A]_0 c_i - C_1 e^{-\kappa_1\tau_i} - C_2 e^{-\kappa_2\tau_i} - E) = \\
 &= -2[A]_0 \sum (\varepsilon_1 b_i + \varepsilon_p c_i - (\varepsilon_1 C_{b1} + \varepsilon_p C_{c1}) e^{-\kappa_1\tau_i} - (\varepsilon_1 C_{b2} + \varepsilon_p C_{c2}) e^{-\kappa_2\tau_i} - \varepsilon_1 E_b - \varepsilon_p E_c) = \\
 &= -2\varepsilon_1[A]_0 \sum (b_i - C_{b1} e^{-\kappa_1\tau_i} - C_{b2} e^{-\kappa_2\tau_i} - E_b) - 2\varepsilon_p[A]_0 \sum (c_i - C_{c1} e^{-\kappa_1\tau_i} - C_{c2} e^{-\kappa_2\tau_i} - E_c) = \\
 &= -2[A]_0 \left(\varepsilon_1 \frac{\partial S_b}{\partial E_b} + \varepsilon_p \frac{\partial S_c}{\partial E_c} \right)
 \end{aligned}$$