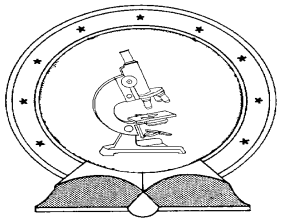
DE TTK



1949

1,4-BENZOKINON-SZÁRMAZÉKOK FOTOKÉMIAI ÉS REDOXISAJÁTSÁGAI

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

a szerző neve: Józsa Éva
témavezető neve: Dr. Ősz Katalin

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2014

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, ...

.....

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Józsa Éva doktorjelölt 2010-2013 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, ...

.....

a témavezető aláírása

1,4-BENZOKINON-SZÁRMAZÉKOK FOTOKÉMIAI ÉS REDOXISAJÁTSÁGAI

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

Írta: Józsa Éva okleveles vegyész, kémia tanár

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája
(Reakciókinetika és katalízis programja) keretében

Témavezető: Dr. Ősz Katalin egyetemi docens

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. .....
tagok: Dr. .....
Dr. .....

A doktori szigorlat időpontja:

Az értekezés bírálói:

Dr. .....
Dr. .....

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. .....
tagok: Dr. .....
Dr. .....
Dr. .....
Dr. .....

Az értekezés védésének időpontja:

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Ősz Katalin egyetemi docensnek a folyamatos segítségét, hasznos tanácsait, javaslatait.

Köszönöm Prof. Joó Ferenc egyetemi tanárnak, Prof. Gáspár Vilmos tanszékvezető egyetemi tanárnak és Dr. Kathó Ágnes tudományos főmunkatársnak, hogy lehetővé tették számomra a doktori értekezésem elkészítését.

Köszönöm Dr. Beyer Dániel Ernőnek, hogy munkámat végig figyelemmel kísérte, és bármikor fordulhattam hozzá szakmai tanácsaiért.

Köszönettel tartozom Dr. Bazsa György professzor emeritusnak hasznos javaslataiért.

Köszönet illeti Dr. Lente Gábort, Dr. Bényei Attilát, Dr. Braun Mihályt és Dr. Udvardy Antalt a munkám során nyújtott segítségükért.

Köszönöm Dr. Nagy Lajosnak a GC-MS mérések kivitelezését és Dr. Nagy Zoltánnak az NMR-mérések során nyújtott segítségét.

Köszönöm a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéknek, hogy biztosították számomra a ciklikus voltammetriás és a fluorimetriás méréseimhez szükséges feltételeket.

Köszönöm édesanyámnak, testvéremnek, vőlegényemnek és nagyszüleimnek a szeretetüket, bíztatásukat és támogatásukat.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

A kutatás a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

TARTALOMJEGYZÉK

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata
1. BEVEZETÉS 1
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK 4
2.1. A napenergia hasznosításának módjai 4
2.2. Az 1,4-benzokinon-származékok szerepe biológiai rendszerekben 8
2.3. Az 1,4-benzokinon, valamint oxidált és redukált származékainak szerkezeti és spektroszkópiai tulajdonságai 11
2.4. Az 1,4-benzokinonok fotokémiai reakciója 13
2.5. A hidroxi-1,4-benzokinonok előállítása 18
2.6. Az 1,4-benzokinon/hidrokinon redoxirendszerek tulajdonságai 19
3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK 23
3.1. Felhasznált vegyszerek 23
3.2. A kinetikai mérésekhez használt berendezések és szoftverek 24
3.2.1. UV-látható spektrofotometria 25
3.2.2. pH-sztát módszer 28
3.2.3. Spektrofluorimetria 30
3.3. A hidroxi-kinon-származékok pK_s értékeinek spektrofotometriás meghatározása 30
3.4. GC-MS és ^{1}H-NMR mérések 32
3.5. Ciklikus voltammetria 33
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK 35
4.1. Az 1,4-benzokinon és származékainak reakciója hidrogén-peroxiddal 35
4.1.1. A Q-R és QR-OH UV-látható abszorpciós tulajdonságai 35
4.1.2. A QR-OH pK_s értékeinek meghatározása 37
4.1.3. A QR – H_2O_2 rendszer kinetikai vizsgálata 39

4.1.3.1. A $k_{\psi 1}$ összefüggése a hidrogén-peroxid és a hidrogénion koncentrációval 40
4.1.3.2. A QR-OH képződés mechanizmusa 47
4.1.3.3. A QR-OH képződés hőmérsékletfüggése 48
4.1.3.4. A QR-OH bomlási kinetikája 53
4.1.3.5. A QMe-OH bomlástermékek azonosítása....55
4.1.4. A szubsztituensek reakciósebességre gyakorolt hatása....56
4.2. Az 1,4-benzokinon és származékainak fotokémiai reakciója 59
4.2.1. Egyszerűsített aktinometriás módszer kidolgozása....59
4.2.1.1. Diódasoros spektrofotométer belső lámpáinak (polikromatikus fényforrás) kalibrálása....60
4.2.1.2. Külső lámpa fényforrásának kalibrálása 66
4.2.2. Fotoreakciók tanulmányozására alkalmas speciális, száloptikás spektrofotométerrel kiegészített fotokémiai reaktor tervezése, építése és tesztelése....69
4.2.2.1. A fotoreaktor felépítése....69
4.2.2.2. A fotoreaktor tesztelése: a QR fotobomlásának vizsgálata 72
4.2.3. A Q-OH és a Q-2,6-Cl_2-OH UV-lámpával indukált fotokémiai képződésének vizsgálata spektrofotometriás és pH-sztát módszerrel....80
4.2.4. A Q-H_2 és a QMe-H_2 fluoreszcencia emissziós spektrumának jellemzői, valamint a Q-H_2 fotokémiai képződésének kvantumhasznosítási tényezője....86
4.3. Az 1,4-benzokinon/hidrokinon rendszerek redoxitulajdonságai....88
4.3.1. A Q/Q-H_2, QMe/QMe-H_2, Q$(MeO)_2$/Q$(MeO)_2$-H_2, QMe$(MeO)_2$/QMe$(MeO)_2$-H_2, QCl/QCl-H_2, Q-2,6-Cl_2/Q-2,6-Cl_2-H_2 redoxirendszerek formálpotenciáljainak szubsztituensektől való függése. 88

4.3.2. A Q-H_2, QMe$(MeO)_2$-H_2 és a QCl-H_2 pK_{s1} értékének meghatározása ciklikus voltammetriás módszerrel 91
4.3.3. A Q-H_2 és a QMe$(MeO)_2$-H_2 diffúziós együtthatójának, valamint a platina elektródra vonatkozó heterogén elektrontranszfer sebességi együtthatójának meghatározása 95
5. ÖSSZEFOGLALÁS 98
6. SUMMARY 102
7. IRODALMI HIVATKOZÁSOK 106
8. PUBLIKÁCIÓS LISTA.....112
9. FÜGGELÉK

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata

Q: 1,4-benzokinon

Q-H_2: 1,4-hidrokinon

Q-OH: 2-hidroxi-1,4-benzokinon

QMe: 2-metil-1,4-benzokinon

QMe-H_2: 2-metil-1,4-hidrokinon

QMe-OH: 2-metil-5-hidroxi-1,4-benzokinon

QMe_2: 2,6-dimetil-1,4-benzokinon

$Q(MeO)_2$: 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon

$Q(MeO)_2$-H_2: 2,6-dimetoxi-1,4-hidrokinon

$QMe(MeO)_2$: 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinon

$QMe(MeO)_2$-H_2: 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-hidrokinon

QCl: 2-klór-1,4-benzokinon

QCl-OH: 2-klór-5-hidroxi-1,4-benzokinon

Q-2,5-Cl_2: 2,5-diklór-1,4-benzokinon

Q-2,5-Cl_2-OH: 2,5-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon

Q-2,6-Cl_2: 2,6-diklór-1,4-benzokinon

Q-2,6-Cl_2-OH: 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon

QR: -R funkciós csoporttal rendelkező kinonszármazék

QR-H_2: -R funkciós csoporttal rendelkező 1,4-hidrokinon-származék

QR-OH: -R funkciós csoporttal rendelkező hidroxi-1,4-benzokinon-származék

1. BEVEZETÉS

A napenergia hasznosításának számos lehetősége ismert, hőenergiává, illetve elektromos energiává alakítható napkollektorok vagy napelemek segítségével[1,2]. A természetben lezajló fotoszintézis során a növények a napenergiát kémiai kötések (szénhidrátok) formájában tárolják, amelyet szükség szerint felhasználhatnak, így energiaellátásuk folyamatos[3]. Mesterséges fotoszintetikus rendszerek már az 1970-es évek óta foglalkoztatják a tudományos társadalmat, ezek ugyanis lehetővé tennék a napenergia tárolását H_2 és más kismolekulájú energiahordozók formájában[4,5,6].

A vízbontást egy lépésben megvalósító 3 eV-nál nagyobb tiltott sávval rendelkező fotorendszerek (félvezetők, fémorganikus vegyületek) a napfény Földre érkező spektrumának mindössze az UV-tartományát abszorbeálják, ami gátat szab hatékonyságuknak[7,8]. A természetes fotoszintézis Z-sémájához hasonlóan a látható fény hullámhossztartományában elnyelő két fotorendszer (melyek egyenként 1-2 eV tiltott sávval rendelkeznek) szükséges a hatékonyabb vízbontáshoz, melynek a túlfeszültség figyelembevételével körülbelül 2-3 eV az energiaigénye[9]. Két fotorendszert tartalmazó mesterséges fotoszintetikus rendszerekben a fotorendszerek közötti elektrontranszportot biztosítani kell. A természetes fotoszintézisben a két fotorendszert összekötő redoximediátor szerepét izoprenoid oldalláncot tartalmazó 1,4-benzokinon-származék, a plasztokinon tölti be[10].

A napfény energiáját közvetlenül elektromos árammá alakító bioelektrokémiai cellák építésére is történtek próbálkozások[11,12]. A bioelektrokémiai cellákban a fényt abszorbeáló fotorendszer természetes fotoszintetizáló szervezet, például cianobaktérium. A cianobaktérium gerjesztett fotorendszere és az anód közötti elektrontranszport biztosítására

vízben oldható benzokinon-származékot, 2,6-dimetil-1,4-benzokinont használtak. A természetes fotoszintézishez hasonlóan az elektronhiányos fotorendszer biokatalizátor jelenlétében a vizet oxidálta, molekuláris oxigén szabadult fel. A 2,6-dimetil-1,4-hidrokinont az anód regenerálta, miközben a katódon az oxigén redukciója bekövetkezett, így a rendszer elektromos energiát állított elő[11]. Bioelektrokémiai cellákban használtak elsőként vízoldható 1,4-benzokinon-származékot redoximediátorként. Az 1,4-benzokinonok reverzibilisen hidrokinonná redukálódnak kételektronos folyamatban[13], tehát elektrontranszfer folyamatokban jól használható mediátorok. Összehasonlító tanulmányt azonban még nem végeztek a különböző 1,4-benzokinon-származékok redoximediátorként való alkalmazásának lehetőségeiről.

Megállapították, hogy a 2,6-diklór-1,4-benzokinon fény hatására vizes közegben a megfelelő hidrokinonná redukálódik, miközben O_2 szabadul fel[14]. Ez a fotoreakció magába foglalja a vízbontás egyik részfolyamatát, tehát felvetődik annak a lehetősége, hogy a kinonok közvetlen fotoredukcióját mesterséges fotoszintetikus rendszerekben alkalmazzuk.

A mesterséges fotoszintetikus redoximediátorok gyakorlati alkalmazhatóságát a redoxipár számos tulajdonsága befolyásolja. Az oxidáció és a redukció kis túlfeszültsége, a gyors diffúzió és a nagy elektrontranszfer-sebesség, valamint a fényrezisztencia és a víz részleges oxidációjakor keletkező reaktív oxigénformákkal szembeni stabilitás mind hozzájárulhat az energiaátalakulás hatékonyságához. Az 1,4-benzokinon-származékok potenciális redoximediátor szerepének megállapításához elengedhetetlen a redoxi- és a fotoreakcióik jellemzőinek ismerete.

Célul tűztük ki a különböző elektronszívó vagy elektronküldő szubsztituens(ek)kel rendelkező 1,4-benzokinon-származékok foto-reakciójának spektrofotometriás, pH-sztát és spektrofluorimetriás vizsgálatát,

emellett a fotoreakció monitorozását egy általunk tervezett, száloptikás spektrofotometriás detektáláson alapuló fotoreaktorral.

Céljaink közé tartozott a különböző fényforrások fotonfluxusának meghatározására egy egyszerűsített aktinometriás módszer kifejlesztése.

Célul tűztük ki a benzokinon/hidrokinon rendszerek redoxisajátságainak tanulmányozását ciklikus voltammetriás módszerrel.

Az 1,4-benzokinonokból gerjesztés hatására képződő erős oxidáló tulajdonságú részecske, valamint a víz részleges oxidációja során keletkező reaktív oxigénformák oxidatív hatásának tanulmányozására modellfolyamatként a kinonok hidrogén-peroxid hatására lejátszódó oxidációs reakciójának kinetikai vizsgálatát tűztük ki célul.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. A napenergia hasznosításának módjai

Az iparosodás következtében a Föld lakosságának energiaigénye megsokszorozódott[15], és elkezdődött a fosszilis energiahordozók kitermelése. A Földön bőséges mennyiségben állnak rendelkezésre nagy energiájú tüzelőanyagok, azonban ez a készlet derűlátó becslések szerint sem tekinthető kimeríthetetlennek[16]. A megújuló energiaforrások közül a víz és a szélerőművek káros hatást gyakorolhatnak az élővilágra[17]. A napenergia begyűjtése a leginkább környezetkímélő megoldás a globális társadalom energiaigényének fedezésére[18].

A napenergia-hasznosítás régóta ismert módja a haszonnövények termesztése, amely a természetes fotoszintézis kiaknázásával elsősorban élelmezési, takarmányozási célt szolgál. A napfény energiájának átalakítása közvetlenül elektromos energiává, illetve mesterséges úton kémiai kötésekben tárolt energiává jelenleg igen költséges. A legjobb hatásfokú napelemek (fotovoltaikus berendezések) a p-n-típusú többrétegű (multijunction) egykristályos félvezető napelemek, amelyek akár 40%-os hatásfokkal működhetnek, azonban előállításuk költségvonzata az ipari léptékű napenergia-átalakítást nem támogatja[19].

Számos kutatócsoport célja olyan reaktorok kidolgozása és fejlesztése, amelyek a természetes fotoszintézishez hasonlóan kémiai energiává alakítják a napfényt. A kutatások egyik fő irányvonala a vízből molekuláris hidrogén és oxigén előállítása. A víz bontásával H_2 állítható elő, amely a földgázhoz hasonlóan, azt helyettesítve felhasználható, belsőégésű motorokban elégethető, vagy üzemanyagcellák segítségével elektromos energiává alakítható[20].

A víz fotokatalitikus bontását egy vagy két fotorendszert tartalmazó reaktorok segítségével valósították meg. Fotorendszerként jól alkalmazhatóak a d^0 és d^{10} elektronkonfigurációjú fémoxidok. A víz bontásához szükséges feszültségkülönbség elméleti értéke 1,23 V, 25 °C hőmérsékleten és 1 atm nyomáson. A vízbontás két részfolyamata szélsőséges pH-értékeken (pH 0 és pH 14) az alábbi egyenletekkel írható le[21]:

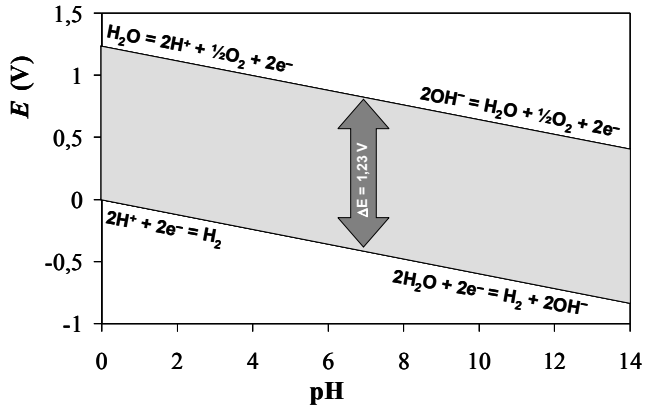
$$2\ H^+ + 2\ e^- = H_2 \qquad E^0 = 0{,}0\ V \qquad (1)$$

$$H_2O = 2\ H^+ + ½\ O_2 + 2\ e^- \qquad E^0 = 1{,}23\ V \qquad (2)$$

$$2\ H_2O + 2\ e^- = H_2 + 2\ OH^- \qquad E^0 = -0{,}83\ V \qquad (3)$$

$$2\ OH^- = H_2O + ½\ O_2 + 2\ e^- \qquad E^0 = 0{,}40\ V \qquad (4)$$

A vízbontás két részfolyamatához tartozó redoxirendszerek formálpotenciáljai a pH-értékkel lineáris összefüggést mutatnak, melynek meredeksége a Nernst-egyenletből következik (-0,059 V/pH; 1. ábra).

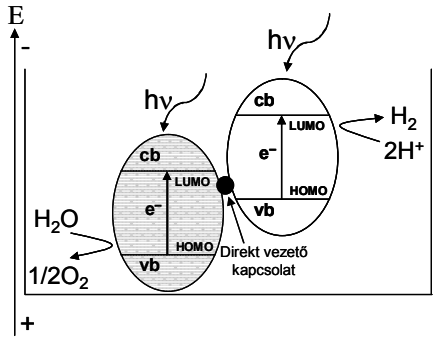


1. ábra: A víz Pourbaix-diagramja

A vízbontást egy lépésben megvalósító fotorendszerek (pl. TiO_2) 3,0 eV-nál nagyobb tiltott sávval rendelkeznek, ezért a napfény Földre érkező spektrumának mindössze az UV-tartományát abszorbeálják[4,22]. A Föld

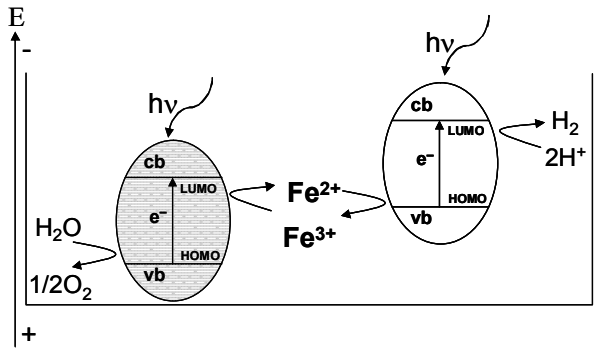
felszínét érő irradiáció kevesebb, mint 10%-a található az UV-tartományban, tehát az ilyen rendszerek hasznosíthatósága megkérdőjelezhető[23].

A természetes fotoszintézis Z-sémájához hasonló rendszerek megoldást jelenthetnek a látható fény hullámhossztartományának kihasználására a víz bontásában. A két fotorendszer tiltott sávjának szélessége egyenként 1-2 eV is lehet, amely megfelel a látható fény energiájának, s így a vízbontás energiaigénye (a túlfeszültséget is figyelembe véve 2-3 eV) két lépésben áthidalható[24]. Az ún. „mesterséges levélben" a hidrogénfejlesztő és oxigénfejlesztő fotorendszerek közötti elektrontranszfer megvalósítható direkt vezető kapcsolattal (2. ábra)[25], vagy mobilis, ún. „shuttle" redoximediátorok segítségével (3. ábra)[9].



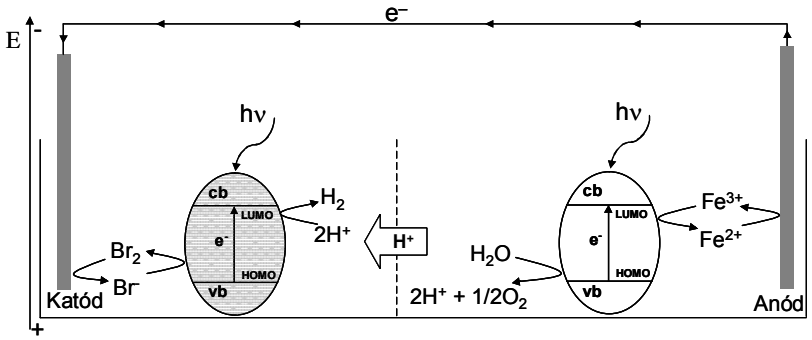
2. ábra: Z-séma alapú, közvetlenül vezetővel összekapcsolt vízbontó cella sematikus ábrája, Ma és mtsai nyomán

A természetes fotoszintézisben a két fotorendszert összekötő redoximediátor szerepét izoprenoid oldalláncot tartalmazó 1,4-benzokinon-származék, a plasztokinon tölti be. Mesterséges fotoszintetikus rendszerekben IO_3^-/I^--, illetve Fe^{3+}/Fe^{2+} rendszert használtak mobilis redoximediátorként[9,26].



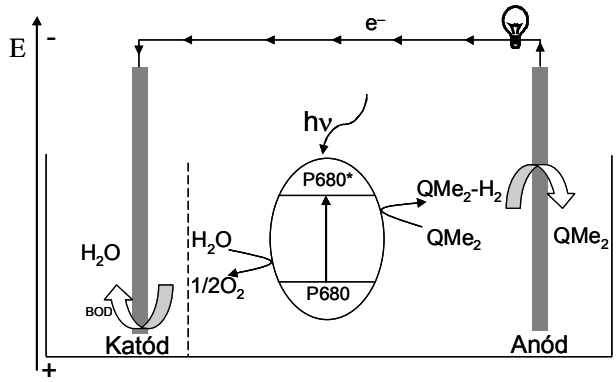
3. ábra: Z-séma alapú, mobilis redoximediátort tartalmazó vízbontó cella sematikus ábrája, Abe és mtsai nyomán

Fujihara és mtsai kétféle redoximediátort tartalmazó mesterséges fotorendszert fejlesztettek, melyben a két fotorendszer között az elektronok szállítását vezetővel összekötött elektróddal valósították meg, a hidrogénionok kationcserélő membránon (Nafion) keresztül közlekedtek. Az elektródok és a fotorendszerek közötti elektrontranszport meggyorsítására mobilis redoximediátorokat (Br_2/Br^-, Fe^{3+}/Fe^{2+}) használtak (4. ábra)[27]. Rendszerük nagy előnye, hogy a vízbontás során fejlődő hidrogén és oxigén térben elkülönül.



4. ábra: Z-séma alapú, kationcserélő membránt tartalmazó vízbontó cella sematikus ábrája, Fujihara és mtsai nyomán

Kis molekulatömegű, vízoldható 1,4-benzokinon-származékok elektronokat közvetíthetnek fotoszintetikus baktériumok (pl. *Synechococcus sp*.) és az anód között, miközben a fotoszintézis során képződő oxigén a katódon redukálódik, és ezáltal a bioelektrokémiai cellában elektromos áram termelődik (5. ábra)[11,12,28].

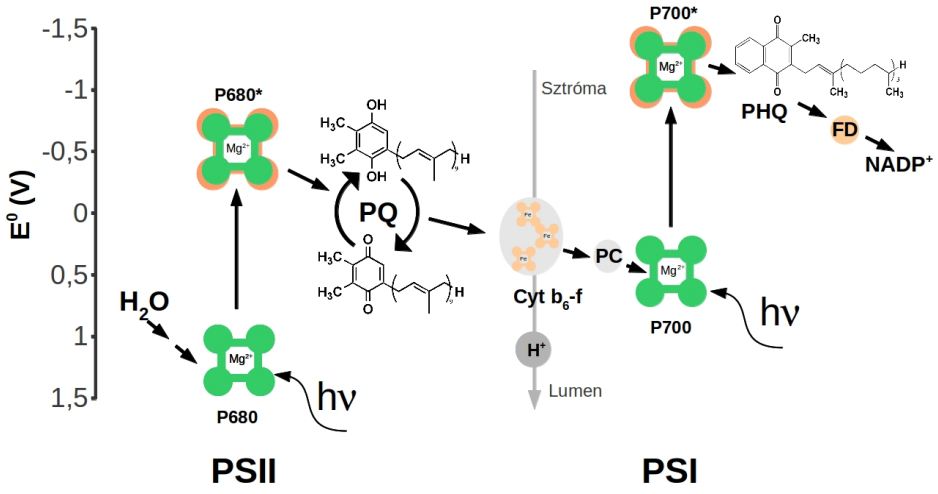


5. ábra: Bioelektrokémiai cella sematikus ábrája, Tsujimura és mtsai nyomán

2.2. Az 1,4-benzokinon-származékok szerepe biológiai rendszerekben

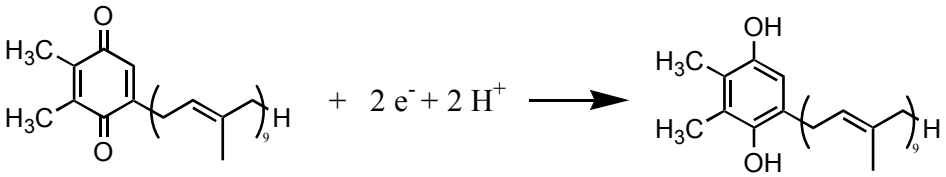
Az 1,4-benzokinonok létfontosságúak az élő szervezetek számára. A cianobaktériumok és a zöld növények fotoszintetikus elektron-transzportláncában a plasztokinon, illetve a fillokinon (K_1-vitamin) játszik fontos szerepet[29]. Az eukarioták mitokondriális elektrontranszportláncában az ubikinon, a baktériumok légzési elektrontranszportláncában az ubikinon vagy a menakinon (K_2-vitamin) kulcsfontosságú redoximediátor[30,31,32].

A fotoszintézis fényszakaszának Z-sémája két fotorendszerből épül fel, amelyeket elektrontranszportlánc köt össze[33] (6. ábra).



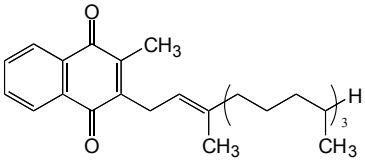
6. ábra: A fotoszintetikus elektrontranszportlánc vázlata (Z-séma)

Az elektrontranszportlánc egyik alapvető komponense a plasztokinon/plasztokinol redoxirendszer. A plasztokinon két elektron és két proton részvételével lejátszódó redukciója a 7. ábrán látható.



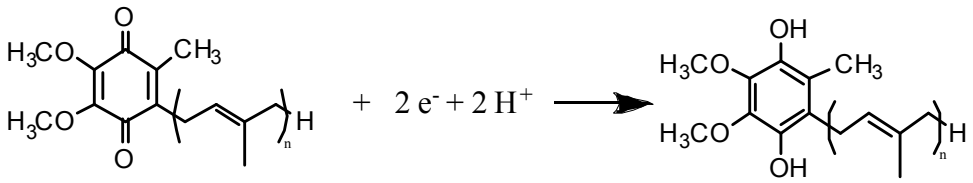
7. ábra: A plasztokinon és a plasztokinol közötti redoxireakció

Az első fotokémiai rendszer részét képezi a fillokinon, amely redoximediátor szerepet tölt be a gerjesztett klorofill és a ferredoxin között. A fillokinon szerkezetét a 8. ábra szemlélteti[34].



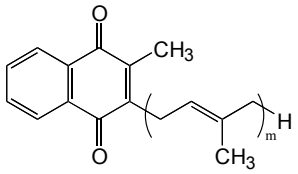
8. ábra: A fillokinon szerkezete

A sejtek energiaellátásában létfontosságú terminális oxidáció prokarioták esetén a sejtmembránban, eukarioták esetén a mitokondriumban játszódik le[35,36]. A légzési elektrontranszportláncban a redukált kofaktorok (NADH és $FADH_2$), valamint a citokróm b-c1 komplex közötti elektrontranszfer szerepet az ubikinon tölti be[37]. Kételektronos folyamatban az ubikinon ubikinollá redukálódik (9. ábra).



9. ábra: Az ubikinon és az ubikinol közötti redoxireakció (n=6-10)

Számos archebaktériumban (pl. *Halobacterium halobium*) a NADH és a citokróm b-c1 komplex között a menakinon biztosítja az elektronok szállítását[38]. A menakinon szerkezete a 10. ábrán látható.



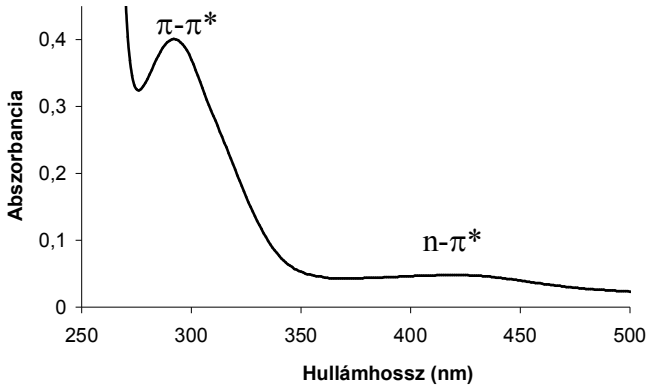
10. ábra: A menakinon szerkezete (m=3-9)

A citokróm b-c1 és a vele homológ citokróm b_6-f komplex, valamint izoprenoid oldallánot tartalmazó benzokinon-származék jelenléte az élő rendszerekben található elektrontranszportláncokban arra utal, hogy a kinonok már az első sejtes organizmusok energiatermelésében kulcsfontosságúak lehettek[39].

A fillokinon és a menakinon a fehérjék glutaminsav-oldalláncainak transzlációt követő karboxilálásában is fontos szerepet játszik. A karboxi-glutamát kalciumkötő helyet hozhat létre a fehérjéken. A véralvadási kaszkád kalciumfüggő fehérjéi, valamint a csont kalcifikációjában résztvevő fehérjék megfelelő működéséhez ez a kovalens módosítás nélkülözhetetlen[40,41,42].

2.3. Az 1,4-benzokinon, valamint oxidált és redukált származékainak szerkezeti és spektroszkópiai tulajdonságai

A szubsztituált 1,4-benzokinon-származékok konjugált kromofór csoportokat (–C=C– és –C=O) tartalmaznak, ennek megfelelően σ, π és *n*-típusú molekulapályákkal rendelkeznek. Egy foton abszorpciója következtében a molekulaorbitálok a hullámhossztól függően különböző állapotokba ($S_{\pi\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $T_{n\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$) kerülhetnek, amelyek különböző energiaszinteknek felelnek meg. A vákuum UV-tartományban helyezkedik el a σ–π^* átmenetnek megfelelő abszorpciós sáv, amely nem játszik jelentős szerepet a fotokémiai reakcióban. A π–π^* átmenet az UV-tartományhoz tartozik, míg az n–π^* átmenet az abszorpciós spektrum látható hullámhossztartományához rendelhető[43,44]. Az 1,4-benzokinon vizes oldatának abszorpciós maximumaihoz tartozó elektronátmeneteket a 11. ábra szemlélteti.



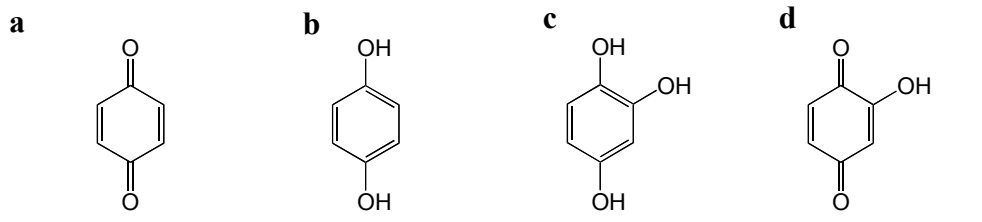
11. ábra: Az 1,4-benzokinon vizes oldatának abszorpciós maximumaihoz rendelhető elektronátmenetek

Fotoszenzitivitásukhoz hasonlóan vízoldékonyságukat is befolyásolja a kinongyűrűhöz kapcsolódó szubsztituensek minősége és száma. Az 1,4-benzokinon-származékok változatos fotokémiai visekedést mutatnak az oldószer minőségétől függően[45]. Irodalmi adat nem áll rendelkezésre a különféle kinonok fotoszenzitivitása, illetve fotorezisztenciája szerinti csoportosítást illetően.

Az 1,4-benzokinon (12.a ábra) redukált származéka az 1,4-hidrokinon (12.b ábra). Ez a vegyület viszonylag stabil savas és semleges oldatban, azonban lúgos közegben molekuláris oxigén hatására kinonná oxidálódik vissza[46]. Az 1,4-hidrokinonoldat abszorpciós spektruma az UV-tartományban található, melynek egyik maximuma 290 nm hullámhosszhoz tarozik[47].

Az 1,4-benzokinon oxidált származéka a benz-1,2,4-triol, mely szerkezetét a 12.c ábra szemlélteti. Abszorpciós maximuma 289 nm hullámhosszhoz rendelhető, mely átfed az 1,4-hidrokinon ezen tartományban megjelenő abszorpciós maximumával. A benz-1,2,4-triol savas körülmények között instabil vegyület, molekuláris oxigén hatására 2-hidroxi-1,4-benzokinonná alakul[46]. A hidroxi-kinon-származékok jellegzetes sajátsága, hogy jelentős abszorpciós maximummal rendelkeznek a látható hullámhossz-

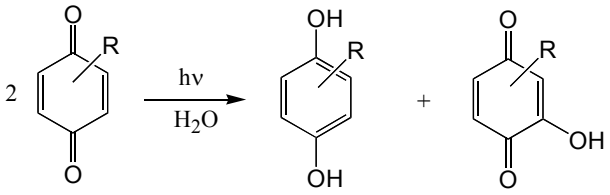
tartományban[48]. A 2-hidroxi-1,4-benzokinon szerkezeti képlete a 12.d ábrán látható.



12. ábra: Az 1,4-benzokinon, valamint redukált és oxidált származékainak szerkezeti képlete

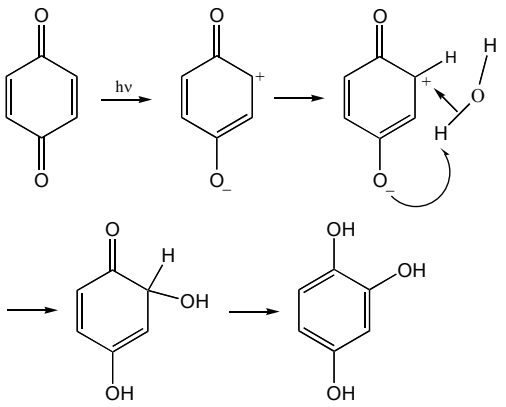
2.4. Az 1,4-benzokinonok fotokémiai reakciója

Az 1900-as évek elején Hartley és mtsai, valamint Leighton és Forbes az 1,4-benzokinon vizes oldatában fény hatására bekövetkező változásokat spektrofotometriásan tanulmányozták. Megállapították, hogy az 1,4-benzokinon egy része 1,4-hidrokinonná redukálódik[49,50,51]. Hartley és Leonard az 1,4-benzokinon fotolízise során egy további termék képződéséről számolnak be, amely feltételezésük szerint a fényérzékeny vegyület hidroxil-származéka[49]. Poupé 1947-ben polarográfiás módszerrel azonosította a mindaddig ismeretlen reakcióterméket, a 2-hidroxi-1,4-benzokinont. Az 1,4-benzokinon-származékok fotoreakcióját a végtermékek feltüntetésével a 13. ábra szemlélteti.



13. ábra: Az 1,4-benzokinon-származékok vizes közegű fotoreakciójának bruttó egyenlete

Poupé a fotoreakció feltételezett mechanizmusában elsődleges köztitermékként a benz-1,2,4-triolt nevezte meg, amely közvetlenül az 1,4-benzokinonból keletkezik[52]. Később Joschek és Miller kromatográfiás, Kurien és Robins spektrofotometriás módszerek segítségével igazolták a benz-1,2,4-triol jelenlétét a termékek között, amely kialakulását gyökös mechanizmusra vezették vissza[46,53]. Kano és Matsuo micellás rendszerekben végzett kísérleteik alapján felvetették az ionos mechanizmus lehetőségét, mely szerint az 1,4-benzokinon vizes fotolízise során kationos köztitermék keletkezik[54]. Shirai és mtsai spektrofotometriás vizsgálataik alapján poláris mechanizmust javasoltak az elsődleges fotokémiai folyamatra (14. ábra)[55].



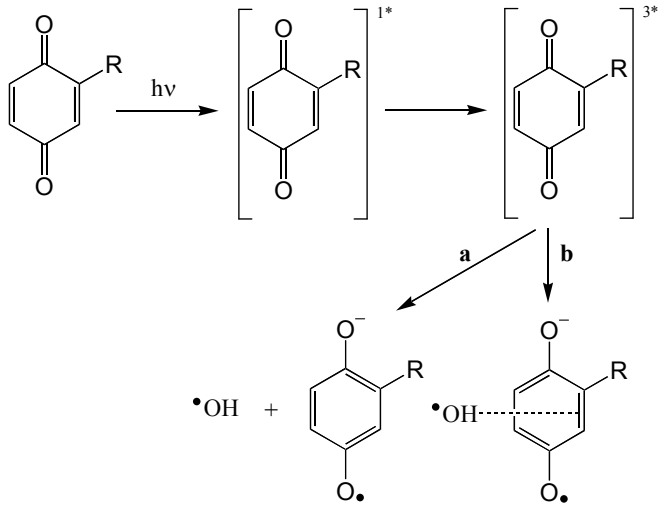
14. ábra: Az 1,4-benzokinon fotoreakciójának elsődleges folyamata poláris köztitermékeken keresztül, Shira és mtsai nyomán

A kinonok fotokémiája a triplett állapot kialakulásához köthető[56]. A szinglet kinon gyors spinváltó átmenet során triplett állapotba jut, melynek életideje <0,5 μs[57,58]. Az átalakulás kvantumhasznosítási tényezője megközelítőleg egységnyi[59].

Ononye és Bolton az 1,4-benzokinon vizes oldatának villanófényfotolízis vizsgálatai és a fototermékek közvetlen elektronspin rezonancia (ESR) spektroszkópiás analízise során a szemikinongyök jelenlétét figyelték meg[60,61]. Feltételezéseik szerint a gerjesztett triplett kinon, amely erős

oxidáló sajátságú, egy hidrogénatomot von el a vízmolekulától, így szemikinon és hidroxilgyök (OH•) keletkezik. Alegría és munkatársai gyökcsapdázási kísérletei is OH• képződésére utaltak[62,63]. A hidroxilgyök képződésén alapuló mechanizmust a 15.a ábra szemlélteti.

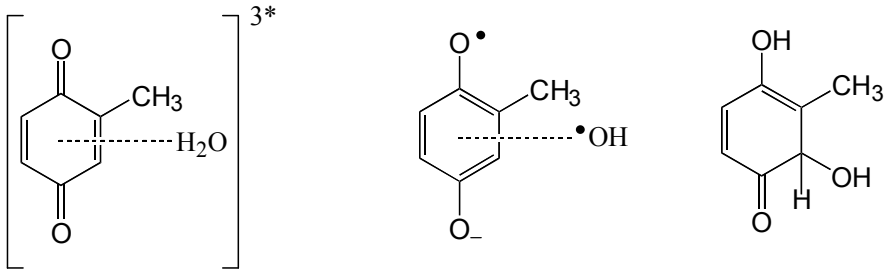
Pochon és mtsai a gyökfogó vegyületet (DMPO) tartalmazó 2-metil-1,4-benzokinon oldat megvilágítása során megfigyelték, hogy az OH• csapdázási reakció nem a szabad OH•-re jellemző kinetika szerint játszódik le. Szabad OH• nem képződött, helyette a szemikinon és az OH• addig ismeretlen komplexeként felírható adduktuma keletkezhetett. Ennek a „kinon-víz" átmeneti komplexnek a megjelenését lézervillanófény-fotolízissel is igazolták[59]. A kinon-víz adduktum képződésén alapuló mechanizmust a 15.b ábra szemlélteti. A feltételezett „kinon-víz" komplex szerkezetére tett javaslatokat a 16. ábra szemlélteti.



15. ábra: Az 1,4-benzokinonok lehetséges gyökös mechanizmusú fotoreakciói (R = H; CH_3)

a: Ononye és mtsai, valamint Alegría és mtsai által feltételezett mechanizmus

b: Pochon és mtsai által javasolt mechanizmus

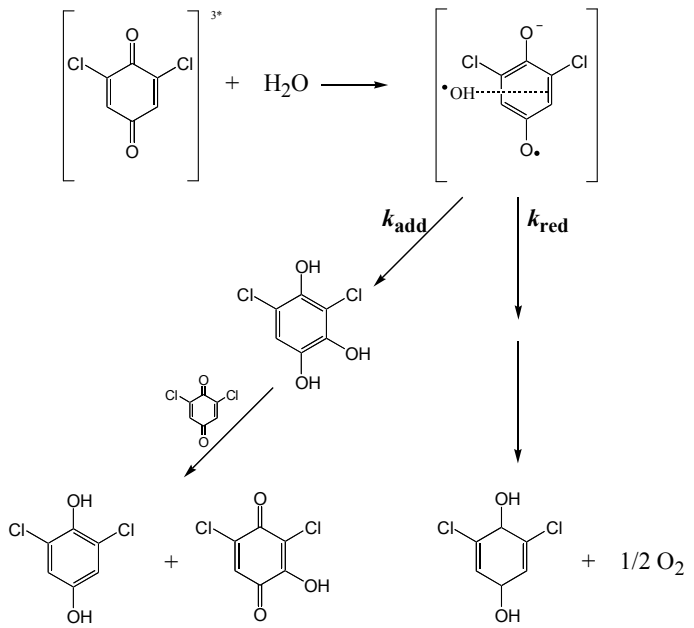


16. ábra: A 2-metil- 1,4-benzokinon vizes közegű fotolízise során gyökös mechanizmusban keletkező „kinon-víz" adduktum Pochon és mtsai által javasolt lehetséges szerkezetei

Az 1,4-benzokinonok vizes közegű fotolízise során képződő erős oxidáló sajátságú triplett kinon elméletileg képes a víz oxidálására, azonban az oxidációs termékeket hosszú ideig nem azonosították. Lente és Espenson kísérleteket végeztek annak megállapítására, hogy a javasolt lehetséges oxidációs termékek (H_2O_2 vagy O_2) közül melyik képződik a 2,6-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,6-Cl_2) fotoreakciójában. A H_2O_2 jelenlétét úgy vizsgálták, hogy a Q-2,6-Cl_2 fotolizált oldatához savas KI-oldatot adtak és figyelték a I_3^- képződését jelző nagymértékű abszorbanciaváltozást. A kísérletet a fotolizált oldattal végezték el, azaz Q-2,6-Cl_2-t nem tartalmazott az oldat, ugyanis ez a vegyület szintén oxidálja a jodidiont. Ilyen körülmények között a molekuláris oxigén nem lép reakcióba a jodidionnal. A kísérlet eredménye azt jelezte, hogy a fotolizált oldatban nem volt jelen H_2O_2. A fotolízis során az oxigén képződésének lehetőségét oxigénmérő elektróddal végezték. A kísérlet azt mutatta, hogy a fotolízis megkezdésekor az oldott oxigén koncentrációja gyorsan növekedett, majd a telítési koncentráció elérése után buborékolás kíséretében O_2 szabadult fel.

^{1}H-NMR és GC-MS vizsgálataik alapján a reakció két végterméke a 2,6-diklór-1,4-hidrokinon (Q-2,6-Cl_2-H_2) és a 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-

benzokinon (Q-2,6-Cl_2-OH), a termékarány 1:0,52. A fotolízis termékeinek keletkezésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke a Q-2,6-Cl_2-H_2 esetén 0,98, a Q-2,6-Cl_2-OH esetén 0,52. A Q-2,6-Cl_2 bomlásának kvantumhaszosítási tényezője 1,5. Az 1-nél nagyobb kvantumhasznosítási tényező abból ered, hogy a fotoreakcióban keletkező trihidroxi-benzol az oldatban található kinont redukálta (17. ábra, k_{add}) . A hidrokinon (Q-2,6-Cl_2-H_2) nagyobb arányban keletkezett, mint a hidroxiszármazék (Q-2,6-Cl_2-OH), amely arra utal, hogy hidrokinon más úton is képződhet. A triplett kinon valószínűleg két hidrogénatomot von el a víztől és hidrokinonná alakul O_2 felszabadulása közben (17. ábra, k_{red})[14].



17. ábra: A 2,6-diklór-1,4-benzokinon vizes közegű fotolízisére javasolt termikus reakciók, Lente és Espenson nyomán

2.5. A hidroxi-1,4-benzokinonok előállítása

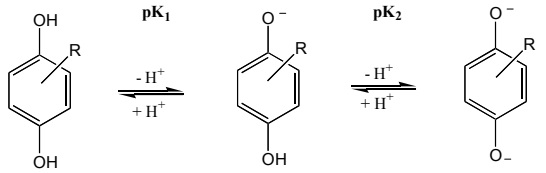
A benzokinonokból különféle oxidációs reakciókkal hidroxi-kinonok állíthatók elő, melyekre számos példát sorakoztat fel a szakirodalom[64]. Például Thiele-Winter acetoxilezéssel hidroxi-1,4-benzokinont, 2-hidroxi-5-metoxi-3-(8', Z, 11' Z)-pentadeka-8', 11', 14',-trienil-1,4-benzokinont, metachromin-A-t, 2-hidroxifenantrén-1,4-kinont állítottak elő[65,66,67,68,69,70,71]. Hidroxi-hidrokinon (benz-1,2,4-triol) oxidációjával hidroxi-benzokinont nyertek[72,73]. Metoxi-szubsztituált kinonszármazékok esetén a metilcsoport eltávolításával hidroxi-kinon állítható elő. A 6-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidronaftalin-5,8-dion vegyületet a trimetoxi-származék demetilezésével nyerték[74], a természetben előforduló maesanin, (-)-illimakinon, (±)-mamanutakinon szintézisét tetrametoxi-benzol cérium(IV)-ammónium-nitráttal történő oxidatív demetilezésével végezték[75,76,77].

Lente és mtsai a 2,6-diklór-1,4-benzokinonból hidrogén-peroxiddal 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinont állítottak elő és a reakció kinetikáját részletesen tanulmányozták. Megállapították, hogy a 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon képződése mindkét reaktáns koncentrációjára nézve elsőrendű, és negatív elsőrendű a hidrogénion koncentrációjára. A reakcióban a hidrogén-peroxid deprotonált formája (HO_2^-) a reaktív annak ellenére, hogy a reakciót a H_2O_2 irodalomból ismert pK_{s1} értékénél jóval kisebb pH-n tanulmányozták. A reakcióban a deprotonált hidrogén-peroxid szerepét alátámasztja, hogy nagyobb pH-értékek mellett rendkívül nagy reakciósebességet állapítottak meg, azonban bizonyították azt is, hogy lúgos közegben számos mellékreakció játszódik le[78].

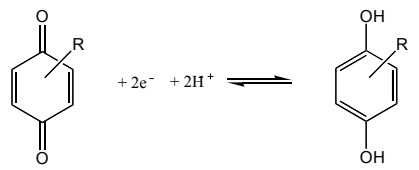
2.6. Az 1,4-benzokinon/hidrokinon redoxirendszerek tulajdonságai

Az 1,4-benzokinonok elektrokémiai redukciója pufferelt vizes közegben reverzibilis, két elektron részvételével lejátszódó folyamat[13]. Redukciós potenciáljuk a Nernst-egyenlet szerint változik a pH-val[79]. A kinon/hidrokinon redoxirendszerek formálpotenciál–pH-függvényének (Pourbaix-diagram) meredekségéből a redukcióban résztvevő protonok száma megállapítható[80]. A formálpotenciál–pH-függvény meredeksége egyprotonos folyamat esetén -30 mV/pH, míg a -60 mV/pH meredekség arra utal, hogy a folyamat két proton részvételével játszódik le.

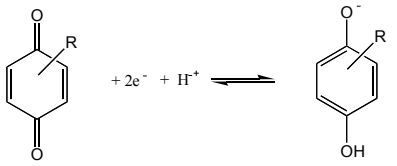
A hirokinonok protonálódási-deprotonálódási lépéseit a 18. ábrán tüntettem fel. Az 1,4-hidrokinonok első p*K*-ja alatti pH-értékeknél kétprotonos a redukció (19. ábra), az első és második p*K* közötti pH-értékeknél egy proton részvételével (20. ábra), míg a második p*K* felett proton nélkül megy végbe a redukció (21. ábra).



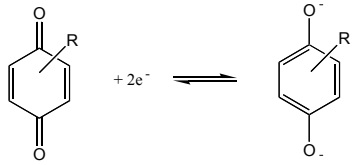
18. ábra: Az 1,4-hidrokinonok protonálódási-deprotonálódási folyamatai



19. ábra: A kinonok redukciója két proton és két elektron részvételével pufferelt vizes közegben

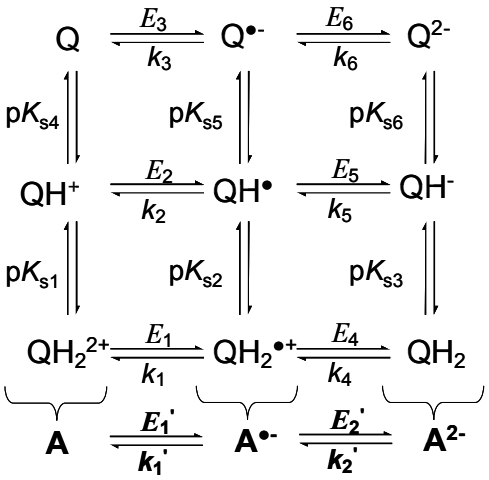


20. ábra: A kinonok redukciója egy proton és két elektron részvételével pufferelt vizes közegben



21. ábra: A kinonok redukciója két elektron részvételével pufferelt vizes közegben

Az 1,4-benzokinonok elektrokémiai redukciójának mechanizmusa jól szemléltethető az ún. kilenctagú négyzetes sémával, amely a kísérleti körülményektől (például pH) függő elektrontranszfer, valamint protonálódási lépéseket tartalmazza (22. ábra)[81,82]. A mechanizmus összetettsége és a köztitermékek vizes közegben várt instabilitása miatt a reakció mechanizmusát tranziens elektrokémiai technikákkal vizsgálták. Aprotikus oldószerben a kinonok redukciója két, egymást követő egyelektronos lépést tartalmaz, miközben szemikinon és kinon dianion képződik[83,84,85,86]. A gyökös köztitermékek jelenlétét ESR-vizsgálatokkal bizonyították[87,88,89]. Az 1,4-benzokinon néhány redukciós termékének szerkezetét a 23. ábra szemlélteti.

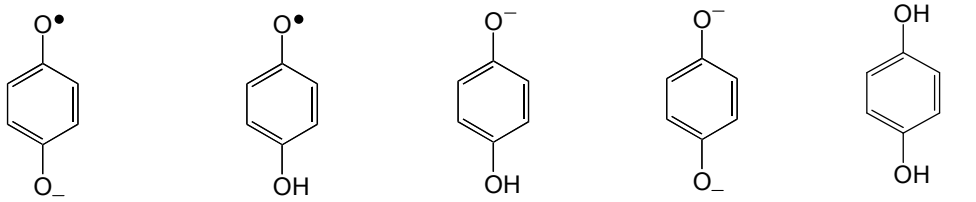


22. ábra: Az 1,4-benzokinonok redukciós mechanizmusát szemléltető kilenctagú négyzetes séma

A 22. ábrán látható diagram két ún. létra sémával írható le, mindkettő egyelektronos reakciónak felel meg, melyek sebességi együtthatója k_1', k_2', redoxipotenciálja pedig E_1', E_2'. Vizes közegben az 1,4-benzokinon redukciós és protonálódási sorrendje erősen savas közegben $H^+e^-H^+e^-$, enyhén savas közegben (pH~4) $e^-H^+H^+e^-$, semleges és lúgos pH tartományban pedig az $e^-H^+e^-H^+$ sorrendet követi.

A benzokinon/hidrokinon redoxirendszer viselkedésének tanulmányozására alkalmas vizes közegű voltammetriás kísérletekben a két egyelektronos átmenet egyetlen kételektronos reakciónak látszik. A ciklikus voltammogramon egyetlen anódos-katódos csúcspár jelenik meg. A kinon/szemikinon rendszer formálpotenciálja (E_1') kisebb, mint a szemikinon/hidrokinon rendszeré (E_2'), tehát a két elektrontranszfer reakció külön-külön vizes közegben nem detektálható ciklikus voltammetriás vizsgálatokkal. A mérés során a negatívabb elektródpotenciál felé haladva a benzokinon szemikinonná alakul egyelektronos folyamatban, majd azonnal

továbbalakul hidrokinonná. Elektrokémiai pásztázó alagútmikroszkóp (EC-STM) kísérletek alkalmasak két elkülönülő elektrontranszfer esemény detektálására[90].



szemikinon anion ($Q^{\bullet -}$) | szemikinon gyök ($Q^{\bullet}$) | kinon anion (QH^-) | kinon dianion (Q^{2-}) | hidrokinon (QH_2)

23. ábra: Az 1,4-benzokinon néhány redukciós termékének szerkezeti képlete

3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

3.1. Felhasznált vegyszerek

A szilárd, analitikai tisztaságú 1,4-benzokinont és származékait, a 2-metil-1,4-benzokinont, 2,6-dimetil-1,4-benzokinont, 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinont, 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinont, 2-klór-1,4-benzokinont, 2,5-diklór-1,4-benzokinont, 2,6-diklór-1,4-benzokinont, 2-metil-1,4-hidrokinont és az 1,4-hidrokinont az Alfa Aesar, a Sigma Aldrich és a VWR cégektől vásároltuk. Az 1,4-benzokinon-származékok vízoldékonyságát meghatározza a szubsztituenseik minősége. A kísérletek során használt törzsoldataink koncentrációja általában 1×10^{-3} mol dm^{-3} volt. A fényérzékeny 1,4-benzokinonoldatokat barna mérőlombikban készítettük el és a szórt fény minimálisra csökkentése miatt sötétített laboratóriumban, a kinetikai mérések esetén infravörös fény mellett dolgoztunk. Az oldatok koncentrációit a szilárd anyagok tömege és az oldat térfogata alapján számítottuk.

30 m/m%-os hidrogén-peroxid oldatot, illetve kálium-perjodát oldatot használtunk az 1,4-benzokinonoldatok oxidációs reakcióinak vizsgálatához. A 30 m/m%-os hidrogén-peroxid oldatot a VWR cégtől vásároltunk és pontos koncentrációját permanganometriás titrálással határoztuk meg. Az analitikai minőségű, szilárd kálium-perjodátot a Reanal cégtől vásároltuk.

Kísérleteink egy részét pufferelt vizes közegben végeztük. A pufferelt mérések esetén a pH-tartománytól függően acetát (pK_s = 4,76), foszfát (pK_{s2} = 7,20), borát (pK_{s1} = 9,15-9,24) vagy karbonát (pK_{s2} = 10,3) puffert használtunk. A pH-elektródok kalibrálását szilárd kálium-hidrogén-ftalátból készített 0,0500 mol dm^{-3} koncentrációjú oldattal (pH = 4,005±0,003 25,0 °C-on) végeztük. A foszfátpufferoldat készítéséhez szilárd $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ és $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$-ot, acetátpuffer-oldat készítéséhez CH_3COOH-oldatot és

szilárd CH_3COONa-ot, borátpufferoldat készítéséhez pedig szilárd H_3BO_3-at és NaOH-oldatot használtunk. A pufferoldatok készítéséhez használt vegyszereket a VWR cégtől vásároltuk. A kísérletek során felhasznált oldatokat háromszorosan ioncserélt Millipore vízből készítettük.

A pH-sztát mérések során karbonátmentes, argon alatt készített és tárolt KOH-oldatot (c = 0,04147 mol dm^{-3}) használtunk.

A ^{1}H-NMR mérésekhez oldószerként 99,99%-os D_2O-t (a 2-metil-1,4-benzokinon esetében) vagy $V(H_2O):V(D_2O)$ = 70:15 (a 2-metil-1,4-benzokinonhoz oxidálószer hozzáadását követően) elegyet használtunk.

A ciklikus voltammetriás kísérletek esetében háttérelektrolitként 0,20-1,0 mol dm^3 Na_2SO_4-ot használtunk. Minden egyes voltammogram felvételét megelőzően a munkaelektródot 0,03 μm szemcseméretű alumínium-oxiddal políroztuk, melyet a Buehler cégtől vásároltunk, majd a munkaelektród felületét nagy finomságú csiszolópapírral tisztítottuk. Az elektrokémiai mérőműszert $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ redoxirendszerrel kalibráltuk.

3.2 A kinetikai mérésekhez használt berendezések és szoftverek

A pufferelt 1,4-benzokinon oldatok pH-értékeit ABU 93 Triburette potenciometriás titrátorral összekötött Metrohm hidrogénionszelektív üvegelektróddal határoztuk meg. Az oldatok pH-jának stabilitását néhány kinetikai kísérlet esetén 8 órán keresztül követtük.

A szilárd anyagok tömegét 0,01 mg pontosságú Mettler-Toledo JP105DUG analitikai mérleggel mértük. Az 1,4-benzokinonokat EMAG EMMY-40-HC ultraszonikáló fürdő segítségével oldottuk fel vízben.

3.2.1. UV-látható spektrofotometria

A hidroxi-kinonok képződésének és bomlásának kinetikáját UV-látható spektrofotometriás módszerrel tanulmányoztuk. A reakcióelegy spektrumát UV-Probe szoftverrel vezérelt Shimadzu UV-1601 kétsugaras spektrofotométeren rögzítettük. Az időtől függő méréseket a szoftver kinetika üzemmódjában végeztük. A reakciókat a látható tartományban megjelenő, maximális elnyeléshez tartozó hullámhosszon követtük nyomon. Méréseinket 1,00 cm úthosszúságú kvarcküvettában végeztük. A kétsugaras spektrofotométerrel végzett kísérletek során a mintán keresztülhaladó fény intenzitása nem járul hozzá jelentősen az 1,4-benzokinonok fotokémiai bomlásához. A méréseket a legtöbb esetben 25,0±0,1 °C-on, a hőmérsékletfüggő kinetikai méréseket 10-40 °C hőmérséklettartományban végeztük. Minden esetben 10 perces előtermosztálást követően indítottuk a reakciókat. Az állandó hőmérsékletet Shimadzu TCC-CONTROLLER Peltier termosztáttal egybeépített küvettatartó egységgel biztosítottuk.

A szubsztituálatlan 1,4-benzokinon oxidációját 0,09-0,20 mol dm^{-3} koncentrációjú hidrogén-peroxid jelenlétében gyorskinetikai kísérletekkel tanulmányoztuk Applied Photophysics DX-17 MV fotoelektron-sokszorozóval rendelkező stopped-flow készülékkel. A készülék holtideje 1,51 ± 0,03 ms, melyet 2,6-diklórfenol-indofenol és aszorbinsav reakciójával pszeudo-elsőrendű körülmények mellett, aszkorbinsav felesleggel határoztak meg[91].

A kinetikai mérésekből nyert adatokat a legkisebb négyzetek módszerével illesztettük, amihez a MicroMath SCIENTIST[92] szoftvert használtuk. A kinetikai görbék illesztéséhez az (5) és (6) egyenletekkel leírható kinetikai sémát használtuk.

$$\mathrm{QR} \xrightarrow{H_2O_2} \mathrm{QR\text{-}OH\ (vagy\ QR\text{-}O^-)}$$
$$v_1 = k_{\psi 1}\,[\mathrm{QR}] \qquad (5)$$

$$\mathrm{QR\text{-}OH} \xrightarrow{H_2O_2} \mathrm{Bomlástermék(ek)}$$
$$v_2 = k_{\psi 2}\,[\mathrm{QR\text{-}OH}] + k_{\psi 3}\,[\mathrm{QR\text{-}OH}]^2 \qquad (6)$$

Az illesztésekhez használt modellfájlt a 24. ábra szemlélteti, ahol T az idő, Q, QOH és DEC a kinon, hidroxi-benzokinon és a bomlástermék(ek) koncentrációi, A a mért abszorbancia, KF1-KF3 a látszólagos sebességi állandó, EQ, EQOH, EDEC a moláris abszorpciós együtthatók, Q0 a kinonszármazék kezdeti koncentrációja. A t = -8 kezdeti feltétel azt jelenti, hogy a kinetikai mérés kezdete előtti keverési idő 8 s. A keverési idő 7-10 s között változott.

```
// MicroMathScientistModel File
Independent Variables: T
Dependent Variables: Q, QOH, DEC, A
Parameters: KF1, KF2, KF3, EQ, EQOH, EDEC, Q0,
Q'=-KF1*Q
QOH'=KF1*Q-KF2*QOH-2*KF3*QOH*QOH
DEC'=KF2*B +2*KF3*B*B
A=EQ*Q+EQOH*QOH+EDEC*DEC
// Initial conditions:
t=-8
Q=Q0
QOH=0

DEC=0
```

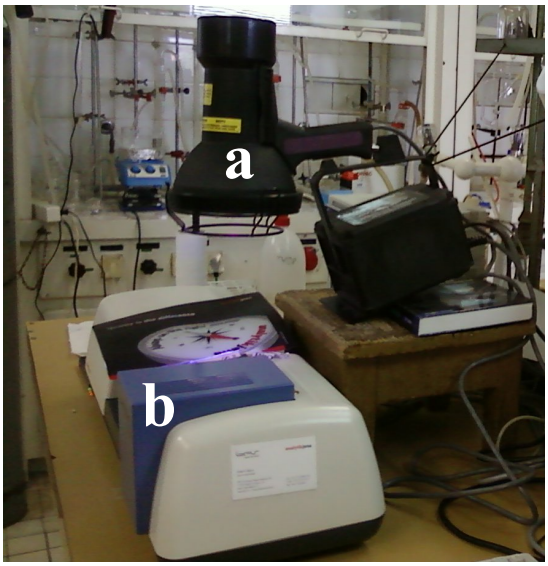
24. ábra: Az (5) és a (6) egyenletekkel leírt kinetikai séma illesztéséhez használt modellfájl

Az 1,4-benzokinon-származékok fotokémiai reakcióinak indukálására háromféle fényforrást használtunk: 360-370 nm hullámhossztartományban emittáló Spectroline FC-100/F UV-A lámpát, melynek emissziós maximuma 365 nm, 370-430 nm hullámhossztartományban emittáló LED_{400A}, és 350-450 nm hullámhossztartományban emittáló LED_{400B} fényforrást, amelyek emissziós maximuma 400 nm-nél található.

A LED_{400A} és LED_{400B} fényforrással indukált fotoreakciókban a hidroxi-kinon-származékok keletkezését a kutatócsoportunk által fejlesztett, Avantes AvaLight-DHc fényforrással rendelkező Avantes Avaspec-2048 száloptikás CCD spektrofotométerrel kiegészített fotokémiai reaktor segítségével tanulmányoztuk.

A fotoreakciók követésére használt diódasoros spektrofotométer fényforrásának mintába eső fotonfluxusa a teljes spektrális (190-1100 nm) tartományt figyelembe véve $1,7 \times 10^{15}$ s^{-1}. A fotoreakció indukálására használt Spectroline FC-100/F UV-A lámpa fotonfluxusa $9,54 \times 10^{15}$ s^{-1} (2,5 cm megvilágítási úthossz, 1,00 cm^2 megvilágított terület), illetve $2,7 \times 10^{17}$ s^{-1} (1,77 cm megvilágítási úthossz, 28,3 cm^2 megvilágított terület), a LED_{400A} fotonfluxusa $2,8 \times 10^{15}$ s^{-1} , a LED_{400B} fotonfluxusa $7,7 \times 10^{15}$ s^{-1} (2,5 cm megvilágítási úthossz, 1,00 cm^2 megvilágított terület).

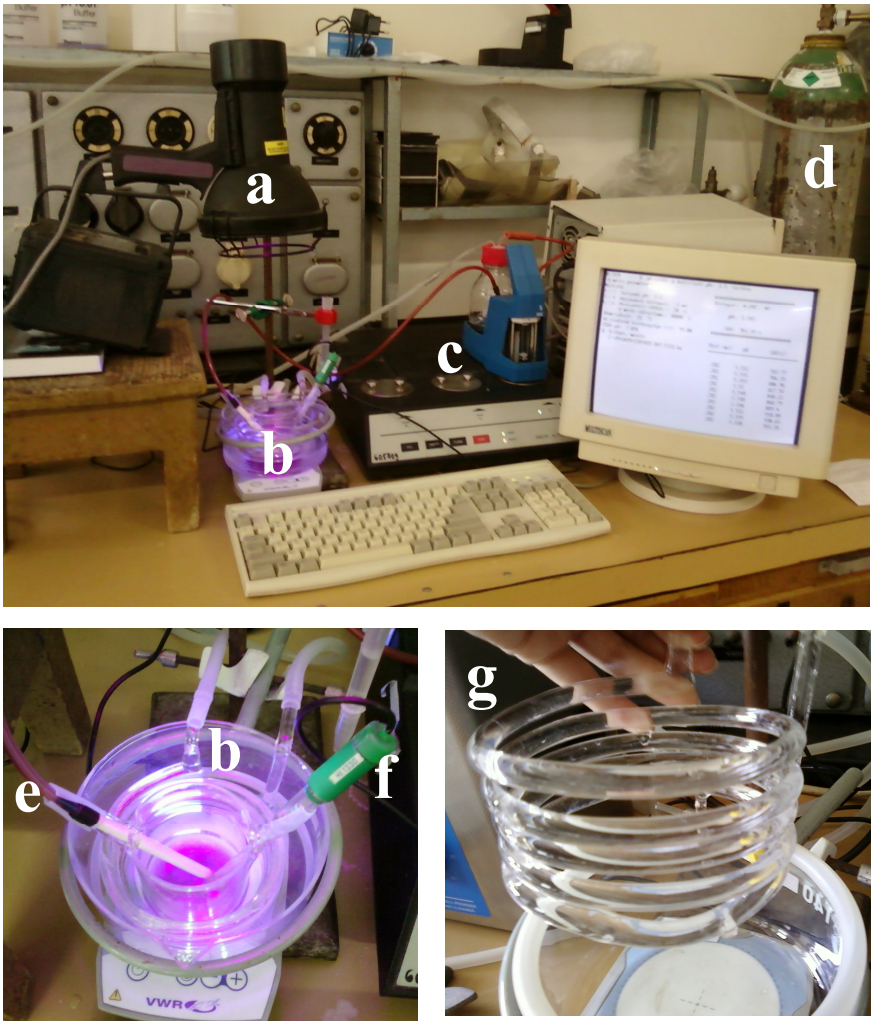
A hidroxi-kinon-származékok keletkezését az UV-lámpával indukált fotoreakciókban spektrofotometriásan és pH-sztát módszerrel követtük nyomon. A beépített Peltier termosztáttal és mágneses keverővel rendelkező, WinASPECT szoftverrel vezérelt, AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros spektrofotométerrel (25. ábra) 190-1100 nm hullámhossztartományban rögzítettük a spektrumokat.



25. ábra: UV-lámpával kiegészített diódasoros spektrofotométer
a: Spectroline FC-100/F UV-A lámpa; **b**: AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros spektrofotométer

3.2.2. pH-sztát módszer

Az UV-lámpával indukált fotoreakciókban a hidroxi-kinon-származékok képződési reakciójának tanulmányozására pH-sztát méréseket is végeztünk. A külső termosztáttal összekapcsolt ABU 93 AUTOBURETTE RADIOMETER COPENHAGEN pH-sztát titráló berendezés és a kísérleti elrendezés a 26. ábrán látható. A pH-sztát kísérletek kivitelezéséhez egy speciális reakcióedényt (26. ábra, b) és spirális kialakítású termosztátköpenyt (26. ábra, g) terveztünk. A reakcióelegy állandó kevertetését LAB DISK (VWRI442-0745) mágneses keverővel és teflon bevonatú keverőmaggal biztosítottuk.



26. ábra: UV-lámpával kiegészített pH-sztát titráló berendezés
a: Spectroline FC-100/F UV-A lámpa; **b**: reakcióedény; **c**: titrátor;
d: Ar-palack; **e**: lúgbevezető cső; **f**: Metrohm hidrogénion-szelektív üvegelektród;
g: spirális termosztátköpeny

3.2.3. Spektrofluorimetria

Spektrofluorimetriás méréseket végeztünk a Q-H_2 és QMe-H_2 fluoreszcens gerjesztési és emissziós spektrumának tanulmányozására. Q-H_2 képződési kinetikáját a Q fotoreakciója során Jasco FP-8500 spektrofluoriméter segítségével követtük nyomon.

3.3. A hidroxi-kinon származékok pK_s értékeinek spektrofotometriás meghatározása

A hidroxi-kinon-származékok pK_s értékeinek meghatározásához 50,0 cm^3 1×10^{-3} mol dm^{-3} 1,4-benzokinonoldatokat a Spectroline FC-100/F UV-A lámpával megvilágítottuk. Az 1,4-benzokinonok fotoreakciójában színes hidroxi-kinon és színtelen hidrokinon képződik. A képződési reakciót a pH-sztát titráló rendszerrel vizsgáltuk, 45 perces megvilágítás során. Ezt követően 2,50 cm^3 térfogatú mintát spektrofotometriásan titráltunk, pH-ját HCl- vagy KOH-oldat hozzáadásával állítottuk a kívánt értékre. A minta pH-ját és abszorpciós spektrumát mértük. Minden származék esetében 15-20 spektrumot vettünk fel, főként a deprotonálódási folyamat pH-tartományában. A minták hígulását figyelembe vettük a számolás során. Az egyes származékok esetén 8-14 hullámhosszat választottunk ki a pK_s érték számolásához. A spektrofotometriás titrálási adatokból a pK_s értékek meghatározásához MicroMath SCIENTIST programot használtunk, az egy hullámhosszhoz tartozó modellfájlt a 27. ábra, az *n* hullámhosszhoz tartozó modellfájlt a 28. ábra szemlélteti, ahol PH az oldat pH értéke, VTOT az oldat teljes térfogata a pH beállítását követően cm^3-ben, A egy adott hullámhosszon mért abszorbancia, K a K_s savi disszociációs állandó értéke

```
// MicroMathScientistModel 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
```

27. ábra: A pK_s értékek meghatározásához használt, egy hullámhosszhoz tartozó modellfájl

```
// MicroMathScientistModel 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
```

28. ábra: A pK_s értékek meghatározásához használt, *n* hullámhosszhoz tartozó modellfájl

3.4. GC-MS és ^{1}H-NMR mérések

A 2-metil-1,4-benzokinon H_2O_2-dal lejátszódó reakciójában keletkező 2-metil-5-hidroxi-1,4-benzokinon, valamint bomlástermékeinek azonosítására GC-MS és ^{1}H-NMR méréseket végeztünk.

Az oxidációs reakciót spektrofotometriásan nyomon követtük. A reakció elindítását megelőzően, a maximális hidroxi-kinon koncentrációhoz tartozó időpontban, és a hidroxi-kinon elbomlását követően (~24 óra) vett mintákat analizáltuk GC-MS módszerrel. A mérésekhez Shimadzu GCMS-QP2010plus rendszert használtunk. A komponenseket Zebron ZB-5MS kapilláris kolonnán (30 m hossz; 0,25 mm belső átmérő; 0,25 μm filmvastagság) különítettük el. A mérés során a hőmérsékletprofilt a következő módon állítottuk be: a kolonna hőmérsékletét az injektálást követően 1,5 percig 50 °C-on tartottuk, ezt követően 20 °C min^{-1} sebességgel 100 °C-ra, majd 10 °C min^{-1} sebességgel 280 °C-ra hevítettük és ezen a hőmérsékleten tartottuk 4 percig. A mintát hélium vivőgáz segítségével injektáltuk 1,1 $cm^3 \cdot s^{-1}$ áramlási sebességgel, 1:10 *split* arány mellett, 300 °C-os injektor hőmérsékleten. Az MS-paraméterek a következőek voltak: 300 °C interfész hőmérséklet, EI+ ionizáció, 70 eV elektron energia. A vegyületek azonosításához NIST05 spektrumkönyvtárat használtunk.

Az oxidációs bomlástermék azonosítására ^{1}H-NMR méréseket is végeztünk BRUKER DRX 400 berendezéssel (400 MHz, 25 °C). A kémiai eltolódásokat a H_2O jelre kalibráltuk. A spektrumok kiértékeléséhez MestReNova NMR szoftvert használtunk.

3.5. Ciklikus voltammetria

A benzokinon/hidrokinon redoxirendszerek ciklikus voltammogramjait Metrohm VA 746 Trace Analyzer készüléken rögzítettük, melyhez egy számítógép-vezérelt 747 VA Stand szoftver tartozik. Méréseinkhez háromelektródos (Pt munkaelektród, Pt segédelektród, Ag/AgCl referenciaelektród) rendszert használtunk. Háttérelektrolitként 0,20-1,0 mol dm^{-3} Na_2SO_4-ot használtunk. Az oldatokat mérés előtt argongázzal buborékoltattuk át. Az elektrokémiai mérőműszert $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ redoxirendszerrel kalibráltuk. Az általunk kapott redoxipotenciál érték (0,464 V) jó egyezésben van az irodalmi értékkel (0,458 V)[93]. Minden mérést vizes oldatban végeztünk, savas, lúgos vagy fiziológiás pH-n. A pH beállításához nem pufferelt közeg esetén kénsavoldatot, vagy kálium-hidroxid-oldatot használtunk. Pufferelt közeg esetén foszfát-, acetát-, borát- vagy karbonát-pufferrel biztosítottuk a kívánt pH-értéket. A potenciál-tartományt -0,800 V és +0,800 V között változtattuk. A voltammogramokat 0,025-90 V/sec pásztázási sebességgel vettük fel, kiértékelésüket a CACYVO program segítségével végeztük.

A féllépcső-potenciált ($E_{1/2}$) a következő egyenlet alapján számítottuk,

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \tag{7}$$

ahol E_{pc} a katódos, E_{pa} az anódos csúcspotenciál. Munkánk során a formálpotenciál (E^0) értékét a normál hidrogénelektródra vonatkoztatva adtuk meg, figyelembe véve, hogy az Ag/AgCl referenciaelektród potenciálja a normál hidrogénelektródra vonatkoztatva +0,209 V 25,0 °C-on [94](8).

$$E^0 = E^{1/2} + E^0_{Ag/AgCl} \tag{8}$$

A diffúziós együtthatót a kis pásztázási sebesség mellett felvett CV-diagramokról leolvasható adatokból a Randles–Sevcik-egyenlet (9) alapján számítottuk[95],

$$I_p = (2{,}69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \qquad (9)$$

ahol I_p a csúcsáram, n a reakcióban résztvevő elektronok száma, A az elektród felülete, D a diffúziós együttható, v a pásztázási sebesség, c az oldat koncentrációja.

A látszólagos kételektronos standard elektrontranszfer sebességi együttható (k_s) meghatározásához Nicholson és Shain módszere alapján a Klinger és Kochi által közölt egyenletet (10) használtuk[96],

$$k_s = 2{,}18\left(\frac{D\beta nFv}{RT}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{\beta^2 nF}{RT}\left(E_{pa} - E_{pc}\right)\right] \qquad (10)$$

ahol β a látszólagos elektrontranszfer együttható (11), F a Faraday-állandó, R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet.

$$\beta = \left[\frac{1{,}857RT}{nF}\right]\left[E_p - E_{p/2}\right]^{-1} \qquad (11)$$

Az $E_{p/2}$ a csúcsáram feléhez tartozó potenciál.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

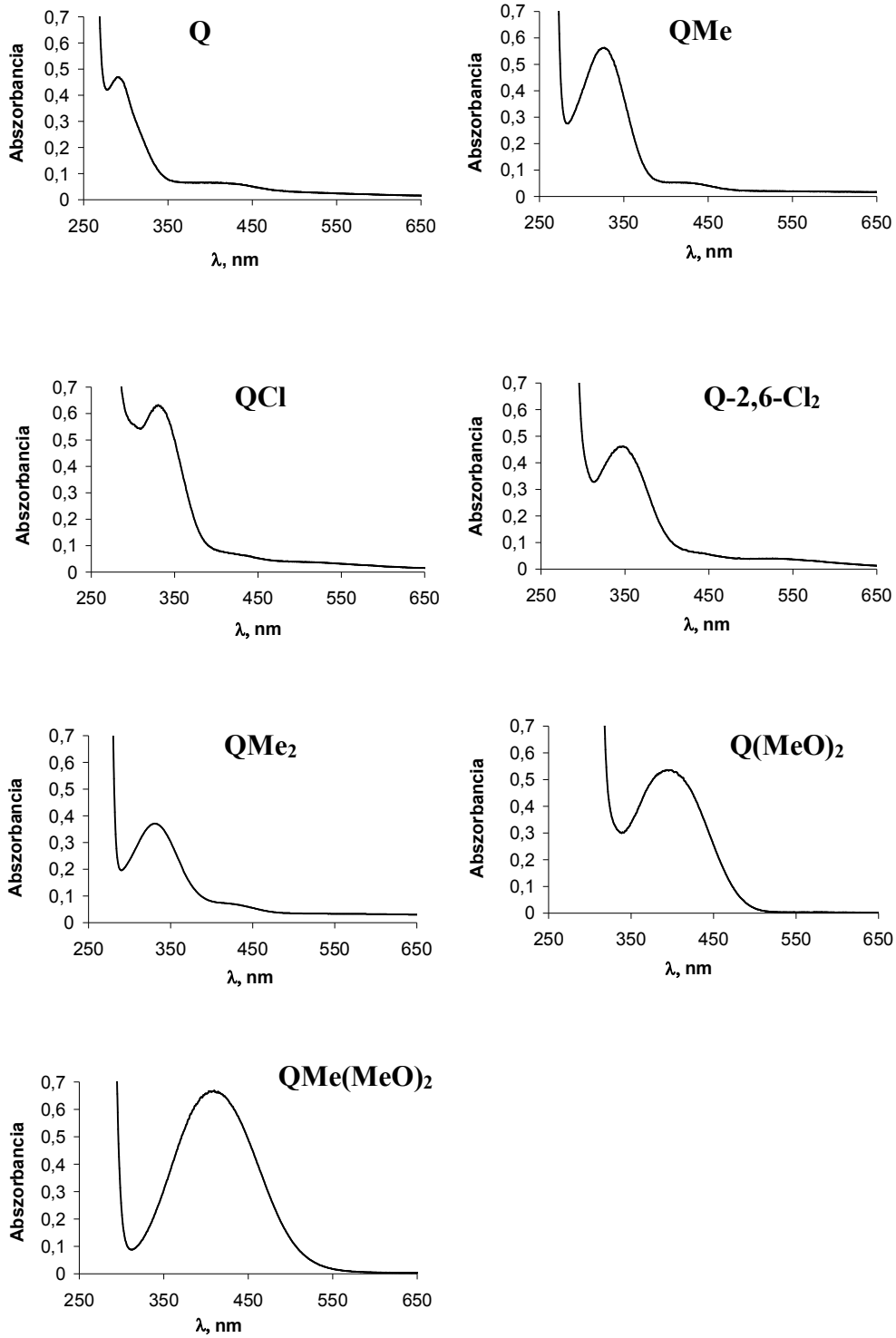
4.1. Az 1,4-benzokinon és származékainak reakciója hidrogén-peroxiddal

4.1.1. A QR és QR-OH UV-látható abszorpciós tulajdonságai

Az elektronküldő vagy elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó 1,4-benzokinon-származékok (Q, QMe, QMe_2, $Q(MeO)_2$, $QMe(MeO)_2$, QCl és Q-2,6-Cl_2) hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakcióját tanulmányoztuk. A Q, QMe, QMe_2, QCl és a Q-2,6-Cl_2 $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}-es vizes oldatai halványsárga, a $Q(MeO)_2$ és $Q(MeO)_2Me$ oldatai élénksárga színűek. A benzokinon-származékok abszorpciós spektrumait a 29. ábra szemlélteti.

A Q, QMe, QCl és a Q-2,6-Cl_2 hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakciójában vöröses színű termék keletkezett, ami hasonlóan a szakirodalomból ismert Q-2,6-Cl_2 és H_2O_2 közötti reakcióhoz, az oxidációs termék képződésének tulajdonítható. Az oxidációs termék (hidroxi-kinon-származék) képződése az abszorpciós spektrumuk látható hullámhossztartományában bekövetkező jelentős változással jár együtt. A hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakciójukban a megfelelő hidroxi-kinon képződésére további bizonyítékként szolgál, hogy a látható hullámhossztartományban megjelenő abszorpciós maximum (1. táblázat) megegyezik a fotoreakciójukban keletkező hidroxi-kinon abszorpciós maximumával (30. ábra). A reakcióelegyek nem őrizték meg vöröses színüket, idővel elszíntelenedtek, ami a hidroxi-kinonok H_2O_2 hatására bekövetkező bomlásával magyarázható.

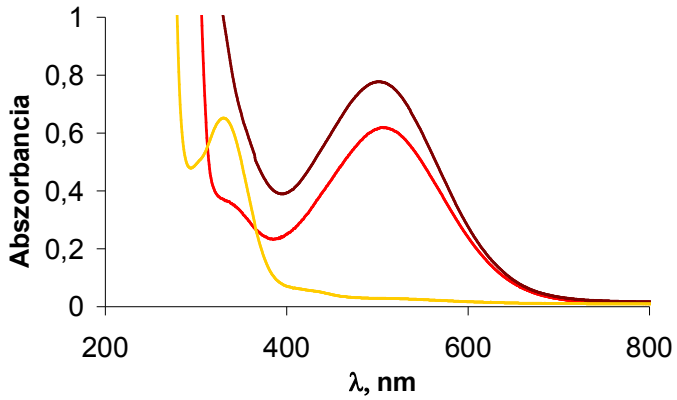
Hidrogén-peroxid hatására a QMe_2 abszorpciós spektrumában nem jelent meg a hidroxi-származékra jellemző abszorpciós csúcs, még viszonylag nagy H_2O_2 koncentrációk (0,58 mol dm^{-3} és 2,3 mol dm^{-3}) esetén sem, azonban a spektrális változás a QMe_2 bomlására utal.



29. ábra: A QR abszorpciós spektruma; c(QR) = 1,0 × 10^{-3} mol dm^{-3}

1. táblázat: Az 1,4-benzokinonok (QR) abszorpciós spektrumában fény vagy oxidálószer hatására megjelenő hidroxi-származékainak abszorpciós maximumai

1,4-Benzokinon-származék (QR)	**Hullámhossz (nm)**
1,4-benzokinon, Q	480
2-metil-1,4-benzokinon, QMe	490
2,6-dimetil-1,4-benzokinon, $Q(Me)_2$	530
2-klór-1,4-benzokinon, QCl	510
2,6-diklór-1,4-benzokinon, Q-2,6-Cl_2	520



30. ábra: A QCl-oldat (—), a megvilágított QCl-oldat (—), megvilágítás nélkül, H_2O_2-hozzáadását követően a QCl-oldat (—) abszorpciós spektruma;
(—): c(QCl) = 9,99 × 10^{-4} mol dm^{-3}; pH = 6,5

(—): Megvilágítás (UV_{365} lámpa) ideje = 300 s; c(QCl) = 1,00 × 10^{-3} mol dm^{-3}; pH = 6,3

(—): c(H_2O_2) = 0,18 M; c(QCl) = 9,82 × 10^{-4} M; pH = 6,5

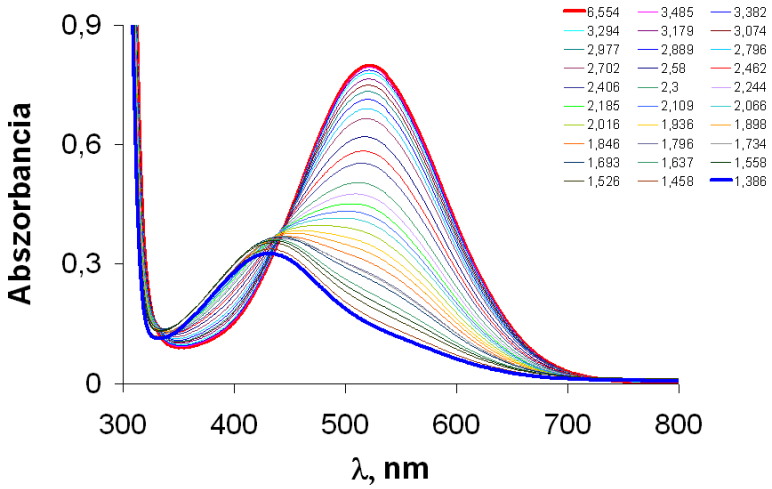
4.1.2. A QR-OH pK_s értékeinek meghatározása

A pufferelletlen vizes közegben mért oxidációs kísérleteink azt mutatták, hogy hidrogén-peroxid hozzáadását követően a Q, QMe, QMe_2, QCl és a Q-2,6-Cl_2 oldat pH-ja csökkenni kezdett (például a Q esetében a pH 6,5-ről 3,4-

re változott). A pH-változás a képződő gyenge savnak, a QR-OH-nak tulajdonítható. Meghatároztuk a hidroxi-kinon-származékok pK_s értékeit spektrofotometriás titrálással (31. ábra, 2. táblázat). A Q-OH, valamint a Q-2,6-Cl_2-OH esetében nyert pK_s értékek az irodalmi értékkel[78] jó egyezést mutatnak. A többi vizsgált származék esetében a QR-OH pK_s értékeit a szakirodalomból nem ismertük. A pK_s értékek meghatározásához a hidroxi-kinon-származékok nem álltak rendelkezésünkre, ezért az 1,4-benzokinonok fényérzékenységét felhasználva, azok megvilágításával fotokémiai reakcióban előállítottuk a kívánt hidroxi-kinon-származékot. A hidroxi-kinonok kialakulását pH-sztát módszerrel követtük nyomon.

2. táblázat:
A QR-OH-származékok pK_s értékei;
pK_s(Q-OH) = 3,5; [78]
pK_s(Q-3,5-Cl_2-OH) = 1,57; [78]

Származék	pK_s (QR-OH)
Q	3,4±0,1
QMe	4,5 ±0,4
QMe_2	5,4±0,1
QCl	2,8±0,6
Q-2,6-Cl_2	1,8±0,6



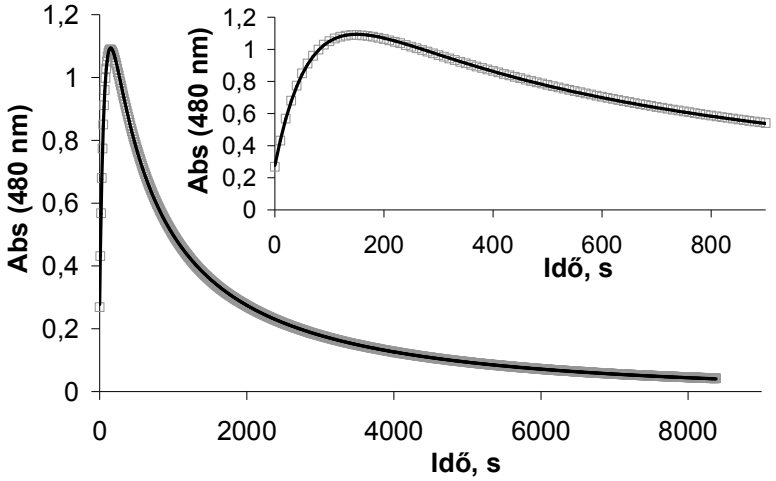
31. ábra: A Q-2,6-Cl_2-OH spektrofotometriás titrálása során nyert abszorpciós spektrumok; a jelmagyarázatok az oldatok pH-ját mutatják; c(Q-2,6-Cl_2) = 1,00 × 10^{-3} mol dm^{-3}

4.1.3. A QR – H_2O_2 rendszer kinetikai vizsgálata

A Q, QMe, és QCl hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakciójának kinetikáját részletesen tanulmányoztuk. A látható hullámhossztartományban a QR-OH abszorpciós maximumához tartozó hullámhosszon (1. táblázat) mért abszorbancia–idő görbékkel szelektíven követtük a QR-OH kialakulását és bomlását, hiszen ebben a hullámhossztartományban sem a QR, sem a QR-OH bomlástermékei nem rendelkeznek jelentős abszorbanciával. Minden kísérletben a H_2O_2 nagy feleslege biztosította az oxidálószer állandó koncentrációját. Az oldatok pH-ját szintén állandó értéken tartottuk a QR koncentrációjához képest nagy feleslegben alkalmazott foszfátpufferrel. Ilyen kísérleti körülmények mellett csak a QR, valamint a QR-OH és bomlástermékeinek koncentrációja változott számottevően, tehát a kinetikai görbe alakját csak az ezekre vonatkozó reakciórend határozza meg.

A kinetikai görbéket, a kísérleti körülményeket és vizsgálati módszereket tartalmazó fejezetben ismertetett modellfájl (24. ábra) segítségével, a legkisebb négyzetek módszerével illesztettük a MicroMath SCIENTIST programmal az (5) és (6) egyenletekkel leírható kinetikai séma alapján. Az illesztés során ellenőriztük a kinetikai séma alkalmazhatóságát az egyes kinonszármazékokra. A $Q(MeO)_2$ oxidációjának kinetikája e sémától eltérést mutatott, azonban a kinetikai görbéket jól tudtuk illeszteni a Q, QMe, és a QCl esetén (32. ábra). A kinetikai görbék illesztése segítségével meghatároztuk a QR-OH deprotonált formájának ($QR\text{-}O^-$) és bomlástermékeinek a moláris abszorpciós együtthatóját, valamint a $k_{\psi 1}$, $k_{\psi 2}$ és $k_{\psi 3}$ látszólagos sebességi együtthatókat. Részletesen tanulmányoztuk, hogy a látszólagos sebességi együtthatók milyen összefüggést mutatnak az oxidálószer koncentrációval, valamint a pH-val. Az így nyert adatok segítségével felírtuk a QR-OH képződésére vonatkozó teljes sebességi

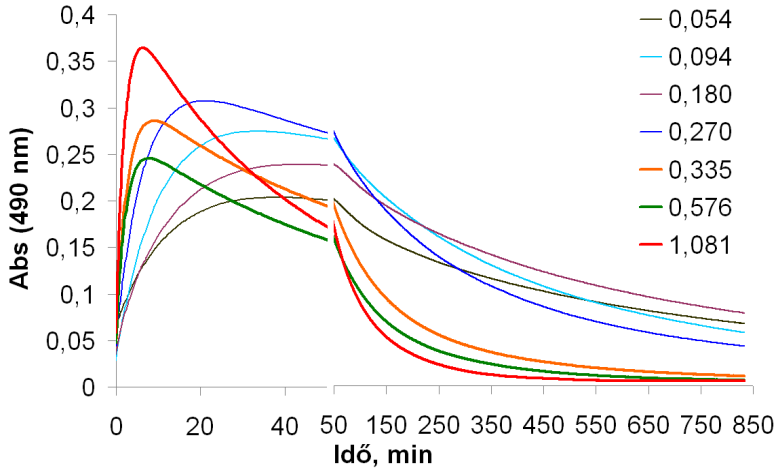
egyenletet. Az aktiválási paraméterek számításához a reakció sebességének hőmérsékletfüggését szintén vizsgáltuk.



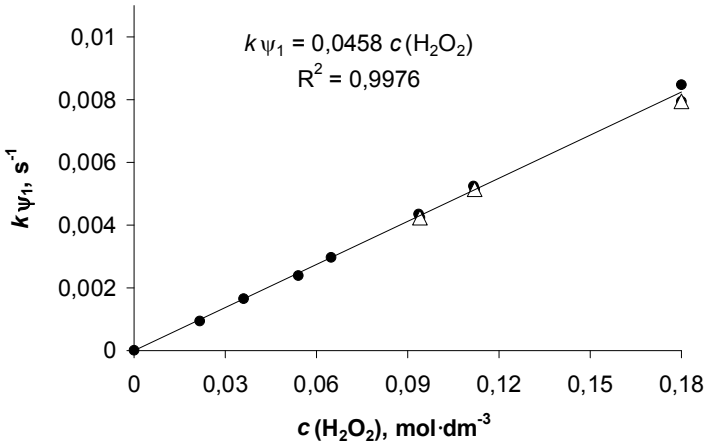
32. ábra: A Q – H_2O_2 reakció kinetikai görbéje 25,0 °C-on;
c(Q) = 8,7 × 10^{-4} mol dm^{-3}; c(H_2O_2) = 0,54 mol dm^{-3}; pH = 6,52
□: kísérleti adatok; ▬ : illesztett görbe

4.1.3.1. A $k_{\psi 1}$ összefüggése a hidrogén-peroxid és hidrogénion koncentrációval

A vizsgált 1,4-benzokinon-származékok (Q, QMe, és QCl) oxidációs reakciója során nyert kinetikai görbék illesztéséből meghatároztuk a $k_{\psi 1}$ látszólagos sebességi együtthatókat különböző hidrogén-peroxid koncentrációk esetén (33. ábra). Mindhárom származék esetén lineáris összefüggést találtunk a hidrogén-peroxid koncentráció és a $k_{\psi 1}$ értékek között (34-37. ábra).



33. ábra: A QMe – H_2O_2 (koncentrációja az ábra mellett mol dm^{-3} egységben feltüntetve) reakció kinetikai görbéi 25,0 °C-on; c(QMe) = 9 × 10^{-4} mol dm^{-3}; pH = 6,6



34. ábra: A $k_{\psi 1}$ látszólagos sebességi együttható függése a H_2O_2 koncentrációtól a Q – H_2O_2 rendszerben; pH = 6,56-6,59; T = 25 °C;
• spektrofotometriás, Δ stopped-flow mérési módszer alapján kapott értékek

A $k_{\psi 1}$ – c(H_2O_2) függvény tengelymetszete a nullától elhanyagolható mértékben tér el. A folyamatot tanulmányoztuk 0 mol dm^{-3} hidrogén-peroxid koncentráció esetén is, ahol lassú hidroxi-kinon képződést tapasztaltunk, ami

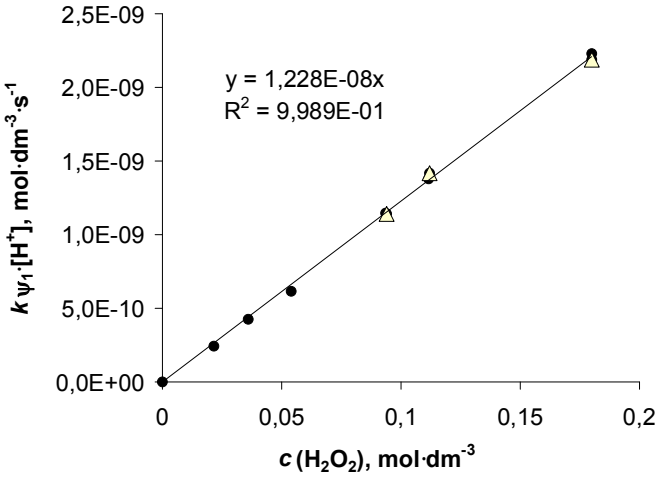
a benzokinonoldatok fényérzékenységével magyarázható. A QR fotoreakciójának tulajdonítható QR-OH képződés sebessége három nagyságrenddel kisebb volt, mint a legkisebb hidrogén-peroxid koncentrációhoz tartozó QR-OH képződés kezdeti sebessége. A fotoreakció minimalizálására, vizsgálatainkat pásztázó spektrofotométerrel végeztük, egy adott hullámhosszon detektáló kinetika üzemmódban.

Az 34. ábrán az 1,4-benzokinon–H_2O_2 rendszer $k_{\psi 1}$ értékeinek függését láthatjuk a hidrogén-peroxid koncentrációtól pH = 6,56-6,59 tartományban. A kísérleti adatokat a 3. táblázatban tüntettem fel. A moláris abszorpciós koefficiensekre kapott értékek a következők: $\varepsilon_{480}(Q) = 24\pm1$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1} és $\varepsilon_{480}(Q\text{-}O^-) = 1703\pm88$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}. Az 1,4-benzokinon oxidációjának tanulmányozására 0,09-0,20 mol dm^{-3} koncentrációjú hidrogén-peroxid jelenlétében gyorskinetikai (stopped-flow) kísérleteket is végeztünk, ami azonos eredményre vezetett, mint a pásztázó fotométerrel végzett kinetikai vizsgálatok.

3. táblázat: A Q – H_2O_2 rendszer látszólagos sebességi együtthatói; pH = 6,56-6,59; T = 25 °C; *: stopped-flow kísérletekből származó adatok

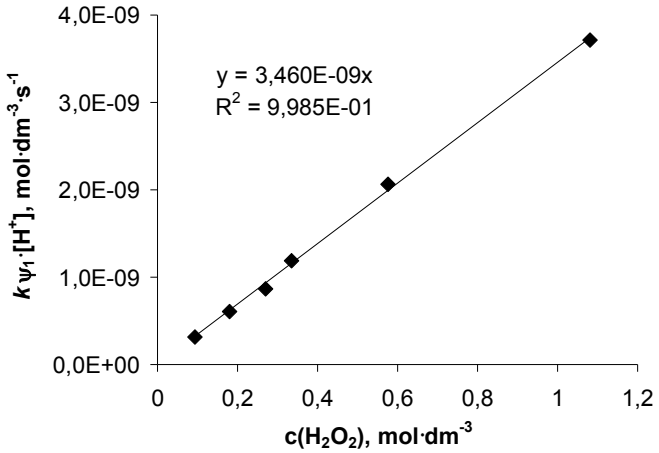
c(Q), mmol dm^{-3}	c(H_2O_2), mol dm^{-3}	$k_{\Psi 1}$, s^{-1}	pH
1,002	0,022	(9,4±0,1) × 10^{-4}	6,59
1,001	0,036	(1,66±0,01) × 10^{-3}	6,59
0,999	0,054	(2,39±0,02) × 10^{-3}	6,59
0,998	0,065	(2,97±0,02) × 10^{-3}	6,58
0,995	0,094	(4,35±0,04) × 10^{-3}	6,58
0,993	0,112	(5,24±0,05) × 10^{-3}	6,58
0,986	0,180	(8,5±0,1) × 10^{-3}	6,57
1,014	0,094	(4,239±0,001) × 10^{-3}*	6,56
1,014	0,112	(5,147±0,001) × 10^{-3}*	6,56
1,014	0,180	(7,945±0,003) × 10^{-3}*	6,56

A pH-értékek változásának figyelembevételével végzett kiértékelési módot a 35. ábra szemlélteti.



35. ábra: A $k_{\psi 1}$ × [H^+] értékek függése a H_2O_2 koncentrációtól az 1,4-benzokinon Q – H_2O_2 rendszerben; pH = 6,56-6,59; T = 25 °C;
• spektrofotometriás, Δ stopped-flow mérési módszer alapján kapott értékek

Hasonló kísérleteket végeztünk a QMe – H_2O_2 rendszer (36. ábra, 4. táblázat) és a QCl – H_2O_2 rendszer (37. ábra, 5. táblázat) esetében is. A $k_{\psi 1}$ értékek ugyancsak lineáris hidrogén-peroxid koncentrációfüggést mutattak. A QMe különböző koncentrációjú hidrogén-peroxiddal indított reakcióiban a pH nagyobb mértékben tért el (±0,1), mint a Q – H_2O_2 rendszerben, ezért a kiértékeléskor a [H^+] koncentráció eltérését is figyelembe vettük.



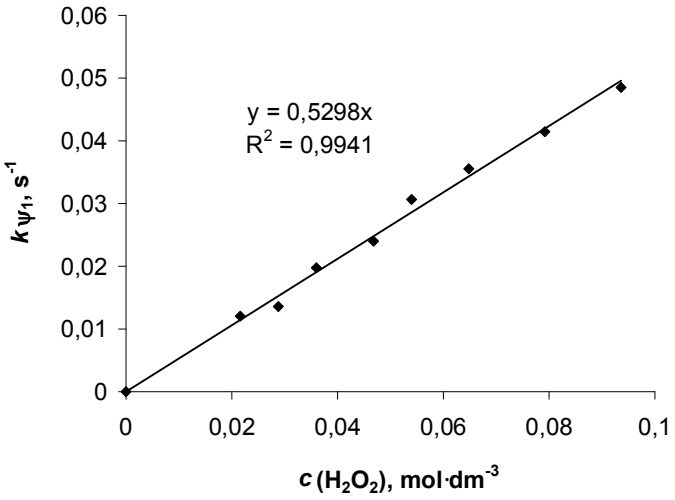
36. ábra: A $k_{\psi 1}$ × [H^+] értékek függése a H_2O_2 koncentrációtól a QMe – H_2O_2 rendszerben; pH = 6,5-6,7; T = 25 °C

4. táblázat: A QMe – H_2O_2 rendszer látszólagos sebességi együtthatói; a QMe és a QMe-O^- moláris abszorpciós együtthatója 490 nm-en; pH = 6,5-6,7; T = 25 °C

c(QMe), mmol·dm^{-3}	c(H_2O_2), mol·dm^{-3}	$k_{\Psi 1}$, s^{-1}	pH	ε_{490}(QMe), dm^3·mol^{-1}·cm^{-1}	ε_{490}(QMe-O^-), dm^3·mol^{-1}·cm^{-1}
0,996	0,0936	(1,58±0,04) × 10^{-3}	6,70	16±1	817±20
0,987	0,180	(2,904±0,001) × 10^{-3}	6,68		
0,972	0,270	(3,87±0,09) × 10^{-3}	6,65		
0,973	0,335	(4,73±0,09) × 10^{-3}	6,60		
0,947	0,576	(8,03±0,06) × 10^{-3}	6,59		
0,894	1,081	(1,17±0,06) × 10^{-2}	6,50		

5. táblázat: A QCl – H_2O_2 rendszer látszólagos sebességi együtthatói; a QCl és a QCl-O^- moláris abszorpciós együtthatója 510 nm-en; pH = 6,54-6,56; T = 25 °C

c(QCl), Mmol dm^{-3}	c(H_2O_2), Mol dm^{-3}	$k_{\Psi 1}$, s^{-1}	pH	ε_{510}(QCl), dm^3·mol^{-1}·cm^{-1}	ε_{510}(QCl-O^-), dm^3·mol^{-1}·cm^{-1}
0,998	0,022	(1,20±0,02) × 10^{-2}	6,55	28±1	823±10
0,998	0,029	(1,36±0,01) × 10^{-2}	6,56		
0,997	0,036	(1,98±0,01) × 10^{-2}	6,55		
0,996	0,047	(2,40±0,01) × 10^{-2}	6,55		
0,995	0,054	(3,065±0,009) × 10^{-2}	6,55		
0,994	0,065	(3,56±0,01) × 10^{-2}	6,55		
0,992	0,079	(4,146±0,006) × 10^{-2}	6,55		
0,991	0,094	(4,85±0,02) × 10^{-2}	6,54		



37. ábra: A $k_{\Psi 1}$ látszólagos sebességi együttható függése a H_2O_2 koncentrációtól a QCl – H_2O_2 rendszerben; pH = 6,54-6,56; T = 25 °C

A Q és a QMe esetében vizsgáltuk az oxidációs reakció függését a pH-tól. A metil-származékkal végrehajtott kísérletekben 0,576 mol dm^{-3} hidrogén-peroxid koncentráció és 0,947 mmol dm^{-3} QMe koncentráció mellett a látszólagos sebességi együttható egy nagyságrenddel csökkent egy egységnyi pH-csökkenés hatására (pH = 6,59, $k_{\Psi 1} = (8{,}03 \pm 0{,}06) \times 10^{-3}$ s^{-1}; pH = 5,69, $k_{\Psi 1} = (6{,}8 \pm 0{,}3) \times 10^{-4}$ s^{-1}).

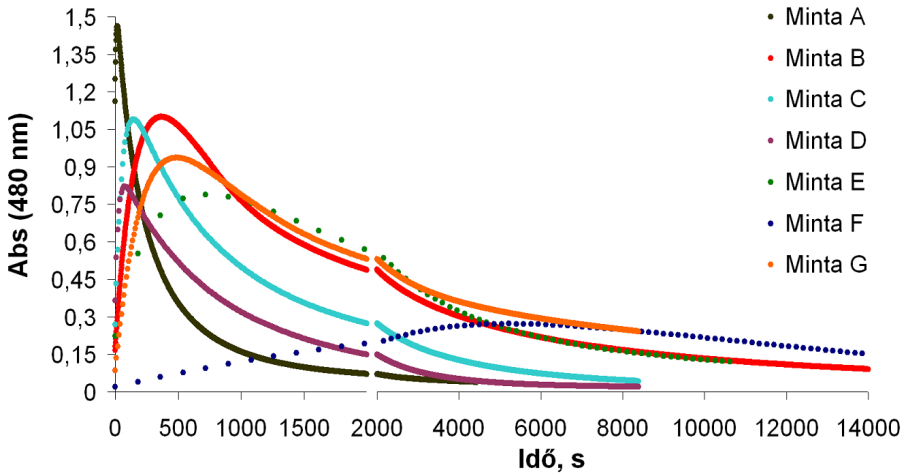
A Q esetén a hidrogén-peroxid koncentráció függés vizsgálatok alapján meghatározott k_1 érték lerögzítése mellett, ismert H^+ és H_2O_2 koncentráció segítségével, a (13) egyenlet alapján kiszámítottuk a várt $k_{\Psi 1}$ értékeket. A kísérletek során nyert kinetikai görbék (38. ábra) illesztésekor a megfelelő várt $k_{\Psi 1}$ értéket rögzítettük. Az illeszkedés jósága minden görbe esetén a sebességi egyenlet (12) helyességét igazolta.

Mindkét származék (QMe, Q) negatív elsőrendű függést mutatott a hidrogénion koncentrációtól, hasonlóan az irodalomban leírt 2,6-diklór-származékhoz.

6. táblázat: A Q és a H_2O_2 közötti reakció során mért kinetikai görbék kiindulási koncentrációi

.

Név	c(Q), mol dm^{-3}	c(H_2O_2), mol dm^{-3}	pH
Minta A	$9{,}41 \times 10^{-4}$	0,576	7,01
Minta B	$9{,}48 \times 10^{-4}$		5,68
Minta C	$8{,}70 \times 10^{-4}$	0,540	6,52
Minta D	$8{,}75 \times 10^{-4}$		6,75
Minta E	$8{,}44 \times 10^{-4}$	0,521	6,09
Minta F	$8{,}44 \times 10^{-4}$		4,76
Minta G	$9{,}11 \times 10^{-4}$	0,102	6,52



38. ábra: A Q és a H_2O_2 közötti reakció során mért kinetikai görbék; T = 25,0 °C; a megfelelő c(Q) és c(H_2O_2) értékek a 6. táblázatban találhatók

4.1.3.2. A QR-OH képződés mechanizmusa

A kísérletek alapján a Q-OH, QMe-OH és QCl-OH képződési reakciója elsőrendű a hidrogén-peroxid koncentrációra nézve és negatív elsőrendű függést mutat a hidrogénion koncentrációtól. Ennek alapján sebességi egyenletüket a következő módon írhatjuk fel:

$$v_1 = k_{\psi 1}[\mathrm{QR}] = k_1 \frac{[\mathrm{QR}][\mathrm{H_2O_2}]}{[\mathrm{H^+}]} \tag{12}$$

A (12) egyenletből a tényleges sebességi együtthatót (k_1) a következőképpen fejezhetjük ki:

$$k_1 = k_{\psi 1} \frac{[\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{H_2O_2}]} \tag{13}$$

A (13) egyenlet alapján, a QR oxidációjára vonatkozó k_1 sebességi együttható értékét a $k_{\Psi 1}$ – $c(H_2O_2)$ függvény meredekségének az oldat hidrogénion koncentrációjával történő szorzásával nyertük állandó pH esetén, a pH érték változása esetén pedig a $k_{\Psi 1} \times [H^+]$ – $c(H_2O_2)$ függvény meredekségéből. A különböző 1,4-benzokinon- származékokra számított k_1 sebességi együttható értékek a 10. táblázatban láthatók.

A (12) sebességi egyenlet ugyanazzal a mechanizmussal magyarázható, amelyet a Q-2,6-Cl_2 – H_2O_2 reakcióra javasoltak[78]. A sebességmeghatározó lépés a QR reakciója a hidrogén-peroxid deprotonált formájával (HO_2^-), melyet a hidrogén-peroxid deprotonálódásának gyors előegyensúlyi lépése előz meg:

$$\mathrm{H_2O_2} \xleftrightarrow{K_{\mathrm{s},\mathrm{H_2O_2}}} \mathrm{H^+ + HO_2^-} \tag{14}$$

A hidrogén-peroxid savi disszociációs állandóját a következőképpen fejezhetjük ki:

$$k_1 = k_{\psi 1} \frac{[H^+][HO_2^-]}{[H_2O_2]} \tag{15}$$

A sebességmeghatározó lépést leíró egyenlet:

$$QR + HO_2^- \xrightarrow{k_b} QR - O^- + H_2O \tag{16}$$

Ezen mechanizmus alapján a sebességmeghatározó lépés sebességi együtthatóját (k_b) a következő módon számíthatjuk:

$$k_1 = K_{s,H_2O_2} k_b \tag{17}$$

A (17) egyenletből a k_b értékét kifejezve a következő egyenlethez jutunk:

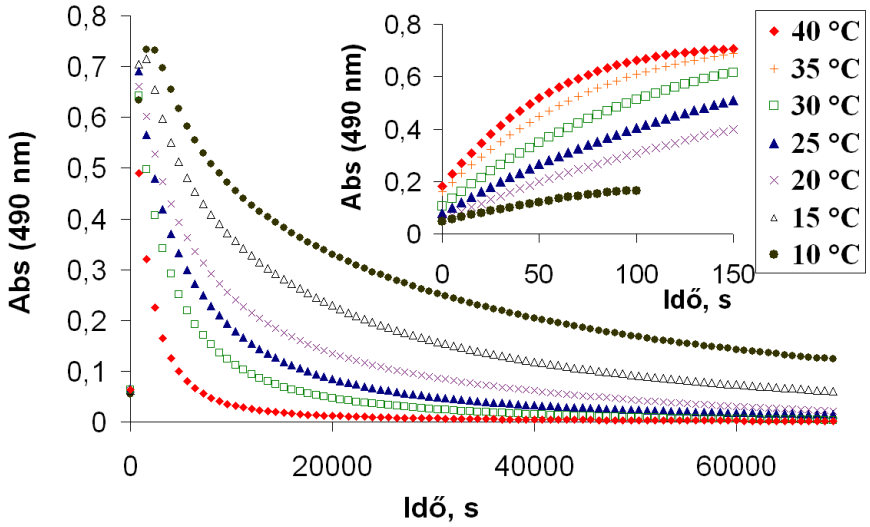
$$k_b = \frac{k_1}{K_{s,H_2O_2}} \tag{18}$$

A sebességmeghatározó lépésre (16) aktiválási paramétereket határoztunk meg a Q, QMe, QCl, Q-2,6-Cl_2 – H_2O_2 reakcióra, a hőmérsékletfüggő kinetikai görbék mérésével.

4.1.3.3. A QR-OH képződés hőmérsékletfüggése

A (14) és (16) egyenlettel leírt mechanizmus sebességmeghatározó lépésére vonatkozó aktiválási paraméterek meghatározásához megmértük a Q, QMe, QCl és a Q-2,6-Cl_2 H_2O_2-dal lejátszódó reakcióinak hőmérsékletfüggését. A hőmérsékletfüggő kísérleteket 10-40 °C hőmérséklettartományban végeztük.

A QMe – H_2O_2 reakcióban a különböző hőmérsékletekhez tartozó kinetikai görbék a 39. ábrán láthatók.



39. ábra: Különböző hőmérsékleteken mért kinetikai görbék a QMe – H_2O_2 reakcióban; c(QMe) = 9,5 × 10^{-4} mol dm^{-3}; c(H_2O_2) = 0,58 mol dm^{-3}; pH = 6,39

A kinetikai görbéket a fentebb leírt algoritmus segítségével illesztettük a $k_{\psi 1}$ látszólagos sebességi állandók meghatározásához. Ezen $k_{\psi 1}$ értékek, valamint a (13) és (18) egyenletek és a hidrogén-peroxid irodalomból ismert, hőmérsékletfüggő pK_s értékének[97] a felhasználásával meghatároztuk a k_b értékeket (7. táblázat).

A hőmérsékletfüggő k_b értékek felhasználásával Arrhenius- és Eyring ábrázolás segítségével meghatároztuk a sebességmeghatározó lépés aktiválási energiáját (E_a), aktiválási szabadentalpiáját ($\Delta G^{\ddagger}$), aktiválási entalpiáját ($\Delta H^{\ddagger}$) és aktiválási entrópiáját ($\Delta S^{\ddagger}$). A 2-metil-1,4-benzokinon esetében az aktiválási paraméterek a következők: E_a = 18,4±0,4 kJ mol^{-1}, $\Delta H^{\ddagger}$ = 15,9±0,4 kJ mol^{-1}, $\Delta S^{\ddagger}$ = -129±1 J mol^{-1} K^{-1}. A $\Delta G^{\ddagger}$ értékei 10-40 °C hőmérséklettartományban 52,4 kJ mol^{-1} és 56,3 kJ mol^{-1} közötti értékek (7.

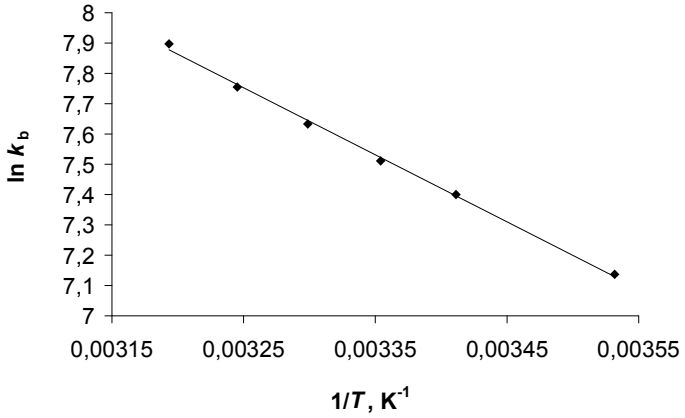
táblázat). A QMe – H_2O_2 hőmérsékletfüggő méréseiből kapott $k_{\psi 1}$, k_1, k_b, valamint a hidrogén-peroxid hőmérsékletfüggő pK_s értékeit a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: A hőmérséklet-függő $k_{\psi 1}$, k_1, k_b értékek és az aktiválási szabadentalpia értékek a mechanizmus (16) egyenlettel leírt lépésére;
c(QMe) = 9,5 × 10^{-4} mol dm^{-3}; c(H_2O_2) = 0,58 mol dm^{-3}; pH = 6,39

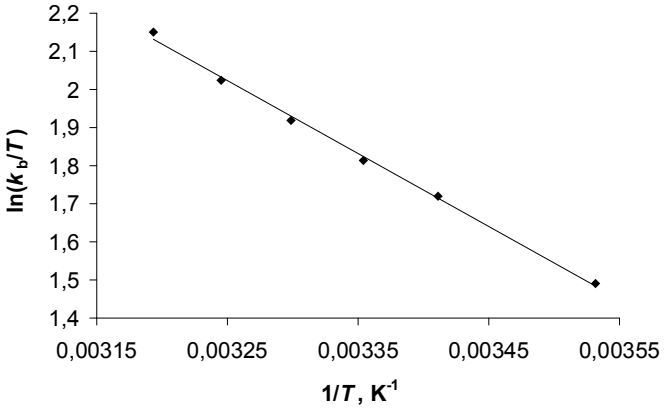
***T*, °C**	$k_{\Psi 1}$, s^{-1}	k_1, s^{-1}	pK_s(H_2O_2) [97]	k_b, $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$	$\Delta G^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}
10	(1,90±0,01) × 10^{-3}	1,35 × 10^{-9}	11,97	1257	52,4
20	(4,09±0,09) × 10^{-3}	2,90 × 10^{-9}	11,75	1637	53,7
25	(5,81±0,01) × 10^{-3}	3,46 × 10^{-9}	11,65	1828	54,4
30	(8,26±0,01) × 10^{-3}	5,84 × 10^{-9}	11,55	2065	55,0
35	(1,17±0,05) × 10^{-2}	8,25 × 10^{-9}	11,45	2332	55,7
40	(1,67±0,03) × 10^{-2}	1,18 × 10^{-8}	11,36	2690	56,3

Az aktiválási paramétereket az Arrhenius- és Eyring-egyenletek nem linearizált formájának felhasználásával és a SCIENTIST programban relatív súlyozással ($1/R^2$) határoztuk meg. A $\Delta H^{\ddagger}$ (a QMe – H_2O_2 reakció esetén ±420 J mol^{-1}) és $\Delta S^{\ddagger}$ (±1,41 J mol^{-1} K^{-1}) értékek standard deviációjának arányára kapott értékek a várakozásainknak megfelelnek[98], hiszen a mérések átlag hőmérsékletét adják. A 40. ábrán a QMe – H_2O_2 hőmérsékletfüggő méréseiből kapott adatok Arrhenius ábrázolása, a 41. ábrán az Eyring ábrázolása látható.

A QMe, Q, QCl és a Q-2,6-Cl_2 hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakcióinak hőmérsékletfüggés-vizsgálatából a sebességmeghatározó lépésre vonatkozó aktiválási paramétereket a 8. táblázatban foglaltam össze. Ezen származékok esetében a hőmérséklet-függő $k_{\psi 1}$, k_1, k_b értékek és az aktiválási szabadentalpia értékek a mechanizmus (16) egyenlettel leírt lépésére a függelék 2-4. táblázatában szerepelnek.



40. ábra: Arrhenius ábrázolás a QMe – H_2O_2 reakció első lépésére;
c(QMe) = 9,5 × 10^{-4} mol dm^{-3}; c(H_2O_2) = 0,58 mol dm^{-3}; pH = 6,39
Az ábrázolásból a preexponenciális tényező értéke (3,1±0,5) × 10^6 dm^3 mol^{-1} s^{-1}

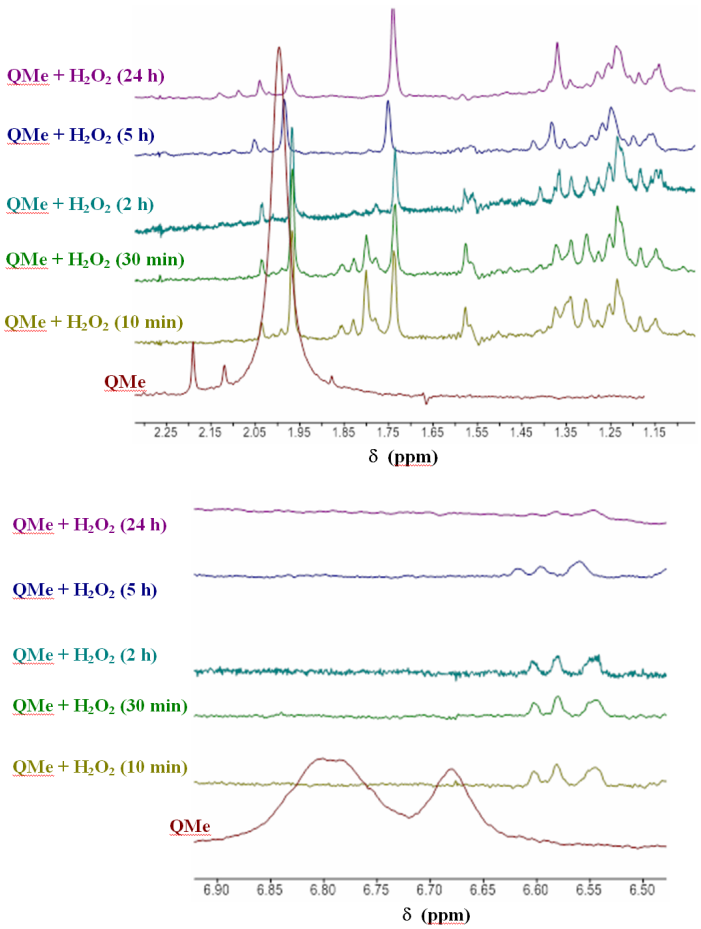


41. ábra: Eyring ábrázolás a QMe – H_2O_2 reakció első lépésére;
c(QMe) = 9,5 × 10^{-4} mol dm^{-3} c(H_2O_2) = 0,58 mol dm^{-3}; pH = 6,39

8. táblázat: A QR-OH képződés sebesség-meghatározó lépésének aktiválási paraméterei

Kinonszármazék	E_a, kJ mol^{-1}	$\Delta H^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$, J mol^{-1} K^{-1}
QMe	18,4±0,4	15,9±0,4	-129±1
Q	15,3±1,3	12,9±1,3	-127±4
QCl	8,9±0,6	6,5±0,6	-128±2
Q-2,6-Cl_2	5,5±0,3	3,0±0,3	-142±1

A metil-, vagy egyéb monoszubsztituált származék esetében a benzokinongyűrű három különböző (3-as, 5-ös vagy 6-os) pozícióban hidroxilálódhat a hidrogén-peroxid hatására. A QMe – H_2O_2 reakció során képződő hidroxi-kinon szerkezetének feltárásához ^{1}H-NMR méréseket végeztünk. A spektrumok alapján valószínűsíthető, hogy a hidroxiláció az 5-ös vagy 6-os pozícióban történik meg és nem a metil-csoporttal szomszédos helyzetben (42. ábra).



42. ábra: A QMe – H_2O_2 reakcióban mért ^{1}H-NMR spektrumok; pH = 6,3; T = 25 °C; az oldatok színe alapján a QMe-OH már 10 perc után kialakult; c(QMe) = 4,57 × 10^{-3} mol dm^{-3}; c(H_2O_2) = 1,75 mol dm^{-3}

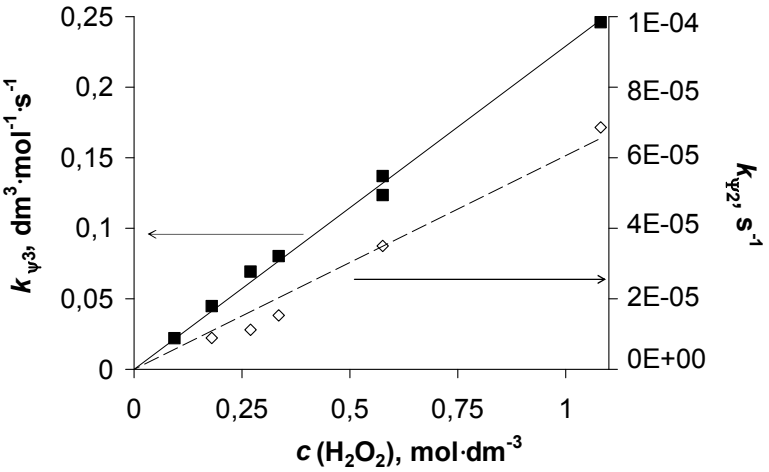
4.1.3.4. A QR-OH bomlási kinetikája

A kinetikai görbék illesztéséből a QR-OH képződésének látszólagos sebességi állandója mellett a QR-OH bomlására vonatkozó látszólagos első és -másodrendű sebességi állandókat is meghatároztuk a Q-OH és QMe-OH esetén. A QMe-OH bomlására vonatkozó látszólagos sebességi együttható értékeket a 9. táblázatban tüntettem fel, a kinetikai görbéket a 33. ábra szemlélteti.

9. táblázat: A QMe – H_2O_2 rendszerben a különböző H_2O_2 koncentrációkhoz tartozó $k_{\psi 2}$ és $k_{\psi 3}$ látszólagos sebességi együttható értékek

Származék	$c(H_2O_2)$, **mol·dm^{-3}**	**pH**	$k_{\Psi 2}$, **s^{-1}**	$k_{\Psi 3}$, **dm^3·mol^{-1}·s^{-1}**
2-metil-1,4-benzokinon (QMe)	0,0936	6,70	—	$(2{,}21\pm0{,}01)\times10^{-2}$
	0,180	6,68	$(8{,}91\pm0{,}07)\times10^{-5}$	$(4{,}48\pm0{,}01)\times10^{-2}$
	0,270	6,65	$(1{,}13\pm0{,}07)\times10^{-5}$	$(6{,}90\pm0{,}02)\times10^{-2}$
	0,335	6,60	$(1{,}53\pm0{,}09)\times10^{-5}$	$(8{,}03\pm0{,}09)\times10^{-2}$
	0,576	6,59	$(3{,}5\pm0{,}2)\times10^{-5}$	0,1235±0,0004
		5,69	$(1{,}5\pm0{,}3)\times10^{-5}$	0,128±0,001
	1,081	6,50	$(6{,}86\pm0{,}03)\times10^{-5}$	0,246±0,001

A $k_{\psi 2}$ és a $k_{\psi 3}$ értékek egyaránt lineáris összefüggést mutatnak a hidrogén-peroxid koncentrációval, melyet a 43. ábra szemléltet. A hidroxi-benzokinonok bomlásának pH-függése nagyon összetett, részletes vizsgálatokat nem végeztünk ebben a tekintetben.



43. ábra: A QMe – H_2O_2 rendszer $k_{\Psi 2}$ és $k_{\Psi 3}$ látszólagos sebességi együtthatójának összefüggése a H_2O_2-koncentrációval; pH = 6,5-6,7; T = 25 °C

A k_1 értékek meghatározása a kinetikai görbe (33. ábra) első részéből is elvégezhető, azonban a reakcióban keletkező QR-OH instabilitása (gyorsan tovább bomlik) miatt a maximális koncentrációja a reakciókörülményektől (pl. H_2O_2 koncentráció) függ. A teljes folyamatot leíró reakcióséma figyelembevétele, és a teljes kinetikai görbe illesztése lehetővé teszi a sebességi együtthatók és a QR-OH moláris abszorpciós koefficiensének meghatározását. A QMe kezdeti koncentrációja minden kísérletnél azonos (33. ábra), azonban a 490 nm-en mért legnagyobb abszorbanciaértékek erős függést mutatnak a hidrogén-peroxid koncentrációjától (A_{max} = 0,36 ha $c(H_2O_2)$ = 1,081 mol dm^{-3} és A_{max} = 0,21 ha $c(H_2O_2)$ = 0,054 mol dm^{-3}). Ez méginkább jellemző akkor, amikor a hidrogén-peroxid koncentrációja mellett a két oldat pH-ja is eltérő. Sok esetben a görbék növekvő szakaszát a ténylegesnél kisebb moláris abszorpciós együtthatóval tudtuk illeszteni, ami a ténylegesnél nagyobb $k_{\Psi 1}$ értékek számolását eredményezte. A $k_{\Psi 1}$ értékek túlbecslését oly módon kerültük el, hogy megvizsgáltuk a különböző

hidrogén-peroxid koncentrációk esetén kapott moláris abszorpciós együtthatókat és a számított moláris abszorbancia értékeket csak akkor fogadtuk el, ha nem találtunk trendszerű összefüggést az értékekben. Egy másik módszer a hiba kiküszöbölésére, ha egy adott származék esetén kapott kinetikai görbéket egyidejűleg illesztjük egyetlen ε(QR-O$^-$) paraméterrel.

A hidroxi-benzokinonok pH-függő moláris abszorpciós együtthatójának egy másik oka a hidroxi-benzokinon deprotonálódási folyamata lehet, melyet a pK_s-értékkel jellemezhetünk. Méréseink során azonban ebből nem adódhatott probléma, ugyanis minden mérést a megfelelő hidroxi-benzokinon pK_s-értékétől legalább 1 pH-egységgel nagyobb pH-n végeztünk, így a deprotonált hidroxi-benzokinon volt az abszorbeáló részecske minden mérés esetében és a meghatározott moláris abszorpciós koefficiens az ε(QR-O$^-$).

4.1.3.5. A QMe-OH bomlástermékek azonosítása

A QMe-OH bomlástermékek azonosítására ^{1}H-NMR és GC-MS méréseket végeztünk.

A GC-MS spektrumokból a 2-metil-1,4-benzokinont tudtuk azonosítani a hidrogén-peroxid hozzáadását megelőzően. Hidrogén-peroxid hozzáadását követően az MS spektrumban a 44 m/z és 32 m/z értékű csúcsok domináltak, ami a minta teljes oxidációjára utal. A GC-MS mérés körülményei mellett CO_2 (44 m/z), illetve a hidrogén-peroxid feleslegének bomlásából származó O_2 (32 m/z) lehet a végtermék. A ^{1}H-NMR mérések a QMe-OH bomlását mutatják (az aromás tartomány intenzitása csökken), de az alifás tartományban az új jelek megjelenése azt jelzi, hogy a QMe-OH kisebb alifás fragmensekre bomlik (42. ábra). A spektrofotometriás kinetikai mérésekből ismert, hogy a QR-OH bomlásának reakciótermékei nem rendelkeznek elnyeléssel a kinetikai mérésekhez használt hullámhossztartományban (480-

510 nm), amely jó egyezésben van a GC-MS és ^{1}H-NMR mérési módszerekből nyert információkkal.

Az 1,4-benzokinonok oxidációját kálium-perjodáttal is vizsgáltuk, azonban a hidrogén-peroxidhoz hasonlóan kálium-perjodáttal sem áll meg az 1,4-benzokinonok oxidációja a hidroxi-kinon kialakulásánál. Kinetikai vizsgálatokat kálium-perjodáttal nem végeztünk.

4.1.4. A szubsztituensek reakciósebességre gyakorolt hatása

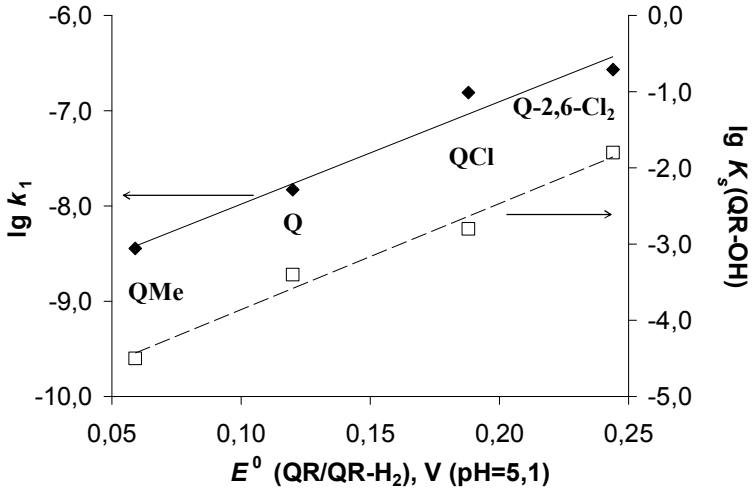
A kinetikai vizsgálatokra kiválasztott kinonszármazékok közé tartozik az 1,4-benzokinon (Q), az elektronküldő (–Me) szubsztituenssel rendelkező 2-metil-1,4-benzokinon, valamint az elektronszívó (–Cl) szubsztituenst tartalmazó 2-klór-1,4-benzokinon. A 10. táblázatban összefoglaltam a QR-OH képződésére vonatkozó k_1 értékeket. A táblázat adatai azt mutatják, hogy a szubsztituensek elektronküldő vagy -szívó sajátságai jelentősen megváltoztatják az 1,4-benzokinon – hidrogén-peroxid reakció sebességi együtthatóját.

10. táblázat: A QR – H_2O_2 reakció k_1 értékei, a QR-OH pK_s értékei, a QR/QR-H_2 rendszerek formálpotenciál értékei 25 °C-on, valamint a Hammett-féle szubsztituensállandók; * irodalmi adat[78]

Származék	k_1 **(s^{-1})**	pK_s **(QR-OH)**	E^0**(QR/QR-H₂) pH=5,1 (V)**	**σ**
2-metil-1,4-benzokinon (QMe)	$(3,46\pm0,01) \times 10^{-9}$	4,5±0,4	0,059	-1,1
1,4-benzokinon (Q)	$(1,23\pm0,02) \times 10^{-8}$	3,4±0,1	0,120	0
2-klór-1,4-benzokinon (QCl)	$(1,49\pm0,03) \times 10^{-7}$	2,8±0,6	0,188	+0,6
2,6-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,6-Cl_2)	$2,7 \times 10^{-7}$*	1,8±0,6	0,244	+1,6

A hidroxi-kinon származékokra meghatározott pK_s értékek is összefüggést mutattak a szubsztituens elektronküldő vagy -szívó jellegével. Emellett egy további paraméter, a QR/QR-H_2 redoxirendszerek formálpotenciál értéke is korrelációt mutatott a szubsztituensek elektronküldő vagy -szívó tulajdonságaival. A QR/QR-H_2 redoxirendszerek sajátságait részletesen a 4.3. fejezetben ismertetem.

A QR – H_2O_2 reakcióra meghatározott k_1 sebességi együtthatók logaritmusai, valamint a QR–OH lg K_s értékei a QR/QR-H_2 redoxirendszerek formál-potenciál értékeivel lineáris összefüggést mutatnak, ami azt jelzi, hogy ezeket az értékeket egy közös szerkezeti tényező befolyásolja, ami valószínűleg a szubsztituensek elektronküldő vagy -szívó sajátságaiból ered. A lineáris korrelációt a 44. ábra szemlélteti.

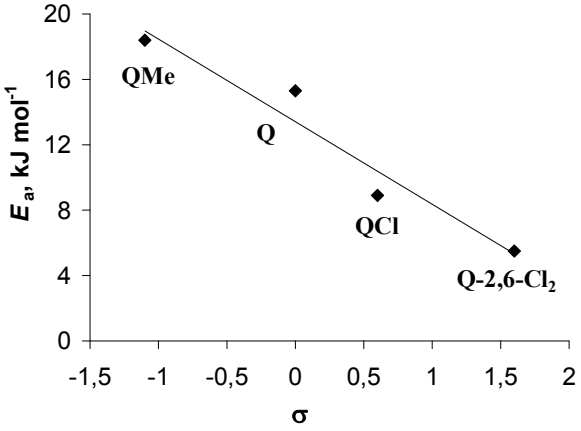


44. ábra: A QR – H_2O_2 reakció lgk_1 értékeinek (y-tengely,♦), valamint a hidroxi-kinonok lg K_s értékeinek (y-tengely,□) lineáris összefüggése a QR/QR-H_2 rendszerek formálpotenciál értékeivel (x-tengely)

Hammett a benzoesav-származékokat vizsgálta az elektronküldő és -szívó szubsztituensek hatása alapján, és ún. Hammett szubsztituensállandókat

(σ) határozott meg. A kinonszármazékokra hasonló elv alapján Hammett-féle szubsztituensállandókat határoztunk meg, melyek a QR-OH pK_s-értékének és a Q-OH pK_s-értékének a különbségei[99].

Korrelációt találtunk továbbá a QR – H_2O_2 reakció sebesség-meghatározó lépésére számolt aktiválási energia és a QR-OH pK_s értékei között. Ez utóbbi értékből számolt Hammett-féle szubsztituens állandók függvényében az aktiválási energiák értékeit a 45. ábra szemlélteti.



45. ábra:
A QR – H_2O_2 reakció sebességmeghatározó lépésének aktiválási energiája és a QR-OH pK_s értékeiből számolt Hammett-féle állandó (σ) közötti lineáris összefüggés;

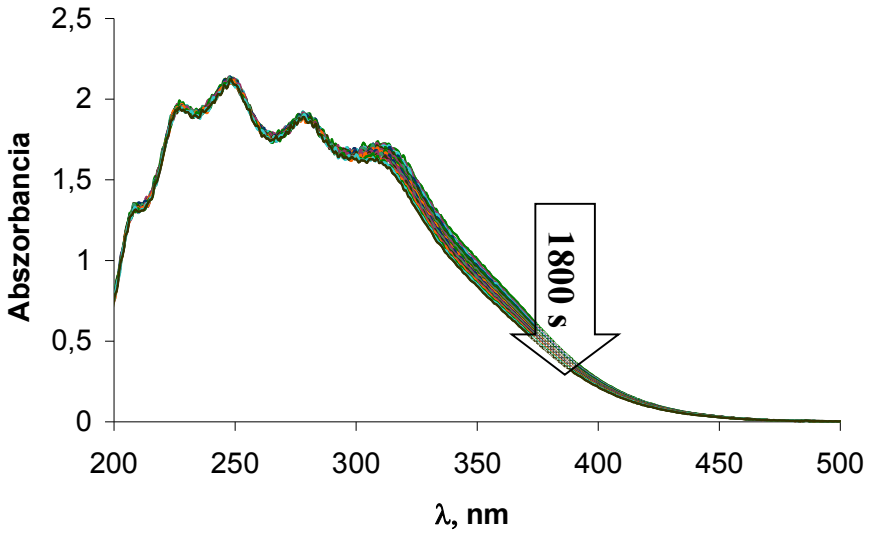
4.2. Az 1,4-Benzokinonok fotoreakcióinak kvantumhasznosítási tényezője

4.2.1. Egyszerűsített aktinometriás módszer kidolgozása

A fotokémiai reakciók sztöchiometriai jellemzőit előrehaladásuk folyamatos monitorozásával tanulmányozhatjuk. Ilyen módszer például a fotoreakció hatására bekövetkező abszorpciós spektrum változás nyomon követése az UV-látható-tartományban. A diódasoros spektrofotométerek lámpája, illetve a monokromatikus fényforrású UV-lámpák és a LED fényforrások nem elég intenzívek ahhoz, hogy gerjesztett állapotot mérhető mennyiségben állítsanak elő, azonban fotoreakciók indukálására képesek.

A fotokémiai reakciók kvantumhasznosítási tényezőjét a fotonfluxus ismeretében számíthatjuk ki. A fényforrás stabilitása elengedhetetlen feltétele a fotokémiai reakciók kinetikai vizsgálatának. A fényforrás fotonfluxusát legpontosabban a IUPAC ajánlása szerint a klasszikus kémiai aktinometria segítségével állapíthatjuk meg. A mérés első szakaszában ismert koncentrációjú aktinométer-oldatot, például ferrioxalátot a vizsgált fényforrással adott ideig megvilágítunk. A fotoreakció során képződött Fe(II) koncentrációja meghatározható polipiridil ligandummal (pl. α,α-dipiridil vagy 1,10-fenantrolin) képzett színes komplexének spektrofotometriás vizsgálatával.

A IUPAC által javasolt ferrioxalát aktinometria továbbfejlesztésével egyszerűbb módszert dolgoztunk ki. A reakcióban keletkező Fe(II) koncentrációjának indirekt mérése helyett közvetlenül a Fe(III) bomlásával járó abszorbancia változást vizsgáltuk spektrofotométer segítségével (46. ábra).



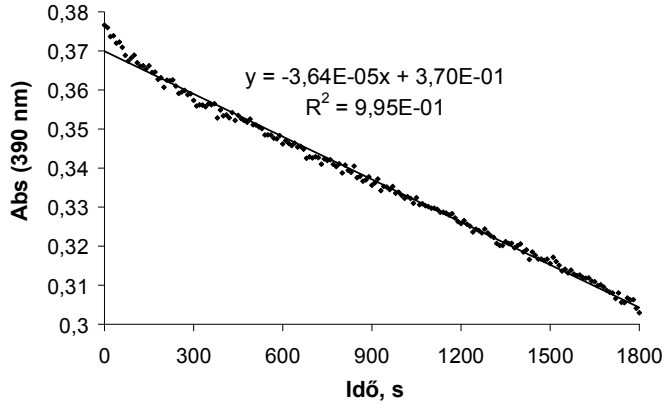
46. ábra: A $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ spektrális változása diódasoros fotométerrel történő besugárzás hatására. Megvilágítás ideje: 30 min; $c\{K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\} = 1{,}21 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

Az egyszerűsített aktinometriás módszer alkalmas mind monokromatikus, mind polikromatikus fényforrások fotonfluxusának meghatározására.

Az 1,4-benzokinon-származékok fotoreakciójának indukálására, illetve követésére használt fényforrások esetén összehasonlítottuk a klasszikus aktinometriás módszert az általunk fejlesztett módszerrel.

4.2.1.1. Diódasoros spektrofotométer belső lámpáinak (polikromatikus fényforrás) kalibrálása

A ferrioxalát aktinométer-oldat fotoreakcióját a kísérleteinkben használt diódasoros spektrofotométer fényforrásával indukáltuk. Az abszorbancia változást, ezáltal a fotoreakció sebességét egy gondosan kiválasztott (nagy jel/zaj arány) hullámhosszon (390 nm) monitoroztuk. A reakció kinetikai görbéje a 47. ábrán látható.



47. ábra: A $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ 390 nm-en mért abszorbancia változása diódasoros fotométerrel történő besugárzás hatására. Megvilágítás ideje: 30 min; $c\{K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\} = 1{,}21\times10^{-3}$ mol dm^{-3}, (3. minta, 10. táblázat)

11. táblázat: Kísérleti adatok és számolt paraméterek a foton fluxus meghatározásához

Minta sorszáma	**Megvilágítási idő** (min)	**$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ tömege** (g), 2,5 cm^3 0,050 M H_2SO_4-ban feloldva	**Fe(II) koncentráció** (M) **megvilágítás után,** α,α'-dipiridiles komplexének abszorbancia mérése alapján 522 nm – en	390 nm-en mért abszorbancia változás paraméterei			
				Tengely-metszet	Meredekség (s^{-1})	R^2	$\Delta A = A_0 - A_{vég}$
1.	30	0,00114	$2{,}72\times10^{-4}$	0,466	$4{,}22\times10^{-5}$	0,985	0,0849
2.	30	0,00152	$2{,}59\times10^{-4}$	0,450	$4{,}41\times10^{-5}$	0,993	0,0747
3.	30	0,00149	$2{,}25\times10^{-4}$	0,370	$3{,}64\times10^{-5}$	0,995	0,0736
4.	30	0,00145	$2{,}14\times10^{-4}$	0,367	$3{,}95\times10^{-5}$	0,997	0,0753
5.	30	0,00124	$2{,}42\times10^{-4}$	0,388	$4{,}04\times10^{-5}$	0,996	0,0785
6.	30	0,00119	$2{,}34\times10^{-4}$	0,343	$3{,}79\times10^{-5}$	0,989	0,0773
7.	20	0,00118	$1{,}67\times10^{-4}$	0,299	$3{,}74\times10^{-5}$	0,993	0,0466
8.	10	0,00125	$9{,}52\times10^{-5}$	0,350	$3{,}97\times10^{-5}$	0,984	0,0224
9.	0	0,00123	$2{,}27\times10^{-5}$	—	—	—	—

A 11. táblázat a párhuzamos mérések eredményeit tartalmazza. A táblázatban megtalálható a klasszikus aktinometriás módszer alapján meghatározott Fe(II) koncentráció, valamint az egyszerűsített aktinometriás módszer kétféle kiértékelése során nyert paraméterek (a kinetikai görbék meredeksége, valamint a kísérletek végén és kezdetén mért abszorbancia értékek különbsége, ΔA_{390}).

A klasszikus módszerrel mért Fe(II)-koncentráció-változás relatív hibája 9,1%. A klasszikus aktinometriás módszer hátrányai közé tartozik, hogy a mérés kezdetéig a szórt fény hatására képződött Fe(II) koncentráció meghatározását igényli (9. minta, 11. táblázat), amelyet a kiértékelés során figyelembe kell venni.

Az egyszerűsített aktinometriás ΔA módszer során a reakció sebességét, azaz a 30 perc alatt redukálódott Fe(III)ionok mennyiségét 5,3%-os relatív hibával határoztuk meg (19).

$$c_{\mathrm{Fe(II)}} = \frac{\Delta A_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}^{\mathrm{actinomer}} \cdot l} = \frac{\Delta A\,(390\ \mathrm{nm})}{312\ \mathrm{mol^{-1}\ dm^{3}}} \qquad (19)$$

A Fe(III) koncentrációjának változása folyamatosan nyomon követhető a reakció során, ez lehetővé teszi kinetikai görbék felvételét. A folyamatos követés alapján az abszorbancia-idő görbék meredekségéből (20) számított reakciósebesség hibája 6,5%.

$$\frac{dc_{\mathrm{Fe(II)}}}{dt} = \frac{1}{\varepsilon_{\lambda}^{\mathrm{actinometer}} \cdot l} \cdot \frac{dA_{\lambda}}{dt} = \frac{1}{312\ \mathrm{mol^{-1}\ dm^{3}}} \cdot \frac{dA_{390}}{dt} \qquad (20)$$

Megállapítottuk, hogy az egyszerűsítés nem rontotta a mérés hibáját, hanem éppen ellenkezőleg, az új módszer kisebb relatív hibával működik. Az általunk kidolgozott módszer további előnye, hogy a fotonfluxust az

aktinometriás vizsgálat teljes időtartamában megállapíthatjuk, így a fotonfluxus időbeli állandósága is ellenőrizhető.

Aktinometria segítségével a diódasoros spektrofotométer polikromatikus fényforrása által kibocsátott fény hullámhossz-spektrumának bármely pontjához hozzárendelhető a reaktortérbe érkező fotonfluxus.

Egyetlen – λ hullámhosszal jellemezhető – foton energiáját a (21) egyenlet írja le.

$$E_\lambda = \mathrm{h}\cdot\mathrm{c}\cdot\lambda^{-1} \tag{21}$$

A fényteljesítmény n számú foton esetén a (22) egyenlet alapján számítható, ahol t = idő (s), $q_{\mathrm{p},\lambda}$ = a λ hullámhosszal jellemezhető fotonok fluxusa, h = Planck állandó, c = fénysebesség.

$$\frac{E_\lambda}{t} = \frac{n\cdot h\cdot c}{\lambda\cdot t} = \frac{q_{\mathrm{p},\lambda}\cdot h\cdot c}{\lambda} \tag{22}$$

A modern spektrofotométerek lehetővé teszik a lámpa intenzitás spektrumának felvételét ún. energia módban. Azonban az így nyert fényteljesítmény csak a detektorba kerülő fényre vonatkozik (E^{rel}), arányos a küvettába érkező fénymennyiséggel, de nem egyenlő azzal. A relatív fényteljesítmény és a relatív fotonfluxus közötti összefüggést a (23) egyenlet szemlélteti:

$$\frac{E_\lambda^{\mathrm{rel}}}{t} = \frac{q_{\mathrm{p},\lambda}^{\mathrm{rel}}\cdot h\cdot c}{\lambda} \tag{23}$$

A fényforrásból érkező fény elnyelése a fotoreakció feltétele (Grotthaus–Draper-törvény[101]. Az elnyelt fotonok mennyiségét (N) a (24) egyenlet alapján számítjuk ki.

$$N = n\cdot(1-10^{-A}) \tag{24}$$

Az aktinométer reakció differenciális kvantumhasznosítási tényezője adott hullámhosszon (Φ_λ) a szakirodalomból ismert[100]. A (25) egyenlet segítségével meghatározható az n számú fotonok hatására átalakított molekulák száma ($n_{\lambda,\text{termék}}$).

$$n_{\lambda,\,\text{termék}} = \Phi_\lambda \cdot n \cdot (1 - 10^{-A}) \tag{25}$$

Az egységnyi idő alatt adott hullámhosszúságú fény által átalakított molekulák száma a (22) és (25) egyenletek figyelembevételével a (26) egyenlettel határozható meg.

$$\frac{n_{\lambda,\,\text{termék}}}{t} = \frac{\Phi_\lambda \cdot n \cdot (1 - 10^{-A})}{t} = \Phi_\lambda \cdot q_{\text{p},\lambda} \cdot (1 - 10^{-A}) = \\ = \frac{\Phi_\lambda \cdot E_\lambda \cdot \lambda \cdot (1 - 10^{-A})}{h \cdot c \cdot t} \tag{26}$$

A megvilágítás időtartama alatt átalakított teljes anyagmennyiség kiszámítható az egyes $n_{\lambda,\text{termék}}$ értékek összegzésével a teljes hullámhossztartományban (27), digitális készülék esetén a (28) egyenlet használható.

$$\frac{n_{\text{termék}}}{t} = \int \frac{\Phi_\lambda \cdot E_\lambda \cdot \lambda \cdot (1 - 10^{-A})}{h \cdot c \cdot t} d\lambda \tag{27}$$

$$\frac{n_{\text{termék}}}{t} = \sum \frac{\Phi_\lambda \cdot E_\lambda \cdot \lambda \cdot (1 - 10^{-A})}{h \cdot c \cdot t} \tag{28}$$

A termék mennyiségét általában koncentrációban kifejezve adjuk meg a molekulák száma helyett. A reakciósebességet a (29) egyenlettel is

megadhatjuk, ahol N_A az Avogadro-állandó, V a térfogat, $c_{Fe(II)}$ a Fe(II) koncentrációja.

$$v = \frac{dc_{Fe(II)}}{dt} = \frac{n_{prod}}{N_A \cdot V \cdot t} \tag{29}$$

A (27) és (29) egyenlet alapján felírható a (30) egyenlet.

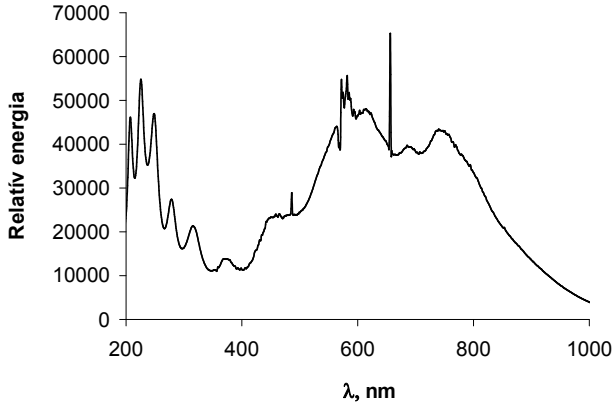
$$v = \frac{dc_{Fe(II)}}{dt} = \int \frac{\Phi_\lambda \cdot E_\lambda \cdot \lambda}{N_A \cdot V \cdot h \cdot c \cdot t}\left(1 - 10^{-A_\lambda}\right) d\lambda \tag{30}$$

A küvettába jutó összes foton energiája és a detektor által érzékelt relatív energia aránya ($C = E_\lambda / E_\lambda^{rel}$) minden hullámhossz esetén állandó egy adott spektrofotométerben. A (31) egyenlet alapján a C értéke meghatározható a fényforrás spektrofotométer által mért relatív energiaspektrumából (48. ábra) és az aktinométer reakciósebességéből.

$$v = \frac{dc_{Fe(II)}}{dt} = C \int \frac{\Phi_\lambda \cdot E_\lambda^{rel} \cdot \lambda}{N_A \cdot h \cdot c \cdot V \cdot t}\left(1 - 10^{-A_\lambda}\right) d\lambda \tag{31}$$

A C és az E_λ^{rel} ismeretében az adott hullámhosszon E_λ kiszámítható és az (22) egyenlet átrendezésével a fotonfluxus meghatározható (32):

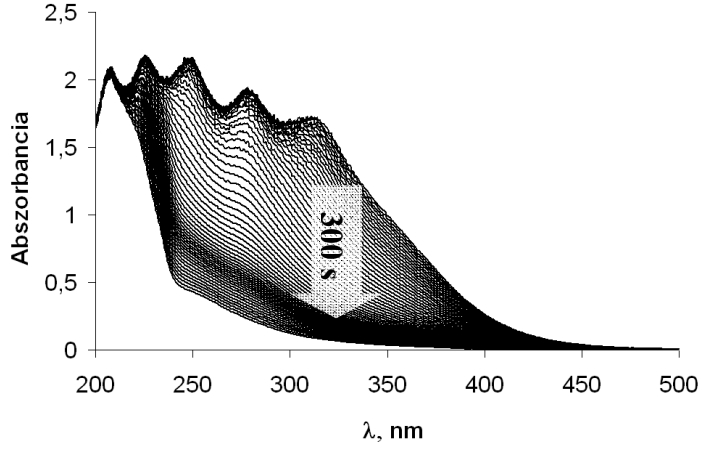
$$q_{p,\lambda} = \frac{E_\lambda \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot t} \tag{32}$$



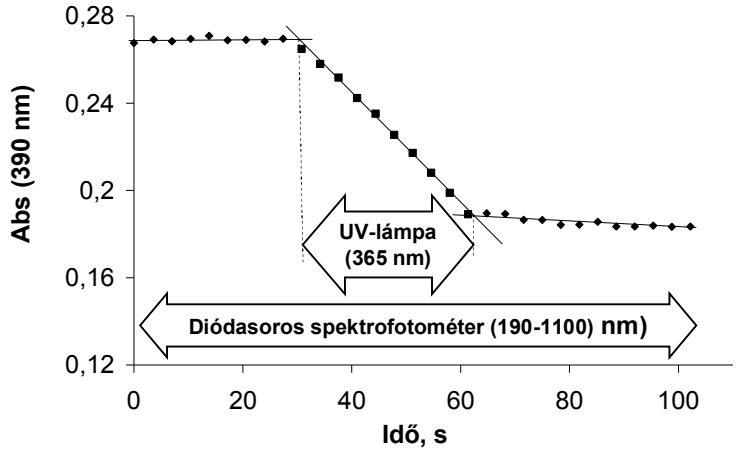
48. ábra: A diódasoros spektrofotométer fényforrásainak relatív energiaspektruma

4.2.1.2. Külső lámpa fényforrásának kalibrálása

Spektrofotométerek segítségével a külső fényforrással indukált fotoreakciók is nyomon követhetők. A fotoreakciók sztöchiometriai viszonyainak tisztázásához a külső fényforrás fotonfluxusának meghatározása szükséges, amelyet az egyszerűsített aktinometria módszerével egy lépésben elvégezhetünk. Ezzel a módszerrel jól követhető egyidejűleg a diódasoros spektrofotométer fényforrásának és a külső (UV) lámpa fényforrásának hatása az aktinométer abszorbancia változására (49. és 50. ábra).



49. ábra: A $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ 390 nm-en mért abszorbancia változása nagy intenzitású UV-lámpával történő besugárzás hatására. Megvilágítás ideje: 5 min;
$c\{K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\} = 1{,}17\times10^{-3}$ mol dm^{-3}



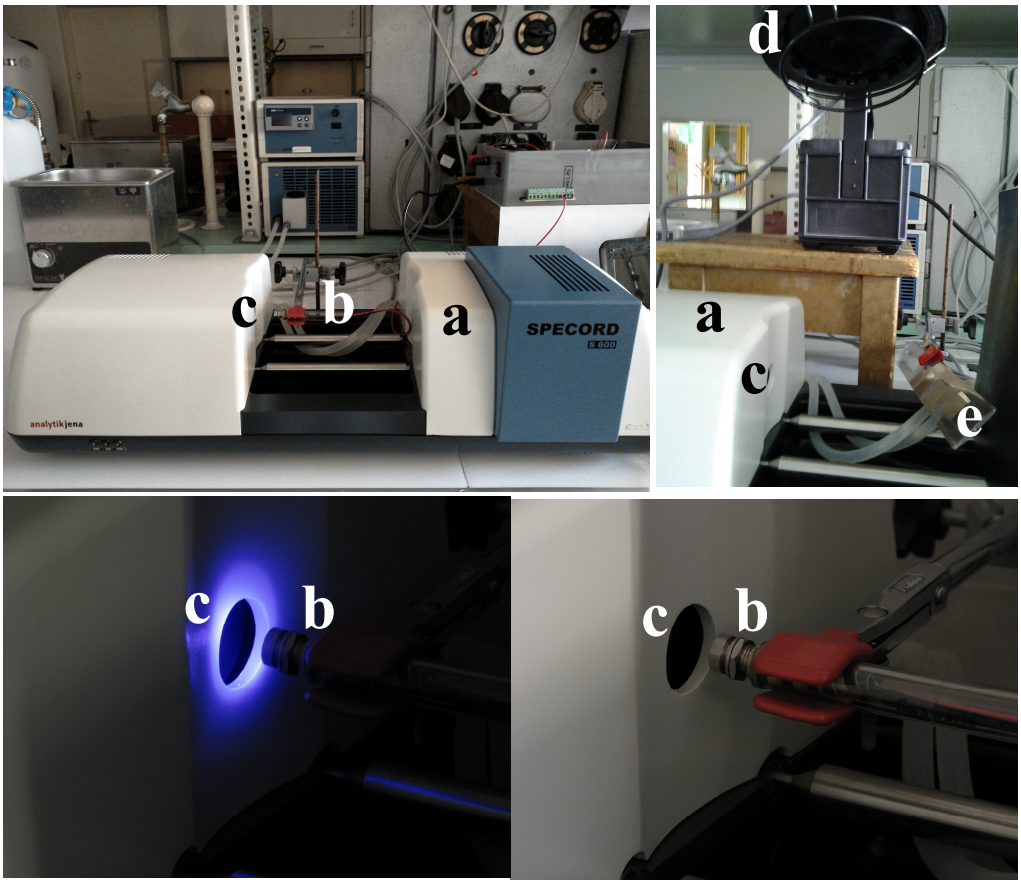
50. ábra: A nagy intenzitású UV lámpa és a diódasoros spektrofotométer fényintenzitásának hatása az aktinométer-oldat abszorbanciájára 390 nm-en. Megvilágítás ideje: 30 s; $c\{K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\} = 9{,}45\times10^{-4}$ mol dm^{-3}

Az aktinométer reakciósebességéből a monokromatikus fényforrás fotonfluxusa a (33) egyenlet segítségével meghatározható.

$$q_p = \left(\frac{dA_{390}}{dt}\right)\frac{N_A \cdot V}{\Phi_{365} \cdot \varepsilon_{390} \cdot l} \qquad (33)$$

A külső fényforrásként használt UV-lámpa keskeny emissziós sávval rendelkezik (360-370) tehát a rendszerünkben monokromatikusnak tekinthető. A LED fényforrások ~100 nm emissziós hullámhossztartománnyal rendelkeznek. Fotonfluxusuk meghatározható minden egyes emissziós hullámhosszra a (32) egyenlet segítségével, azonban ehhez nélkülözhetetlen az energia spektrumuk ismerete. A kereskedelmi forgalomban kapható ipari LED-ek általában nem tudományos célt szolgálnak, az ismertetett paramétereik között gyakran mindössze az emissziós maximumuk értéke szerepel, tehát a fotokémiai vizsgálatokhoz az emissziós spektrumuk kísérletes meghatározása szükséges. A száloptikás spektrofotométer, amely alkalmas a LED fényforrásokkal indukált fotoreakciók monitorozására, korlátozottan használható azok emissziós

spektrumának felvételére. Az általunk használt LED-ek maximális áramerősség (20 mA) esetén túl sok fényt juttatnak a száloptikás spektrofotométerek detektorába. A diódasoros spektrofotométer azonban alkalmas ilyen körülmények mellett a LED-ek emissziós spektrumának rögzítésére energia üzemmódban. Hasonló módon végeztük el az UV-lámpa fényforrására jellemző relatív energia spektrum rögzítését (51. ábra).



51. ábra: A fényforrások relatív energiaspektrumának felvétele diódasoros spektrofotométerrel.
a: AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros spektrofotométer ; **b**: LED fényforrás; **c**: A spektrofotométer detektornyílása; **d**: Spectroline FC-100/F UV-A lámpa; **e**: alumínium fólia

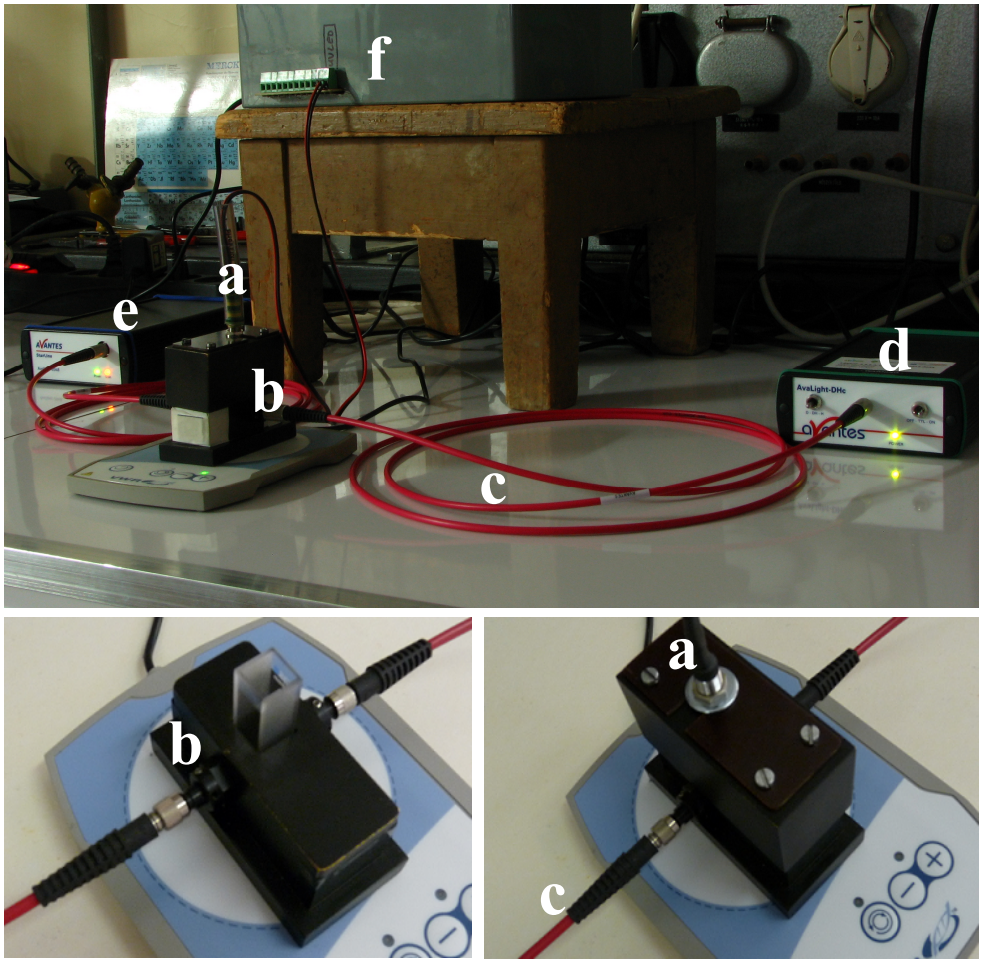
4.2.2. Fotoreakciók tanulmányozására alkalmas speciális, száloptikás spektrofotométerrel kiegészített fotokémiai reaktor tervezése, építése és tesztelése

4.2.2.1. A fotoreaktor felépítése

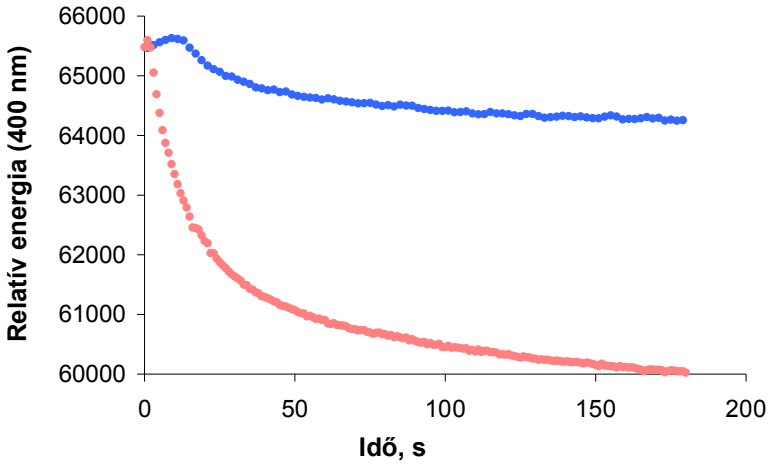
A QR fotoreakciójának kinetikai vizsgálatát nagy pontossággal végezhetjük el szigorúan kontrollált geometriai elrendezés mellett, amelyet egy általunk tervezett fotoreaktor segítségével valósítottunk meg (52. ábra). A fotoreaktor egy 12,5×12,5×45 mm-es küvettával kompatibilis mintatartó egységet tartalmaz, amelyet felülről cserélhető LED fényforrás világít meg. A fotoreaktor két szemközti oldalán található furatokhoz csatlakoztathatjuk az abszorpciós spektrumváltozás nyomon követésére használt száloptikás spektrofotométer (Avantes AvaSpec-2048) kollimátor lencséit. A kollimátor lencsék a száloptikás spektrofotométer optikai kábelei segítségével vezetett fényt irányítják. A száloptikás spektrofotométer megvilágító egységéből érkező fotonfluxus elhanyagolható mértékben indukálja a vizsgált reakciót a LED-hez képest. A fotokémiai reakciók vizsgálatához az oldat kevertetése a reakció teljes ideje alatt nélkülözhetetlen. A fotoreaktor sárgarézből készült, amely nem befolyásolja a mágneses keverő működését, emellett jó hővezető képességgel rendelkezik, ami a minták termosztálása szempontjából előnyös.

A LED a tápegységbe rögzített 12 V-os akkumulátorról működik, fényintenzitása szabályozható az erre a célra készült PWM-szoftverrel irányítható, USB-n keresztül csatlakozó vezérlőpanel (Arduino Uno, AT-mega328 processzor) segítségével. A LED fényintenzitása az áramerősséggel arányos, amely 255 fokozatban maximum 20 mA-ig szabályozható, 12 V-os kimeneti feszültség mellett. A szoftver lehetővé teszi különféle megvilágítási profilok alkalmazását. Ez azért is fontos, mert a hétköznapi célra használt LED-ek fényintenzitása eltérő stabilitású lehet, folyamatos megvilágítás

esetén az első 3 percben 10%-kal is csökkenhet a LED fényintenzitása (53. ábra). A közel állandó fényintenzitást ebben az esetben úgy biztosítjuk, hogy folyamatos megvilágítás helyett felváltva világos és sötét periódusokat iktatunk be (1 s maximális intenzitás, 1 s sötét periódusok váltakozása), így az első 3 percben a fényintenzitás mindössze ~ 2%-kal csökken (53. ábra).



52. ábra:
A száloptikás spektrofotométerrel (Avantes AvaSpec-2048) kiegészített fotoreaktor felépítése; **a**: LED fényforrás; **b**: kollimátor lencse; **c**: optikai kábel; **d**: a száloptikás spektrofotométer fényforrása; **e**: a száloptikás spektrofotométer detektora; **f**: LED tápegység

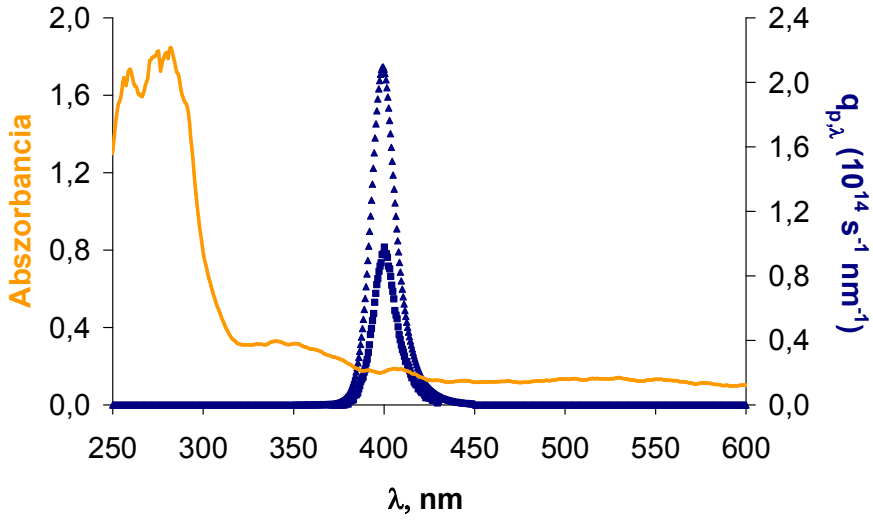


53. ábra:
A LED_{400B} fényintenzitásának változása folyamatos (•) és szaggatott (•) megvilágítás hatására

A fotoreaktor elméletileg lehetővé teszi LED-del gerjesztett fluoreszcens emisszió mérését is. A mintatartó egység három, egymásra merőleges tengely mentén képes ki- és bemeneteket fogadni, tehát a spektrofotométer detektorának a fotoreaktor mintatartó egységhez csatlakozó optikai szála (kollimátor lencse közbeiktatásával) és a két LED fényforrás egymásra merőlegesen rögzíthető. A LED vezérlőrendszere több fényforrás egyidejű működtetésére is képes. A QR fotoreakciójának tanulmányozásához a reakciót indukáló 1 s-os LED_{400} fényimpulzusok közé rövidebb, 10-100 ms-os fluoreszcens gerjesztő LED_{280} felvillanás illeszthető (pl. 10 db LED_{400} szakasz után egy LED_{280}). A fluoreszcencia intenzitása a száloptikás spektrofotométerrel detektálható.

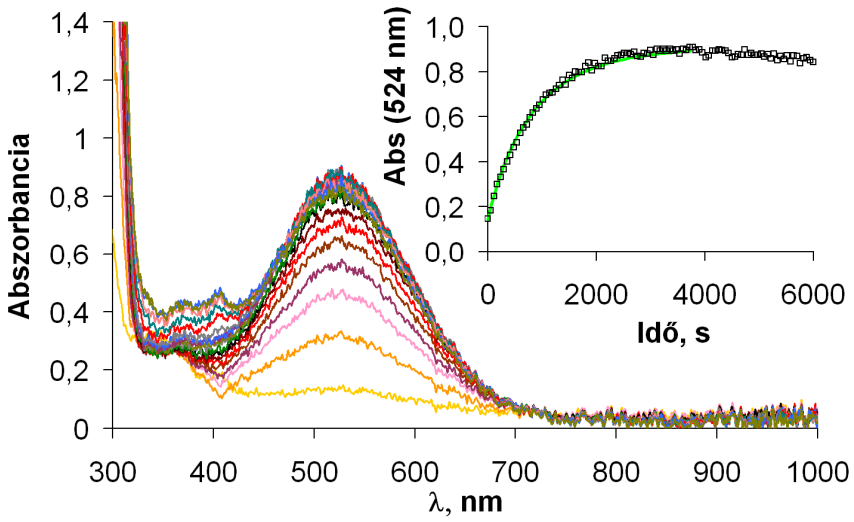
4.2.2.2. A fotoreaktor tesztelése: a QR fotobomlásának vizsgálata

A fotoreaktort a Q-2,5-Cl_2 fotobomlásának tanulmányozásával teszteltük. A Q-2,5-Cl_2 abszorpciós spektruma, valamint a fotoreakció indukálására használt LED_{400A} emissziós spektruma az 54. ábrán látható. A LED_{400A} fotonfluxusát egyszerűsített aktinometriás módszerrel meghatároztuk, értéke $2{,}8 \times 10^{15}$ s^{-1}, 370-430 nm emissziós hullámhossztartományra (20 mA, 12 V).



54. ábra:
A LED_{400A} (■) és a LED_{400B} (▲) fotonfluxus spektruma, és az $1{,}2 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} koncentrációjú Q-2,5-Cl_2-oldat abszorpciós spektruma

A fotoreakciót maximális fényintenzitással és az oldat folyamatos megvilágításával hajtottuk végre. A megvilágítás során 6000 s idő alatt nyert abszorpciós spektrumokat és a keletkező deprotonált hidroxi-származék maximális abszorbanciájához tartozó hullámhosszon (524 nm) felvett kinetikai görbét az 55. ábra szemlélteti.



55. ábra:
A Q-2,5-Cl_2-oldat abszorpciós spektruma és az 524 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{400A} hatására; megvilágítás ideje: 6000 s; c(Q-2,5-Cl_2) = 1,2 × 10^{-3} mol dm^{-3}

Az 524 nm-en végbemenő abszorbanciaváltozást figyelembe véve a kinetikai görbét a MicroMath SCIENTIST program segítségével a (34) és (35) egyenlet szerint illesztettük,

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{q_{n,\mathrm{p}}\Phi}{Vc_0}\left(1-10^{-((1-\xi)\beta A_\Phi^{ini}-\xi\beta A_\Phi^{fin})}\right)\frac{(1-\xi)A_\Phi^{ini}}{(1-\xi)A_\Phi^{ini}+\xi A_\Phi^{fin}} \tag{34}$$

$$A_\lambda = (1-\xi)A_\lambda^{ini} + \xi A_\lambda^{fin} \tag{35}$$

ahol c_0 a reaktáns kezdeti koncentrációja, A_λ^{ini} és A_λ^{fin} a detektálási hullámhosszon mért kezdeti- és végabszorbancia, A_Φ^{ini} és A_Φ^{fin} a megvilágítási hullámhosszon mért kezdeti- és végabszorbancia, β a megvilágítási és a detektálási úthossz aránya, V a megvilágított oldat

térfogata, ξ a reakciókoordináta, $q_{n,p}$ a reakciót indukáló fényforrás fotonfluxusa az adott geometriai elrendezésben, Φ a folyamat kvantumhasznosítási tényezője, t az idő. Az illesztéshez használt MicroMath SCIENTIST modellfájl az 56. ábrán látható.

```
Independent Variables: T
Dependent Variables: AL
Parameters: K, AFI, AFF, B, ALI, ALF
X'=K*(1-10^(-(1-X)*(AFI*B)-X*(AFF*B)))*(((1-X)*AFI)/((1-X)*AFI+X*AFF))
X=(AL-ALI)/(ALF-ALI)
// Initial conditions
T=0.0
X=0
```

56. ábra:
A kinetikai görbe illesztéséhez használt modellfájl, ahol X=ξ; K=$q_{n,p}\Phi(Vc_0)^{-1}$; AFI= A_{Φ}^{ini} ; AFF= A_{Φ}^{fin} ; ALI= A_{λ}^{ini} ; ALF= A_{λ}^{fin} ; AL= A_{λ} ; B= β; T= t idő

Az egyetlen illesztett paraméter a $q_{n,p}\Phi(Vc_0)^{-1}$. Az abszorbancia változása egyenesen arányos az elnyelő részecske koncentrációjának változásával, emellett a tanulmányozott reakció sztöchiometriája időben nem változik, ebből adódik a (35) egyenlet. A (35) egyenlet alapján a reakciókoordinátát közvetlenül az abszorbanciaváltozásból számítottuk ki, amelyet az illesztéshez használt modellfájl tartalmaz. A megvilágítási hullámhosszon mért abszorbancia összefüggését a reakciókoordinátával a (36) egyenlet írja le.

$$A_{\Phi} = (1-\xi)A_{\Phi}^{ini} + \xi A_{\Phi}^{fin} \tag{36}$$

A (34) és (35) egyenleteket Lente és Espenson közleménye alapján vezettük le a következők szerint (36-43 egyenletek)[14].

A fotonfluxus reaktáns által abszorbeált frakciója:

$$q_{n,p}\left(1-10^{-\beta A_{\Phi}^{ini}}\right) \tag{37}$$

A fotokémiai reakció kezdeti sebessége:

$$v_{ini} = \frac{\Phi q_{n,\mathrm{p}}}{V}\left(1-10^{-\beta A_{\Phi}^{ini}}\right) \tag{38}$$

A tanulmányozott folyamat sztöchiometriája időben állandó, ezért az abszorbancia a reakció előrehaladásával lineárisan változik. A reakció kezdeti sebességét a reakció monitorozásához kiválasztott hullámhosszon az abszorbanciaváltozás alapján határoztuk meg (39).

$$v_{ini} = \frac{dA_{\lambda}}{dt}\frac{c_0}{(A_{\lambda}^{fin} - A_{\lambda}^{ini})} \tag{39}$$

A (38) és (39) egyenletek átrendezésével kaptuk a következő egyenletet:

$$\Phi = \frac{dA_{\lambda}}{dt}\frac{c_0 V}{(A_{\lambda}^{fin} - A_{\lambda}^{ini})q_{n,\mathrm{p}}}\left(1-10^{-\beta A_{\Phi}^{ini}}\right)^{-1} \tag{40}$$

A fotonfluxus reaktáns által abszorbeált hányadát a megvilágítási hullámhosszon a (41) egyenlet írja le:

$$q_{n,\mathrm{p}}\left(1-10^{-(1-\xi)\beta A_{\Phi}^{ini}-\xi\beta A_{\Phi}^{fin}}\right)\frac{(1-\xi)A_{\Phi}^{ini}}{(1-\xi)A_{\Phi}^{ini}+\xi A_{\Phi}^{fin}} \tag{41}$$

A reaktáns fogyását bármely időpillanatban a következőképpen számítottuk ki:

$$v = \frac{q_{n,\mathrm{p}}\Phi}{V}\left(1-10^{-(1-\xi)\beta A_{\Phi}^{ini}-\xi\beta A_{\Phi}^{fin}}\right)\frac{(1-\xi)A_{\Phi}^{ini}}{(1-\xi)A_{\Phi}^{ini}+\xi A_{\Phi}^{fin}} \tag{42}$$

A reakciókoordináta definíciójából adódik, hogy a reaktáns fogyásának sebessége a (43) egyenleten keresztül kapcsolódik össze a reakciókoordináta idő szerinti első deriváltjával:

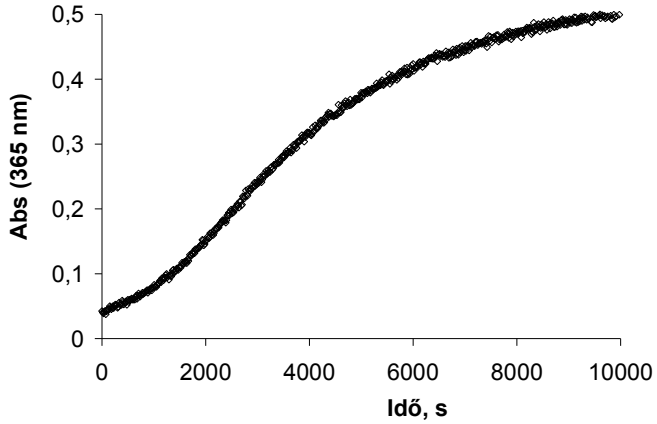
$$v = c_0 \frac{d\xi}{dt} \tag{43}$$

A (42) és (43) egyenletek összevonásából adódik az illesztéshez használt (34) egyenlet.

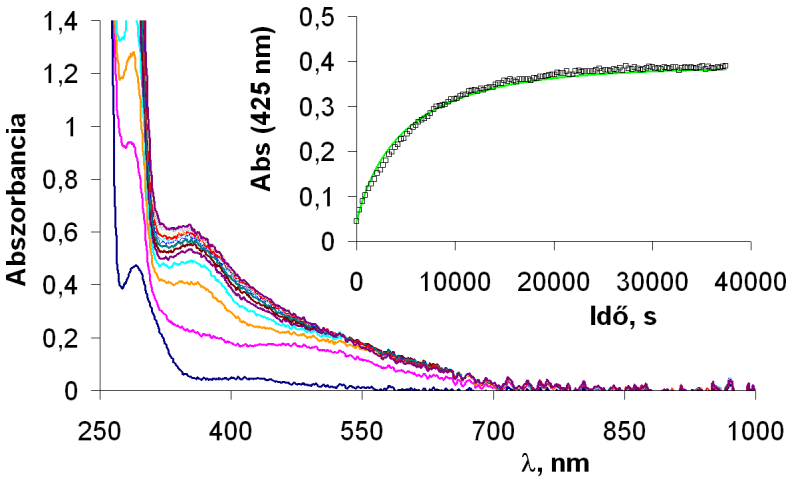
Az illesztett paraméter ($q_{n,p}\Phi(Vc_0)^{-1}$) értékét, az illesztéshez szükséges paramétereket és a kvantumhasznosítási tényező értékét a 12. táblázat tartalmazza.

A LED_{400A}-del kiegészített fotoreaktor kiválóan alkalmasnak bizonyult a Q-2,5-Cl_2 fotoreakciójának vizsgálatára. További kinonszármazékok (Q, QCl és Q-2,6-Cl_2) esetén a nagyobb fotonfluxussal ($7{,}7 \times 10^{15}$ s^{-1}, 350-450 nm emissziós hullámhossztartományra, 20 mA, 12 V) rendelkező LED_{400B}-et alkalmaztunk a fotoreakciók indukálására. A LED_{400B} emissziós spektruma az 54. ábrán látható.

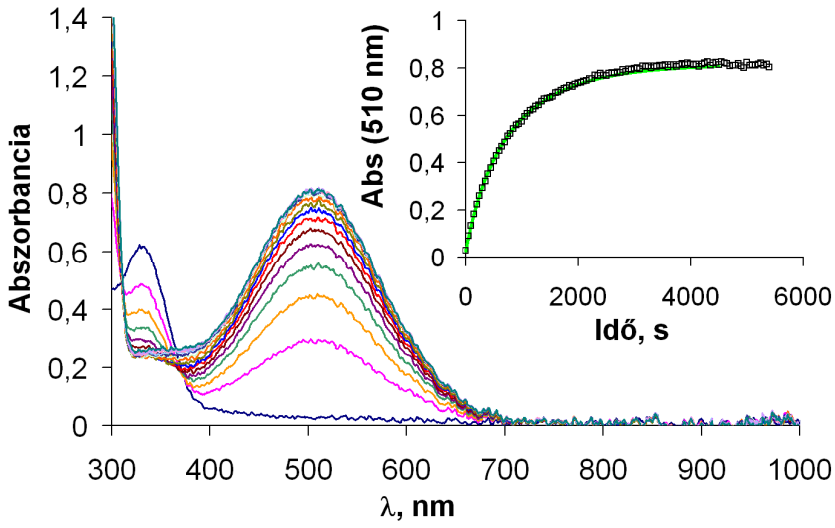
A Q, QCl és a Q-2,6-Cl_2 oldatok abszorpciós spektrumának változását és a monitorozási hullámhosszon mért kinetikai görbéket az 58. 59. és a 60. ábra szemlélteti. A fotoreakciók vizsgálatát pufferelетlen közegben végeztük az esetleges mellékreakciók (4.2.3. fejezet) elkerülése érdekében. A Q esetén a fotoreakció során kialakuló pH a Q-OH pK_s értékéhez közeli, így a reakció monitorozási hullámhosszát körültekintően választottuk ki, hiszen olyan hullámhosszak esetén, ahol a protonált és deprotonált forma moláris abszorbanciája között nagy különbség van, az abszorbancia nem lineárisan változik a Q koncentrációjával (57. ábra). Ennek figyelembevételével a Q-OH és a $Q\text{-}O^-$ abszorpciós spektrumai izobesztikus pontjának megfelelő hullámhosszon (425 nm) értékeltük ki az abszorbancia – idő görbét, ahol az abszorbanciaváltozás a fotoreakciónak tulajdonítható és nem függ a pH változásától (57. ábra).



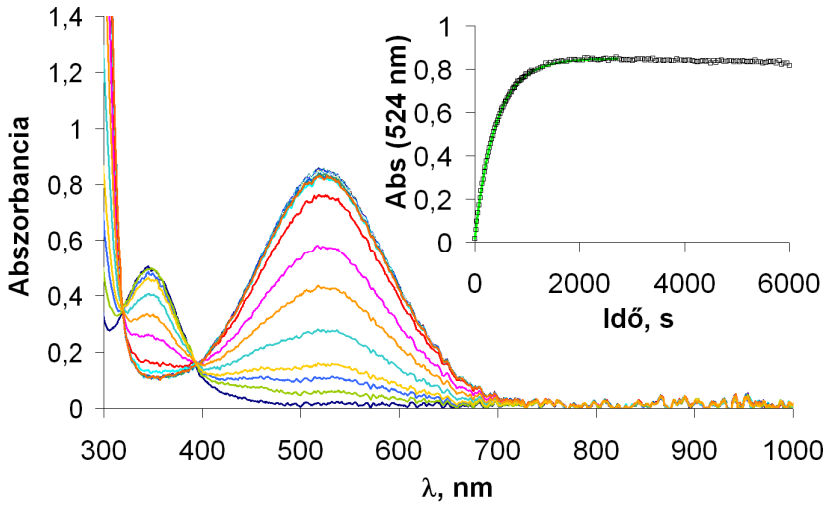
57. ábra:
A Q-oldat abszorpciós spektrumának változása és a 365 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{400B} hatására; megvilágítás ideje: 10000 s; $c(Q)=1{,}0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}



58. ábra:
A Q-oldat abszorpciós spektrumának változása és a 425 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{400B} hatására; megvilágítás ideje: 37500 s; $c(Q)=1{,}0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}



59. ábra:
A QCl-oldat abszorpciós spektrumának változása és az 510 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{400B} hatására; megvilágítás ideje: 5400 s; c(QCl) = 1,0 × 10^{-3} mol dm^{-3}



60. ábra:
A Q-2,6-Cl_2-oldat abszorpciós spektrumának változása és az 524 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{400B} hatására; megvilágítás ideje: 6000 s; c(Q-2,6-Cl_2) = 1,0 × 10^{-3} mol dm^{-3}

A QR fotobomlására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értékét, a kinetikai görbék illesztéséből nyert paramétereket és az illesztés során felhasznált paraméterek a 12. táblázatban foglaltam össze.

12. táblázat: A QR-bomlására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező, a kinetikai görbék illesztéséből nyert paraméter és az illesztés során felhasznált paraméterek

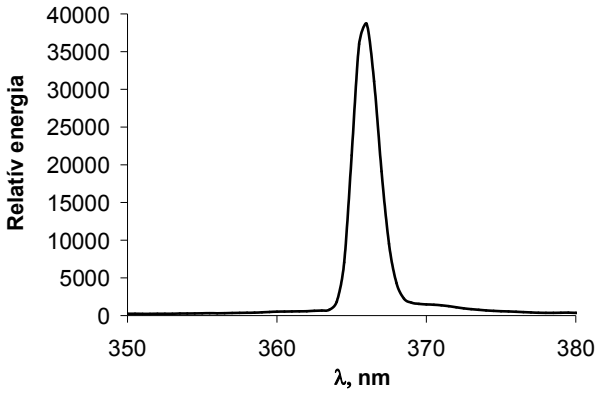
	Q	**QCl**	**Q-2,5-Cl_2**	**Q-2,6-Cl_2**
Φ_{400}	0,34	1,11	1,34	1,10
$q_{n,p}\Phi(Vc_0)^{-1}$, s^{-1}	(1,76±0,05) × 10^{-3}	(5,70±0,09) × 10^{-3}	(2,08±0,02) × 10^{-3}	(5,65±0,05) × 10^{-3}
A_λ^{ini}	0,0444 (425 nm)	0,0275 (510 nm)	0,145 (524 nm)	0,0161 (524 nm)
A_λ^{fin}	0,386 (425 nm)	0,815 (510 nm)	0,908 (524 nm)	0,848 (524 nm)
A_Φ^{ini} (400 nm)	0,0300	0,0579	0,184	0,110
A_Φ^{fin} (400 nm)	0,505	0,297	0,351	0,167
q_p, s^{-1}	7,7 × 10^{15}	7,7 × 10^{15}	2,8 × 10^{15}	7,7 × 10^{15}
β	2,5			

A QR-OH képződésének kvantumhasznosítási tényezőjét ugyanezen kinetikai görbékből a kezdeti sebességek módszerével szintén meghatároztuk. Ezen értékek a Q, QCl, a Q-2,5-Cl_2 és a Q-2,6-Cl_2 esetén rendre: 0,09; 0,90; 0,36; 0,38.

Mindhárom klórozott kinonszármazék bomlására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke (Φ_{400}) 1 felett található. Ez azt jelenti, hogy a 17. ábrán (2.4. fejezet) feltüntetett vízaddíciós út (k_{add}) a benz-1,2,4-triolon keresztül megvalósul. A Q-H_2 : Q-OH valamint a Q-2,6-Cl_2-H_2 : Q-2,6-Cl_2-OH közelítőleg 2 : 1 arányban képződik a fotoreakcióban, tehát a QR-H_2 ezen esetekben a benz-1,2,4-trioltól független úton (k_{red}) is képződik.

4.2.3. A Q-OH és a Q-2,6-Cl_2-OH UV-lámpával indukált fotokémiai képződésének vizsgálata spektrofotometriás és pH-sztát módszerrel

Az 1,4-benzokinon-származékok főként az UV-tartományban mutatnak elnyelést (29. ábra, 4.1.fejezet). Nagy teljesítményű UV-lámpa hatására a Q és a Q-2,6-Cl_2 fotokémiai hidroxilációját diódasoros spektrofotométerrel és pH-sztát módszerrel is nyomon követtük. A kísérleti elrendezéseket a 25. és a 26. ábra szemlélteti (3. fejezet). A mintákat mindkét módszer esetén folyamatosan világítottuk meg és egyidejűleg monitoroztuk a hidroxilált termék kialakulását. Az UV-lámpát monokromatikus fényforrásnak tekintettük, emissziós spektrumát a 61. ábra szemlélteti.



61. ábra: A Spectroline UV-lámpa emissziós spektruma

A kinonszármazékok fotoreakciója során képződő hidrokinon és hidroxikinon gyenge sav, ezért a pH-sztát kísérletek során a pH-t úgy választottuk meg, hogy az legalább 2 egységgel a QR-OH pK_s értéke felett és 2 egységgel a QR-H_2 pK_{s1} értéke alatt legyen. Az állandó pH-t a KOH-oldat adagolása biztosította.

A diódasoros spektrofotometriás detektáláson alapuló módszer esetében a fotoreakció végrehajtásához a kinonoldatok pH-értékét körültekintően választottuk ki. A gyakran inertnek nevezett foszfát puffer (pK_{s2} = 7,2)

alkalmazásával konstans pH ugyan fenntartható a fotoreakció során, azonban a szakirodalomban beszámoltak az 1,4-benzokinon foszfátpuffer jelenlétében végrehajtott, lézerrel indukált fotoreakciója során képződő kinon-foszfát adduktum keletkezéséről[102]. A 62. és a 63. ábrán rendre a Q és a Q-2,6-Cl_2 fotoreakciója során végbemenő abszorpciós spektrumváltozás látható puffer alkalmazása nélkül, kénsav oldatban és foszfátpuffer jelenlétében. A Q foszfátpuffer jelenlétében végrehajtott fotoreakcióját kísérő spektrális változások kísérleteinkben nem utaltak kinon-foszfát adduktum képződésére, ezzel szemben a Q-2,6-Cl_2 abszorpciós spektruma szignifikáns eltérést mutatott foszfátpuffer alkalmazásával, tehát a vízzel lejátszódó fotoreakcióik spektrofotometriás nyomon követése más puffert vagy pufferelетlen környezetet igényel.

A Q és a Q-2,6-Cl_2 fotohidroxilációjának kinetikáját pufferelетlen körülmények között tanulmányoztuk. A folyamat 365 nm-re vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értékét a kezdeti sebességek módszerével határoztuk meg. A Q esetén a fotoreakciót a Q-OH és a $Q\text{-}O^-$ abszorpciós spektrumai izobesztikus pontjának megfelelő hullámhosszon (425 nm) követtük (62.a ábra), míg a Q-2,6-Cl_2 fotoreakciója során a változó pH nem eredményezte a Q-2,6-Cl_2-OH spektrumának eltolódását, így a látható tartományban megjelenő abszorpciós maximumához tartozó hullámhosszon (524 nm) monitoroztuk kialakulását (63.a ábra).

A diódasoros spektrofotometriás detektálási módszerrel meghatározott kvantumhasznosítási tényezők értékét pH-sztát módszerrel ellenőriztük, a kinetikai görbéket a 64. és a 65. ábra szemlélteti. A Φ_{365} értékét a (44) egyenlet alapján számoltuk,

$$v_{ini} = \frac{\Phi q_p}{V}\left(1 - 10^{-\beta A_\Phi^{ini}}\right) \qquad (44)$$

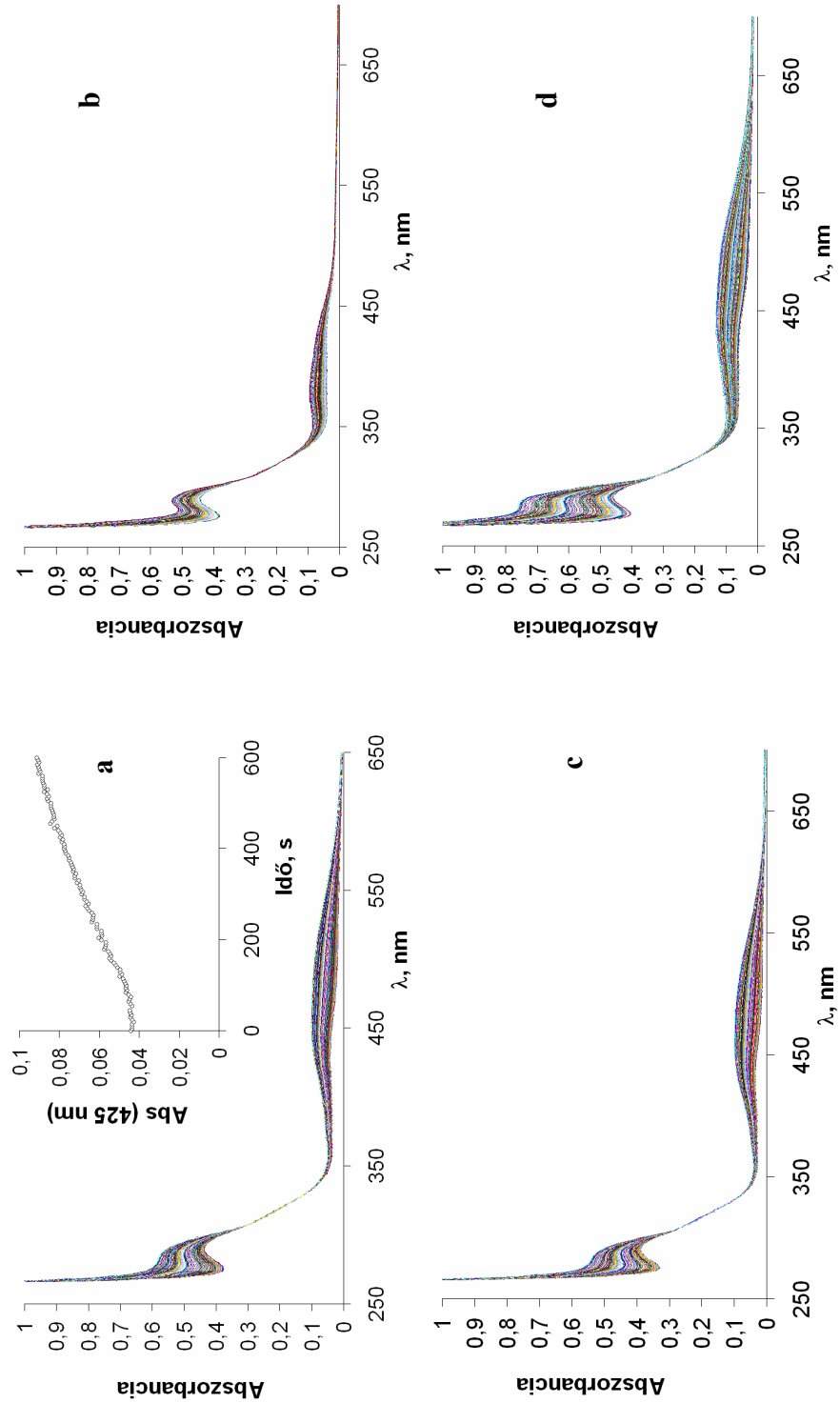
ahol v_{ini} a QR-OH képződésének kezdeti sebessége, Φ a QR-OH képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező a megvilágítási hullámhosszon (365 nm), V a megvilágított oldat térfogata, β a megvilágítási és a detektálási úthossz aránya.

A Q-OH és a Q-2,6-Cl_2-OH fotokémiai képződésének a két módszer alapján kapott paramétereit (v_{ini}, Φ_{365}) a 13. táblázatban tüntettem fel. A pH-sztát módszerrel nyert kinetikai paraméterek nem mutatnak jelentős eltérést a fotometriás kísérletek eredményeitől, ami azt igazolja, hogy a fotoreakció során képződő H^+ kizárólag a QR-OH deprotonálódásából származik, tehát a KOH-oldat fogyása a pH-sztát titrálás során a fotoreakcióban keletkező hidroxi-kinon mennyiségét tükrözi.

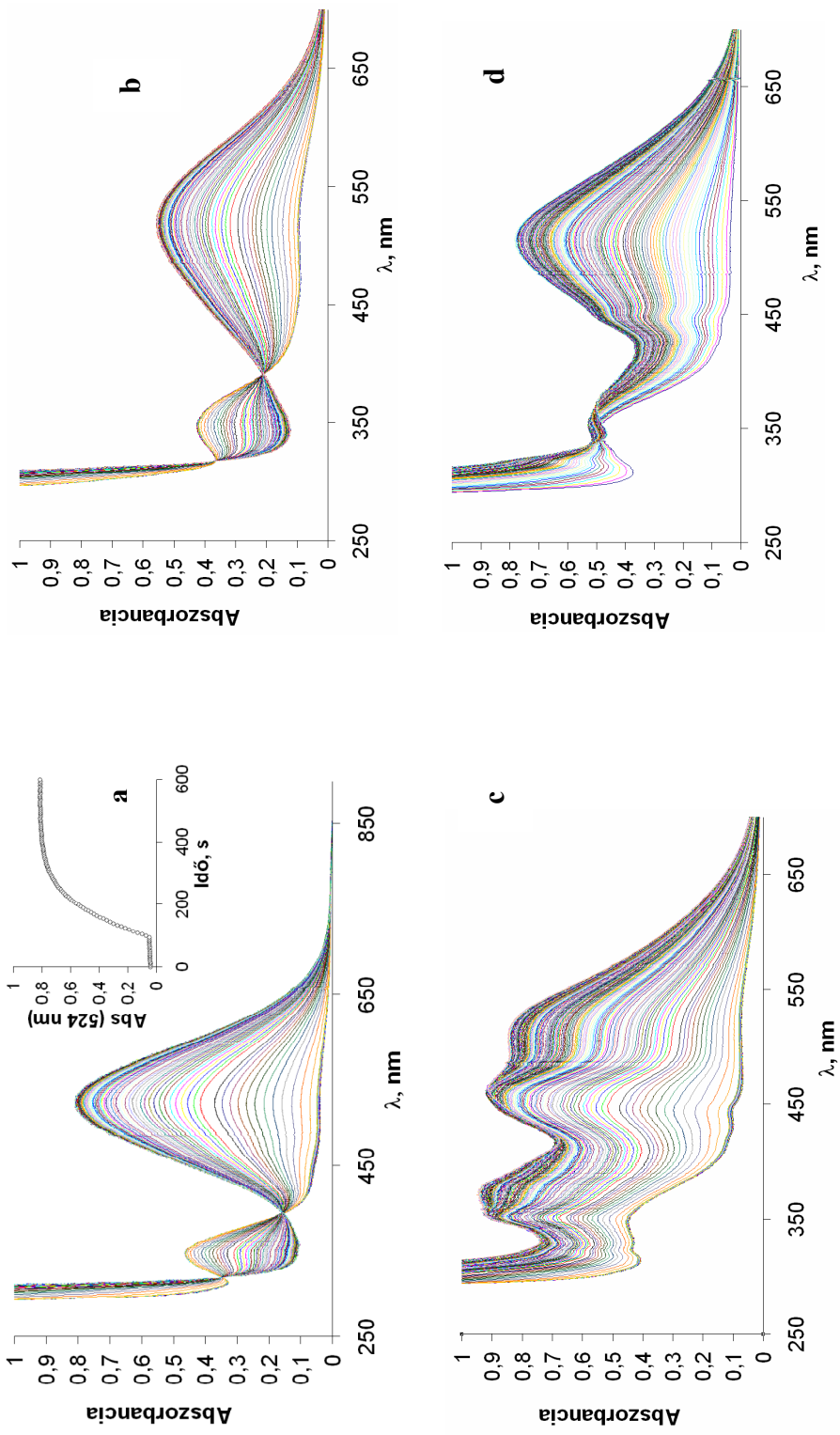
13. táblázat: A QR-OH fotokémiai képződésének kezdeti sebessége, a kvantumhasznosítási tényező értéke, valamint a megvilágítási hullámhosszon mért kezdeti abszorbancia értéke; T = 25,0 °C

Kinonszármazék		Q	Q-2,6-Cl_2
Spektrofotometriás módszer β**=2,5**	Φ_{365}	0,07	0,40
	v_{ini}, mol dm^{-3} s^{-1}	$6,75 \times 10^{-8}$	$2,28 \times 10^{-6}$
	q_p, s^{-1}	$9,54 \times 10^{15}$	$9,54 \times 10^{15}$
pH-sztát módszer $pH \approx pK_{s(QR\text{-}OH)} + 2$ β**=1,77**	Φ_{365}	0,08	0,47
	v_{ini}, mol dm^{-3} s^{-1}	$8,05 \times 10^{-8}$	$3,39 \times 10^{-6}$
	q_p, s^{-1}	$2,7 \times 10^{17}$	$2,7 \times 10^{17}$
A_{Φ}^{ini} **(365 nm)**		0,029	0,39

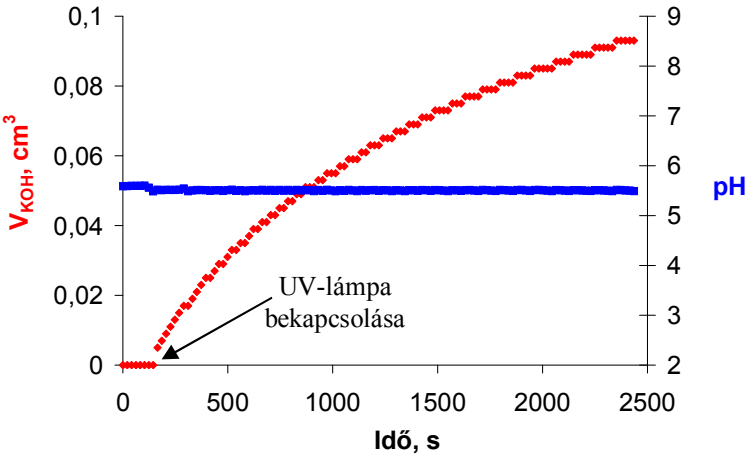
Ha összehasonlítjuk a Q-OH és a Q-2,6-Cl_2-OH képződésére a 13. táblázatban található, két módszer alapján kapott kvantumhasznosítási tényező értékeit (Φ_{365}) a fotoreaktoros kísérletek során (Φ_{400}) kapott értékekkel (rendre: 0,09 és 0,38) minimális eltérést tapasztalunk.



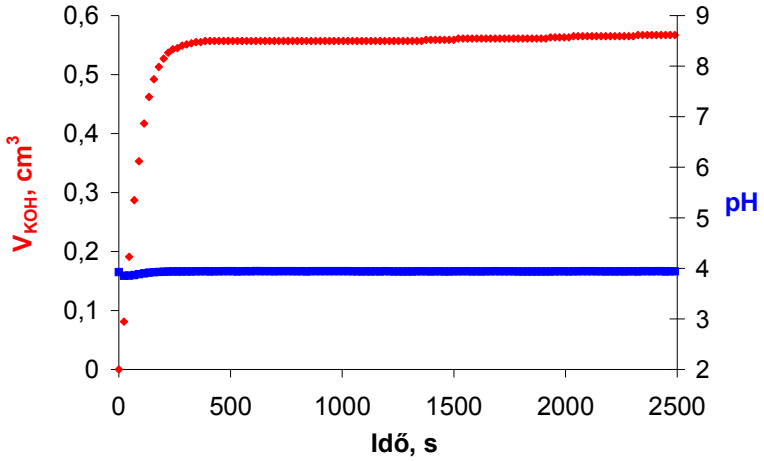
62. ábra: A Q abszorpciós spektrumának változása pufferletlen-oldatban (a), kénsav-oldatban (b) és foszfát puffer (c) (d) jelenlétében UV-lámpával indukált fotoreakció hatására; **a**: $c(Q) = 1{,}01 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} **b**: $c(Q) = 9{,}73 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}; $c(H_2SO_4) = 7{,}7 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}; **c**: $c(Q) = 9{,}37 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}; c(foszfát) $= 3{,}7 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}; **d**: $c(Q) = 1{,}01 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}; c(foszfát) = 0,5 mol dm^{-3}



63. ábra: A Q-2,6-Cl_2 abszorpciós spektrumának változása pufferletlen-oldatban (a), kénsav-oldatban (b) és foszfát puffer (c) (d) jelenlétében UV-lámpával indukált fotoreakció hatására; **a**: c(Q) = 1,00 × 10^{-3} mol dm^{-3} **b**: c(Q) = 9,63 × 10^{-4} mol dm^{-3}; c(H_2SO_4) = 7,7 × 10^{-3} mol dm^{-3}; **c**: c(Q) = 9,27 × 10^{-4} mol dm^{-3}; c(foszfát) = 3,7 × 10^{-2} mol dm^{-3}; **d**: c(Q) = 1,00 × 10^{-3} mol dm^{-3}; c(foszfát) = 0,5 mol dm^{-3}



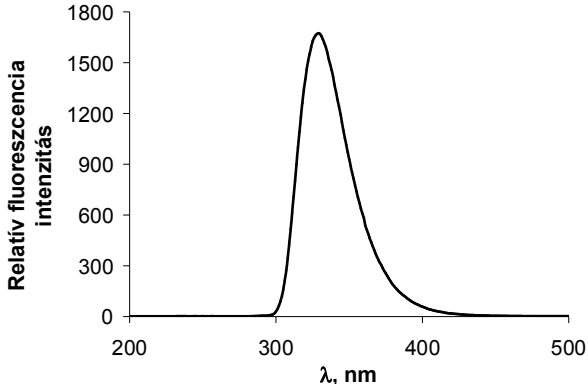
64. ábra: A Q-OH képződésének monitorozása pH-sztát módszerrel;
$c(Q) = 1{,}01 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}; $c(KOH)=0{,}042$ mol dm^{-3};



65. ábra: A Q-2,6-Cl_2-OH képződésének monitorozása pH-sztát módszerrel;
$c(Q\text{-}2,6\text{-}Cl_2) = 1{,}00 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}; $c(KOH)=0{,}042$ mol dm^{-3}

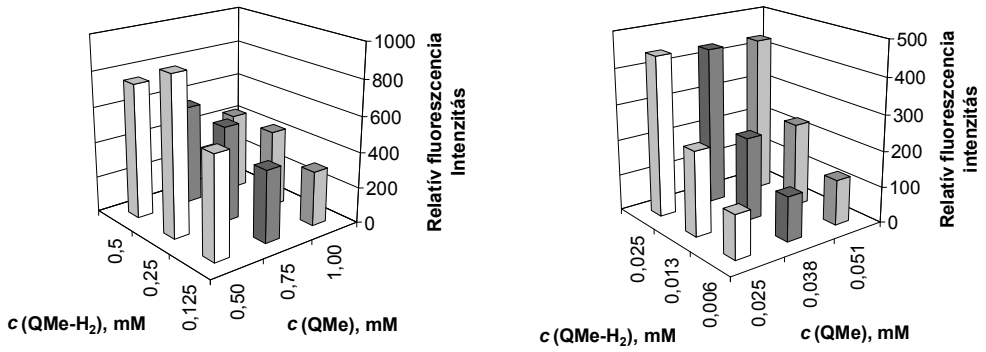
4.2.4. A Q-H_2 és a QMe-H_2 fluoreszcencia emissziós spektrumának jellemzői, valamint a Q-H_2 fotokémiai képződésének kvantumhasznosítási tényezője

Megállapítottuk, hogy az 1,4-benzokinon és a 2-metil-1,4-benzokinon fotoreakciójában keletkező hidrokinon-származék fluoreszcencia emisszióval rendelkezik. A Q-H_2 és a QMe-H_2 gerjesztési maximuma 290 nm-nél, az emissziós maximuma 330 nm-nél található (66. ábra).



66. ábra: A QMe-H_2 fluoreszcens emissziós spektruma; λ_{ex} = 290 nm

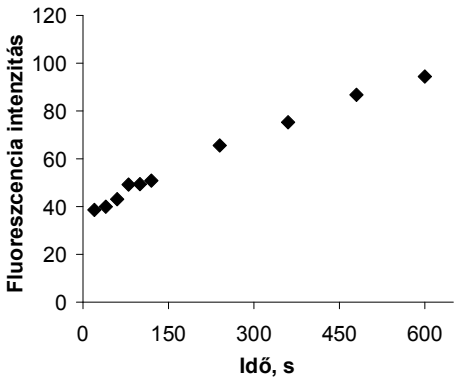
A fluoreszcencia felhasználható a fotoredukció során képződő QR-H_2 szelektív nyomon követésére, azonban a QR elnyelése egybeesik a QR-H_2 emissziós maximumával. A koncentráció-fluoreszcencia intenzitás kalibrálás során figyelembe vettük, hogy a fotoreakciókban egy adott időpillanatban még QR, valamint QR-OH is jelen van a QR-H_2 mellett az oldatban. A QR fluoreszcencia emissziót nem mutat, azonban elnyelése egybeesik a QR-H_2 emissziós maximumával, tehát a fluoreszcens fény jelentős részét elnyelheti. A belső szűrő hatást különböző arányú QMe-H_2 és QMe elegyekkel vizsgáltuk. Eredményeink azt mutatják, hogy a hatás megfelelő hígítással (20×) elhanyagolhatóvá válik (67. ábra).



67. ábra: A *c*(QMe-H_2) és a fluoreszcencia intenzitás közötti összefüggés vizsgálata QMe jelenlétében

Megállapítottuk, hogy 5 × 10^{-5} mol dm^{-3} koncentráció ([QR-H_2]+[QR]) esetén a fluoreszcens emisszió a QR-H_2 koncentrációjával egyenesen arányos és független a QR koncentrációjától. Ilyen kis koncentrációk esetén azonban a fotoreakció csak nagyon hosszú idő alatt megy végbe.

Az UV-lámpával különböző ideig megvilágított mintákban képződött Q-H_2 mennyiségét spektrofluorimetriásan detektáltuk. A megvilágított minta fluoreszcens emissziós spektruma megegyezett a Q-H_2 fluoreszcens emissziós spektrumával. A különböző ideig megvilágított, 1,0 × 10^{-3} mol dm^{-3} kezdeti Q koncentrációjú mintákat a fluorimetriás mérés előtt húszszorosára hígítottuk. A folyamat kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározásához a kezdeti sebességek módszerét használtuk. Az 1,4-hidrokinon fluoreszcencia intenzitását a Q megvilágítási idejének függvényében a 68. ábra szemlélteti. A Q-H_2 képződés kvantumhasznosítási tényező értéke: 0,21.

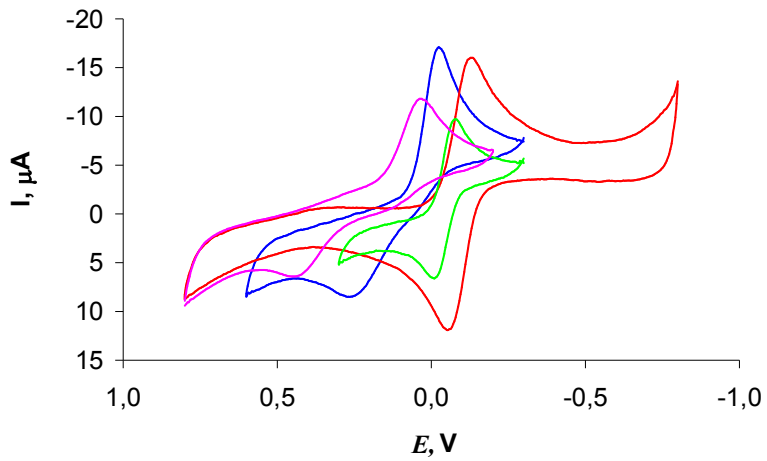


68. ábra: A Q-H_2 fotokémiai képződének kinetikai görbéje

4.3. Az 1,4-benzokinon/hidrokinon rendszerek redoxitulajdonságai

4.3.1. A Q/Q-H_2, QMe/QMe-H_2, Q(MeO)$_2$/Q(MeO)$_2$-H_2, QMe(MeO)$_2$/QMe(MeO)$_2$-H_2, QCl/QCl-H_2, Q-2,6-Cl_2/Q-2,6-Cl_2-H_2 redoxirendszerek formálpotenciáljainak szubsztituensektől való függése

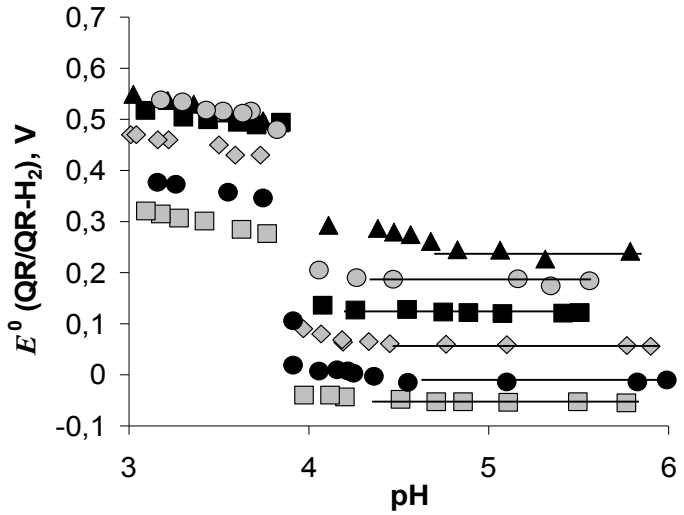
Az 1,4-benzokinon/hidrokinon rendszerek redoxisajátságait ciklikus voltammetriás módszerrel tanulmányoztuk. A Q/Q-H_2 redoxirendszer ciklikus voltammogramjait különböző pH-értékeken a 69. ábra szemlélteti.



69. ábra: A Q/QH_2 redoxirendszer különböző pH-értékeken rögzített ciklikus voltammogramjai; —: pufferelletlen vizes oldatban; —: acetát pufferben, pH = 5,0; —: foszfát pufferben, pH = 7,1; —:borát pufferben, pH = 9,2; c(Q)=0,5-1,0×10^{-3} mol dm^{-3}

Vízben, Pt munkaelektródon, pufferelletlen körülmények között a Nernst-egyenlet alapján várthoz közeli csúcsszeparációjú voltammogramot kaptunk (ΔE_p = 0,07 V), míg foszfát (ΔE_p = 0,3 V) vagy acetát (ΔE_p = 0,4 V) puffer jelenlétében a csúcsszeparáció növekedett. Lúgos pH-n, (pH = 9,2) borát puffer alkalmazásával felvett voltammogram a pufferelletlen körülmények között tapasztalt kis csúcsszeparációt eredményezett.

A QR/QR-H_2 rendszerek formálpotenciál-értékei szubsztituensektől való függésének vizsgálatát puffer nélküli vizes oldataikban végeztük el (70. ábra), mivel pufferelt közegben a vártnál nagyobb csúcsszeparáció jelentkezik, amely csökkenti a formálpotenciál-értékek meghatározásának pontosságát.

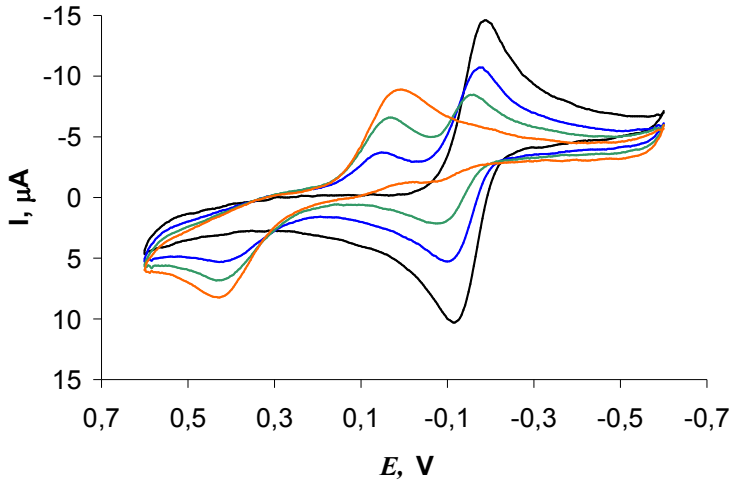


70. ábra: QR/QR-H_2 redoxirendszerek Pourbaix-diagramjai; T = 25 °C
▲: Q-2,6-Cl_2; ●: QCl; ■: Q; ♦: QMe; ●: QMe(MeO)$_2$; ■: Q(MeO)$_2$;
c(QR) = 1,0 × 10^{-3} mol dm^{-3}

A QR/QR-H_2 Pourbaix-diagramjai alapján pufferelletlen körülmények között, pH = 4 felett a szubsztituensek formálpotenciál-értékre gyakorolt hatása megállapítható. Minél elektronküldőbb szubsztituenssel rendelkezik az adott kinonszármazék, annál negatívabb a formálpotenciál értéke (a 4.1.4. fejezet 10. táblázatában egyéb paraméterekkel összehasonlítottuk a pufferelletlen közegben mért formálpotenciál értékeket pH = 5,1 esetén).

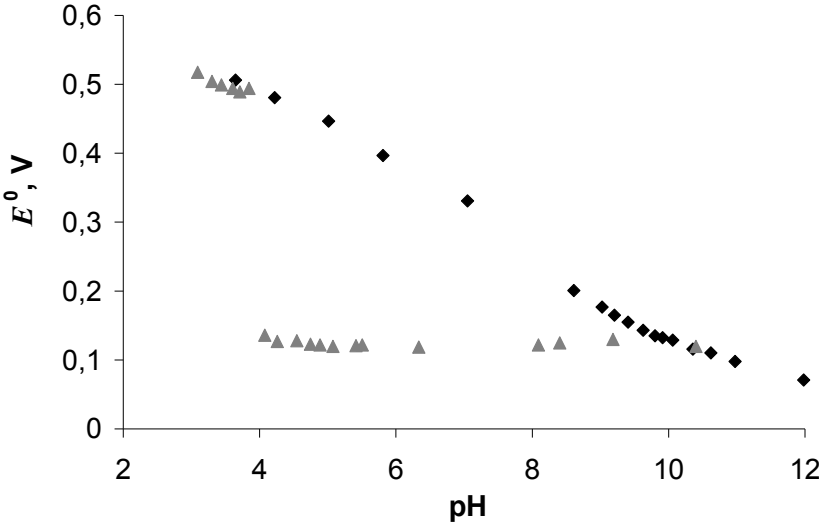
Minden egyes kinonszármazéknál megfigyelhető, hogy pH ~ 4 értéken „szakadás” jelent meg a Pourbaix-diagramon. Ennek oka minden általunk vizsgált kinonszármazék esetében ugyanaz, mint amelyet a szakirodalomban az 1,4-benzokinon/hidrokinon rendszerre állapítottak meg, azaz az elektród

felületén elreagált hidrogénionok nem tudnak pótlódni pufferelетlen körülmények között, ezért a feszültség további csökkentésével a QR a QR-H_2 deprotonált formájává redukálódik. Ez a hatás a ciklikus voltammogramon két katódos és két anódos csúcs formájában jelenik meg pH ~ 4 értéken (71. ábra).



71. ábra: A QMe/QMe-H_2 redoxirendszer ciklikus voltammogramjai különböző pH-értékeken, pufferelетlen körülmények között; —: pH = 3,82; —: pH = 3,97; —: pH = 4,19; —: pH = 5,77; c(QMe) = 1,0 × 10^{-3} mol dm^{-3}

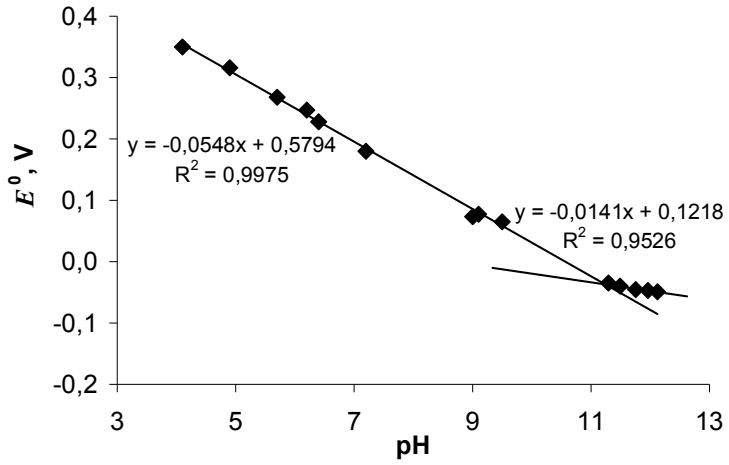
Mindez azt jelenti, hogy pufferelетlen oldatban az elektród környezetében lévő oldatréteg pH-értéke jelentősen megnövekszik. Megfigyeltük azonban, hogy az elektród környezetében kialakuló pH-értéket leolvashatjuk az adott QR/QR-H_2 pufferelетlen és puffer jelenlétében felvett Pourbaix-diagramjának összeillesztése segítségével. A pufferelетlen körülmények között nyert görbe kimetszi a pufferelt közegben felvett Pourbaix-diagramon az elektród környezetében kialakuló pH-t (72. ábra). Az 1,4-benzokinon pufferelt és pufferelетlen körülmények között felvett Pourbaix-diagramján látható, hogy pufferelетlen körülmények között az elektródhoz közeli oldatréteg pH-ja 10-hez közeli érték.



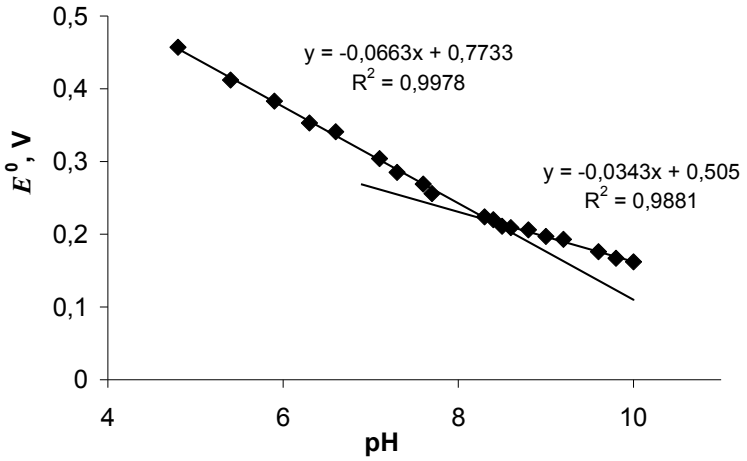
72. ábra: A Q/Q-H_2 redoxirendszer Pourbaix-diagramja pufferelt (♦) és pufferelletlen (▲) körülmények között; T = 25 °C

4.3.2. A Q-H_2, QMe(MeO)$_2$-H_2 és a QCl-H_2 pK_{s1} értékének meghatározása ciklikus voltammetriás módszerrel

Az 1,4-hidrokinonok protonálódási-deprotonálódási folyamatait a 18. ábra szemlélteti (2.6. fejezet). A Q, QMe(MeO)$_2$ és a QCl különböző pH-jú pufferelt vizes oldataiból ciklikus voltammetriás módszerrel meghatároztuk a QR-H_2 származékaik pK_{s1} értékét. A Q-H_2 ciklikus voltammetriás módszerrel meghatározott pK_{s1} értékét közölték a szakirodalomban, melyet a Pourbaix-diagramon megjelenő töréspont alapján határoztak meg[79]. Ezt a kiértékelési módot használva megállapítottuk a referenciaként szolgáló Q-H_2, emellett a QMe(MeO)$_2$-H_2 és a QCl-H_2 pK_{s1} értékét. Pourbaix-diagramjuk a 72.(♦), 73. és a 74. ábrán látható.



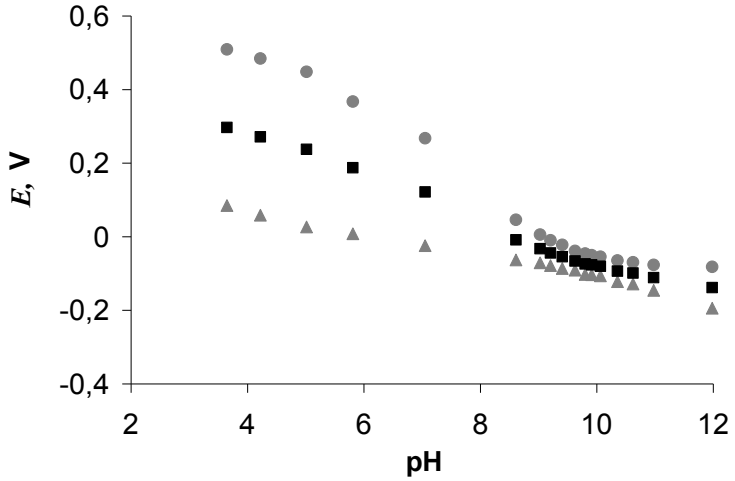
73. ábra: A $QMe(MeO)_2/QMe(MeO)_2\text{-}H_2$ redoxirendszer Pourbaix-diagramja pufferelt körülmények között; $T = 25$ °C



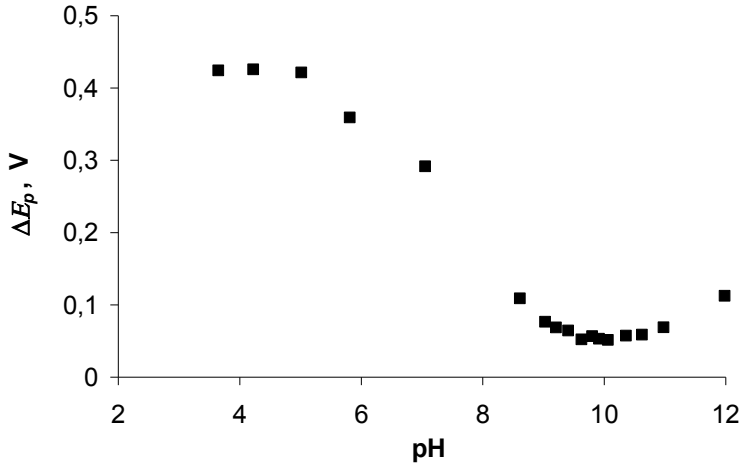
74. ábra: A $QCl/QCl\text{-}H_2$ redoxirendszer Pourbaix-diagramja pufferelt körülmények között; $T = 25$ °C

A kísérleteink azt mutatták, hogy a pufferelt közegben felvett ciklikus voltammogramok nagy csúcsszeparációja miatt ez a kiértékelés magában rejti a nagy csúcsszeparációból fakadó formálpotenciál-értékek meghatározásának pontatlanságát. Megfigyeltük azonban, hogy a csúcsszeparációkat

felhasználhatjuk a pK_{s1} érték megállapítására, ugyanis a csúcsszeparáció – pH függvény minimuma megadja a QR-H_2 pK_{s1} értékét. A Q/Q-H_2 rendszerben pufferelt körülmények között mért csúcspotenciálok és a számolt féllépcső-potenciál értékek összefüggését a pH-val a 75. ábra, a csúcsszeparáció – pH közötti összefüggést pedig a 76. ábra szemlélteti.

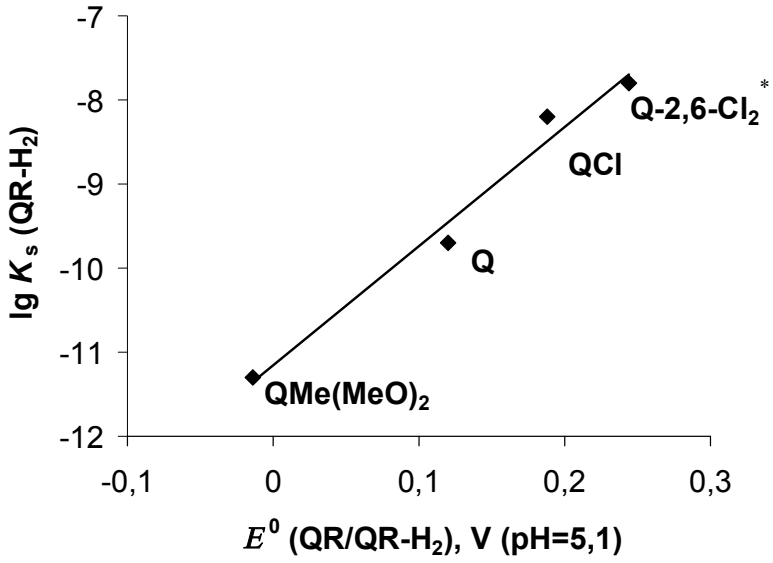


75. ábra: A Q/Q-H_2 redoxirendszerben pufferelt körülmények között mért katódos csúcspotenciál (▲), anódos csúcspotenciál (●) és a számolt féllépcső-potenciál (■) pH-tól való függése; T = 25 °C



76. ábra: A Q/Q-H_2 redoxirendszerben pufferelt körülmények között mért csúcspotenciálok alapján számolt csúcsszeparáció összefüggése a pH-val; T = 25 °C

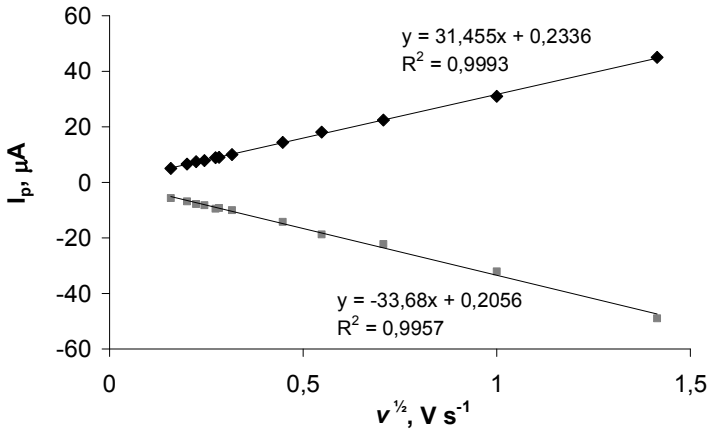
A Q-H_2, QMe(MeO)$_2$-H_2 és a QCl-H_2 pK_s értékére rendre az alábbi értéket állapítottuk meg: 9,7; 11,3; 8,2. A Q-H_2 pK_{s1} értéke az irodalmi értékkel[79] (9,9) jó egyezést mutat. A QR-H_2 pK_{s1} értékei összefüggést mutatnak a QR/QR-H_2 redoxirendszerek egy adott pH-hoz tartozó formálpotenciál-értékeivel, hasonlóan az irodalomban közölt kinon/szemikinon rendszerhez. A lineáris korrelációt a 77. ábra szemlélteti.



77. ábra: Összefüggés a QR-H_2 lgK_s értékei és a QR/QR-H_2 redoxirendszerek formál-potenciáljai között; T = 25 °C ; (* lg K_s értéke irodalmi adat)

4.3.3. A Q-H_2 és a $QMe(MeO)_2$-H_2 diffúziós együtthatójának, valamint a platina elektródra vonatkozó heterogén elektrontranszfer sebességi együtthatójának meghatározása

A QR/QR-H_2 "shuttle" redoximediátorok hatékony működését meghatározza a heterogén elektrontranszfer sebességi együttható, illetve a diffúziós együttható az adott rendszerben. Ciklikus voltammetria segítségével megvizsgáltuk a Q és a $QMe(MeO)_2$ diffúziós együtthatóját a Randles–Sevcik egyenlet felhasználásával ((9), 3.5. fejezet) olyan voltammogramok alapján, amelyeket 50-1000 mV s^{-1} pásztázási sebességgel vettünk fel, azaz ahol a redoxireakció diffúzió kontrollált (az $I_p - v^{½}$ összefüggés lineáris, 78. ábra).



78. ábra: A $QMe(MeO_2)/QMe(MeO)_2$-H_2 redoxirendszer katódos és anódos csúcsáramának összefüggése a pásztázási sebesség négyzetgyökével; T = 25 °C

A ciklikus voltammetriás módszerek kalibrálására is használt $[Fe(CN)_6]^{3-}$ diffúziós együtthatóját (D = 6,6 × 10^{-6} cm^2 s^{-1}) összehasonlítottuk a Q és a $QMe(MeO)_2$–ra meghatározott értékekkel (14. táblázat). Kísérleteink azt mutatják, hogy mindkét QR kisebb diffúziós együtthatóval jellemezhető, azonban nem találtunk nagyságrendi különbséget. A lassú diffúzió nagy

valószínűséggel a QR adszorpciójának, vagy a kinon és a hidrokinon molekulák gyenge kötődése révén kialakuló kinhidronnak köszönhető. Az elektród felszínén végbemenő QR/QR-H_2 redoxireakciónak tulajdonítható elektrontranszfer sebességi együtthatót (k_s) Nicholson és Shain módszere alapján Klinger és Kochi[96] közleményében szereplő egyenletek segítségével állapítottuk meg, amelyek az anyagok és módszerek fejezetben találhatók. A (10) és (11) egyenletek elsősorban az irreverzibilis elektrokémiai reakciók kinetikai jellemzését teszik lehetővé. A QR/QR-H_2 redoxirendszerek pufferelletlen közegben (amely az elektród közelében lúgos pH-t jelent), és pufferelt lúgos közegben reverzibilisek, azonban a pásztázási sebesség növelésével irreverzibilissé tehetők (79-81. ábra). A pásztázási sebesség növelésével a mért k_s értéke növekszik, majd egy bizonyos csúcsszeparáció elérésekor ($\Delta E_p \approx 0{,}3$ V) konstanssá válik[96].

Az általunk használt elektrokémiai mérőeszköz maximálisan 90 V s^{-1} pásztázási sebesség alkalmazását teszi lehetővé, amely ~0,16 V-os csúcsszeparációt eredményezett a vizsgált QR esetén, így a mért k_s értéke a ténylegestől kisebb, azonban ismert redoxirendszerrel összehasonlítva képet kaphatunk a vizsgált rendszer elektrokinetikai jellemzőiről. A Q és a $QMe(MeO)_2$, valamint a referenciaként használt $[Fe(CN)_6]^{3-}$ standard heterogén elektrontranszfer sebességi együtthatóját ~0,16 V-os ΔE_p esetén a 14. táblázat tartalmazza. A $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ rendszerre meghatározott paraméterek (D, k_s) az irodalmi értékekkel jó egyezést mutatnak[96].

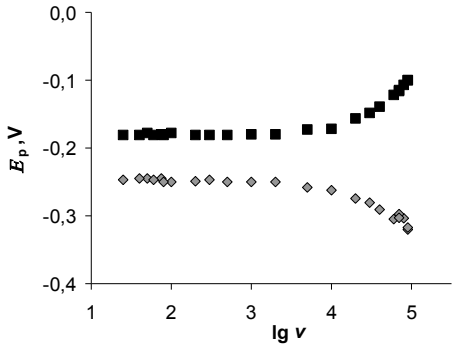
Erősen savas, vagy pufferelt semleges közegben a csúcsszeparáció akár a 0,5 V-ot is elérheti, emellett az anódos csúcs jelentősen ellaposodik, tehát a redoxireakció kváziirreverzibilissé válik (69. ábra).

A QR/QR-H_2 kisebb diffúziós együtthatóval rendelkezik, mint a $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, a heterogén elektrontranszfer sebességi együttható a kinonok esetében jóval nagyobb, mint a $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ redoxi

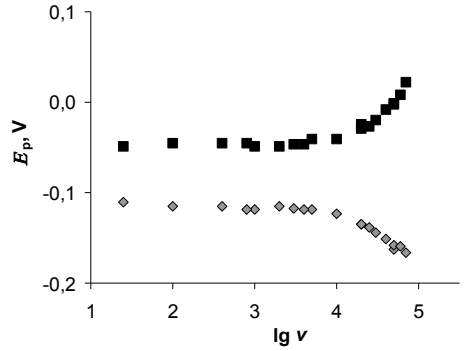
rendszeré lúgos és pufferelletlen semleges közegben. Ennek alapján, a fotorezisztens QR alkalmas lehet redoximediátor szerep betöltésére.

14. táblázat: A Q/Q-H_2, QMe(MeO_2)/QMe$(MeO)_2$-H_2 és a $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoxirendszerre meghatározott diffúziós együttható és heterogén elektrontranszfer sebességi együttható; T = 25 °C

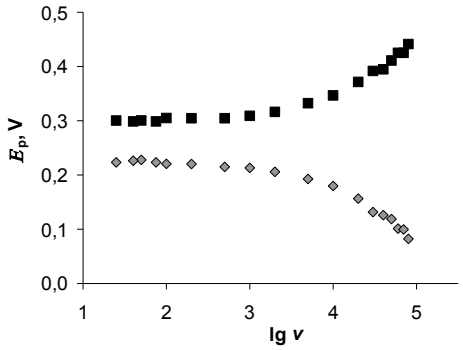
Kinonszármazék	$\boldsymbol{D}$, $cm^2\ s^{-1}$	$\boldsymbol{k}_s$, $cm\ s^{-1}$
Q/Q-H_2	$1{,}63 \times 10^{-6}$	0,031
QMe$(MeO)_2$/ QMe$(MeO)_2$-H_2	$2{,}02 \times 10^{-6}$	0,035
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	$6{,}6 \times 10^{-6}$	0,012



79. ábra A QMe$(MeO)_2$/QMe$(MeO)_2$-H_2 rendszer csúcspotenciáljának (E_p) összefüggése a pásztázási sebességgel (v, $mV\ s^{-1}$); T = 25 °C



80. ábra A Q/Q-H_2 rendszer csúcspotenciáljának (E_p) összefüggése a pásztázási sebességgel (v, $mV\ s^{-1}$); T = 25 °C



81. ábra A $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ rendszer csúcspotenciáljának (E_p) összefüggése a pásztázási sebességgel (v, $mV\ s^{-1}$); T = 25 °C

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Az 1,4-benzokinonok potenciálisan redoximediátorként vagy fotokatalizátorként alkalmazhatók biomimetikus fotoelektrokémiai cellákban (82. ábra), illetve fotoelektrolitikus rendszerekben (83. ábra). A kívánt célnak megfelelő 1,4-benzokinon-származék redoxi-, valamint fotokémiai tulajdonságai alapján választható ki. Az 1,4-benzokinonok mesterséges fotoszintetikus rendszerekben való alkalmazhatóságáról összehasonlító tanulmányt legjobb tudásunk szerint eddig nem végeztek.

Kísérleteink során a vízben oldott 1,4-benzokinonok fotokémiai tulajdonságait spektrofotometriás, spektrofluorimetriás és pH-sztát módszerrel vizsgáltuk. A fotoreakciót az UV- vagy UV-közeli hullámhossztartományban emittáló fényforrásokkal indukáltuk.

A QR/QR-H_2 redoxirendszer elektrokémiai sajátságait ciklikus voltammetriás módszerrel tanulmányoztuk.

A mesterséges fotoszintetikus rendszerekben keletkező reaktív oxigénformák hatását a QR hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakciójával modelleztük.

A IUPAC által javasolt ferrioxalát aktinometria módszerét továbbfejlesztettük, így a reakcióban keletkező Fe(II) koncentrációjának indirekt mérése helyett közvetlenül a Fe(III) bomlásával járó abszorbancia változást vizsgáltuk spektrofotométer segítségével. Az egyszerűsített aktinometriás módszer a klasszikus módszerhez (9%) képest kisebb relatív hibával (6%) működik, emellett lehetővé teszi a fényforrás stabilitásának ellenőrzését.

A fotoreakciók tanulmányozásához kontrollált geometriai elrendezés mellett fotokémiai reaktort építettünk. A fotoreaktor egy 12,5×12,5×45 mm-es küvettával kompatibilis mintatartó egységet tartalmaz, amelyet felülről cserélhető LED fényforrás világít meg. A fotoreaktor két szemközti oldalán

található furatokhoz csatlakoztathatjuk az abszorpciós spektrumváltozás nyomon követésére használt száloptikás spektrofotométer kollimátor lencséit. A kollimátor lencsék a száloptikás spektrofotométer optikai kábelei segítségével vezetett fényt irányítják. A száloptikás spektrofotométer megvilágító egységéből érkező fotonfluxus elhanyagolható mértékben indukálja a vizsgált reakciót a LED-hez képest. A fotokémiai reakciók vizsgálatához az oldat kevertetése a reakció teljes ideje alatt nélkülözhetetlen. A fotoreaktor sárgarézből készült, amely nem befolyásolja a mágneses keverő működését, emellett jó hővezető képességgel rendelkezik, ami a minták termosztálása szempontjából előnyös. A LED szoftveresen vezérelhető, így különféle megvilágítási profilokat alkalmazhatunk a LED fényintenzitásának szabályozása mellett.

Meghatároztuk a kinetikai görbék nemlineáris illesztése alapján a Q, QCl, Q-2,5-Cl_2 és a Q-2,6-Cl_2 LED_{400} hatására bekövetkező bomlásának kvantumhasznosítási tényezőjét, melyek rendre 0,34; 1,11; 1,34; 1,10.

Szelektíven nyomon követtük a Q-OH és a Q-2,6-Cl_2-OH fotoindukált képződését spektrális és sav-bázis tulajdonságaik felhasználásával. A pH-sztát módszerrel nyert kinetikai paraméterek nem mutattak jelentős eltérést a fotometriás kísérletek eredményeitől (a spektrofotometria alapján rendre 0,07; 0,40; a pH-sztát mérésekből rendre 0,08; 0,47), ami azt igazolja, hogy a fotoreakció során képződő H^+ kizárólag a QR-OH deprotonálódásából származik, tehát a KOH-oldat fogyása a pH-sztát titrálás során a fotoreakcióban keletkező hidroxi-kinon mennyiségét tükrözi.

Megállapítottuk a Q-H_2 és a QMe-H_2 fluoreszcens emissziós spektrumának jellemzőit. A Q-H_2 és a QMe-H_2 gerjesztési maximuma 290 nm-nél, az emissziós maximuma 330 nm-nél található. A különböző ideig megvilágított mintákat húszszorosára hígítottuk a fluorimetriás mérés előtt. Meghatároztuk a Q-H_2 képződés kvantumhasznosítási tényező értékét: 0,21.

Megfigyeléseink azt mutatták, hogy a Q-H_2 : Q-OH valamint a Q-2,6-Cl_2-H_2 : Q-2,6-Cl_2-OH közelítőleg 2 : 1 arányban képződik a fotoreakcióban, tehát a QR-H_2 ezen esetekben a benz-1,2,4-trioltól független úton is képződik. A vizsgálataink arra is rámutattak, hogy a fotoszenzitív QR közvetlen fotoreakciója QR-OH képződéséhez vezet, és a QR-H_2, valamint a QR-OH képződés kvantumhasznosítási tényezője nagymértékben változik különböző -R szubsztituensek esetén.

Eredményeink alapján az általunk vizsgált fotoszenzitív 1,4-benzokinonok (Q, QMe, QCl, Q-2,5-Cl_2, Q-2,6-Cl_2) nem alkalmasak a napenergia közvetlen hasznosítására. A Q$(MeO)_2$ és a QMe$(MeO)_2$ fotoszenzitivitása elhanyagolható, azonban ez azt jelenti, hogy a közvetlen fotoredukciójuk sem hatékony.

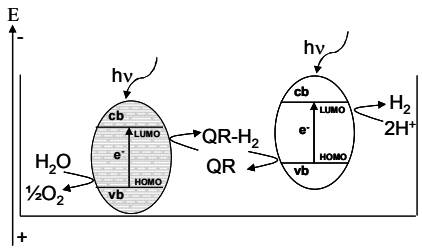
Elsőként állapítottuk meg a Q, QMe és a QCl hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakciójának kinetikai sajátságait és a reakció sebesség-meghatározó lépésének aktiválási paramétereit. Eredményeink azt mutatták, hogy a reakció sebességi együtthatója szubsztituensfüggést mutat: minél elektronszívóbb szubsztituenst tartalmaz az adott kinonszármazék, annál nagyobb a folyamat k_1 sebességi együtthatója, és kisebb a sebességmeghatározó lépés aktiválási energiája.

Meghatároztuk a Q-H_2, QMe$(MeO)_2$-H_2 és a QCl-H_2 pK_{s1} értékét pufferelt vizes közegben mért formálpotenciál – pH függvényük alapján. Megállapítottuk, hogy a csúcspotenciál különbség – pH függvény minimuma a vizsgált QR-H_2 pK_{s1} értékének felel meg. A pK_{s1} értékek (rendre 9,7; 11,3; 8,2) összefüggést mutatnak a QR/QR-H_2 redoxirendszerek egy adott pH-hoz tartozó formálpotenciál-értékeivel, hasonlóan az irodalomban közölt kinon/-szemikinon rendszerhez. A fenti paraméterek a különböző 1,4-benzokinon-származékok esetén lineáris korrelációt mutatnak egymással. Ez azt jelenti, hogy egy közös szerkezeti tényező határozza meg a vizsgált paramétereket,

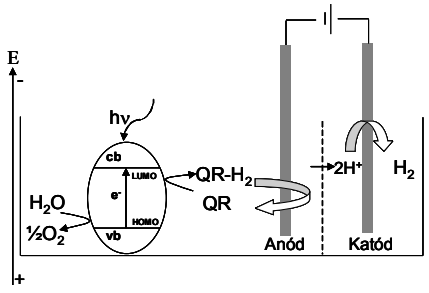
amelyeket a szubsztituensek elektronegativitásuk függvényében módosítanak.

Elektrokinetikai méréseket végeztünk a Q és a fényrezisztens $QMe(MeO)_2$ esetén platina elektródon. Megállapítottuk, hogy a QR/QR-H_2 redoxirendszerek elemei kisebb diffúziós együtthatóval rendelkeznek, mint a $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$. A heterogén elektrontranszfer sebességi együttható a kinonok esetében jóval nagyobb, mint a $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ redoxi rendszeré lúgos és pufferelletlen semleges közegben. Savas közegben és pufferelt semleges közegben a QR/QR-H_2 rendszer reverzibilitása csökken, tehát a QR-H_2 visszaoxidációja lelassulhat.

A fotorezisztens QR származékok alkalmasak lehetnek redoximediátor szerep betöltésére, azonban igazán hatékonyan lúgos közegben használhatók.



82. ábra:
A Z-séma elvén alapuló, kinonmediátort tartalmazó mesterséges fotoszintetikus rendszer



83. ábra:
A víz fény segített elektrolízisének kinonmediátort tartalmazó rendszere

6. SUMMARY

1,4-Benzoquinone derivatives are potentially applicable as redox mediators in biomimetic photoelectrochemical cells (Figure 82) or photoelectrolytic cells (Figure 83). Screening for the 1,4-benzoquinone derivative that fits the needs of an artificial photosynthetic system requires the analysis of photochemical and redox properties of the compound. There are no comparative studies on 1,4-benzoquinones in the literature regarding to their possible use in such systems.

In our study, the photochemistry of aqueous 1,4-benzoquinone solutions were analyzed by spectrophotometry, spectrofluorimetry and pH-stat titration. The photoreactions were induced by light sources emitting at wavelengths in the near-UV and UV range.

We also studied the electrochemical behavior of these compounds using cyclic voltammetry.

To model the effect of reactive oxygen species potentially formed in artificial photosynthetic systems, we studied the kinetics and mechanisms of the reaction between quinones and H_2O_2.

For measuring the photon flux of the light sources ferrioxalate actinometric method recommended by the IUPAC guidelines was simplified. We omitted the addition of coordination ligand after completing the actinometric reaction and instead of that, we measured directly the spectral changes that follow the photoreduction of Fe(III) to Fe(II) in the UV range by spectrophotometry. We have found that the relative error of the new method is significantly lower (6%) than that of classical actinometry (9%).

In order to study photoreactions in a controlled geometry setup, we designed and built a photochemical reactor. The reactor consists of a holder compatible with a 12.5×12.5×45 mm quartz cuvette that can be irradiated

from the top using a LED light source. The boreholes on the opposite sides of the housing support the collimating lenses and the fiber optics of the spectrophotometer used to follow the reaction process. The fiber optics connects the detector and the light source of the photometer to the reactor. As the photon flux of the spectrophotometer is insufficient to drive the photoreaction, it does not interfere with the LED induced reaction. Thorough stirring of the sample must be assured during the whole photochemical process. The cell holder is made out of brass thus enabling magnetic stirring. The LED light sources are controlled by a personal computer, thus different intensities and irradiation time profiles can be set.

By nonlinear fitting of kinetic traces we determined the quantum yield for the photodecomposition of Q, QCl, Q-2,5-Cl_2 and Q-2,6-Cl_2 induced by a LED_{400} : 0.34; 1.11; 1.34; 1.10 respectively.

We monitored the formation of Q-OH and Q-2,6-Cl_2-OH selectively based on their spectral and acid-base characteristics. The results of pH-stat titration measurements of photoreactions did not show a significant difference from those obtained by spectrophotometry (from spectrophotometry are 0.07; 0.40 respectively, from pH-stat titration are 0.08; 0.47, respectively). These results show that H^+ formation is attributable solely to deprotonation of QR-OH, thus the amount of base consumed during the pH-stat measurement reflects the concentration of QR-OH.

We measured the fluorescence spectral characteristics of Q-H_2 and QMe-H_2. Both Q-H_2 and QMe-H_2 show an excitation maximum at 290 nm and a fluorescence emission peak at 330 nm in aqueous solution. The fluorescence emission was used to follow QR-H_2 formation during the photoreaction of QR. Irradiating samples of 1×10^{-3} mol dm^{-3} Q, then diluting them 20× before fluorimetry, we assessed the quantum yield of Q-H_2 formation: 0.21.

Our results show that the product ratios Q-H_2 : Q-OH and Q-2,5-Cl_2-H_2 : Q-2,5-Cl_2-OH in the aqueous photoreactions are close to 2:1 meaning that QR-H_2 is produced not only through the pathway involving benzenetriol. Our experiments also pointed out that all photosensitive QRs give rise to QR-OH. Thus, photosystems using solely photosensitive quinones (Q, QMe, QCl, Q-2,5-Cl_2, Q-2,6-Cl_2) as photosensitizers would not be sustainable. The photoresistant benzoquinones show minor or no photoreactions, their direct photoreduction is inefficient.

We were the first to explore the kinetic properties of Q, QMe and QCl oxidation with H_2O_2 and the activation parameters of its rate limiting step. Our results show that the rate constant k_1 increases by increasing the electronegativity of substituents, while the activation energy of the rate limiting step is decreasing.

We determined the pK_{a1} values of Q-H_2, QMe(MeO)$_2$-H_2 and QCl-H_2 by measuring the pH dependence of their formal potential values in buffered solutions (9.7; 11.3; 8.2, respectively). We found that the minimum of the peak separations is in agreement with pK_{a1} values. The pK_{a1} values are also in linear correlation with the formal potentials of QR/QR-H_2 redox systems. These values correlate to each other upon different substituents, which suggests, that these values are determined by common structural background and can be shifted as a function of the substituents. Similar correlation was seen in the literature for the semiquinone/quinone systems.

We conducted electrokinetic measurements on platinum electrode in the case of Q and the photoresistant QMe(MeO)$_2$. We found that members of QR/QR-H_2 redox couples show lower diffusion constants in comparison with $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$ redox systems. The heterogenous electron transfer rate constants of QRs were substantially higher than of $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$. However, the QR/QR-H_2 redox systems can lose reversibility in

highly acidic and unbuffered neutral aqueous media, therefore QR-H_2 oxidation can become slower. We can conclude that photoresistant QRs can be good choices for shuttle redox mediators but alkaline conditions are needed for efficient use.

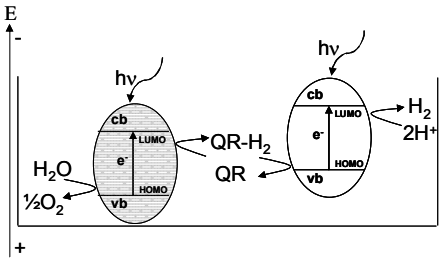


Figure 82: Artificial photosynthetic system containing quinone mediator based on the Z-scheme

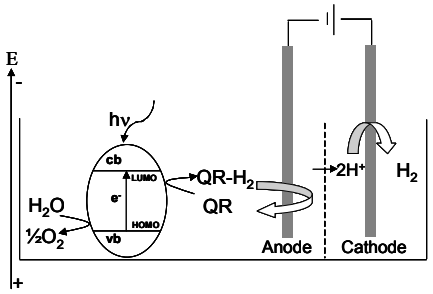


Figure 83: Light assisted electrolytic cell for water splitting containing quinone as mediator

7. IRODALMI HIVATKOZÁSOK

[1] Y. Tian, C. Y. Zhao, „ A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications" *Applied Energy*, **104**, 538-553. (2013)
[2] J. S. Machale, S. S. Haramkar, V. C. Renge, „Review on solar fuels", *Scientific Reviews & Chemical Communications*, **3(2)**, 2013, 100-109. (2013)
[3] H. Fromm, M. Hargrove, „Essentials of Biochemistry", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 317-329, (2012)
[4] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelecrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature*, **277**, 637-638. (1979)
[5] J. H. Kim, D. H. Nam, C. B. Park, „Nanobiocatalytic assemblies for artificial photosynthesis", *Current Opinion in Biotechnology*, **28**, 1-9. (2014)
[6] D. G. Nocera, „The artificial leaf", Accounts of Chemical Research, **45(5)**, 767-776. (2012)
[7] A. Fujishima, K. Honda, „Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, **238**, 37-38. (1972)
[8] K. Arifin, E. H. Majlan, W. R. W. Daud, M. B. Kassim, „Bimetallic complexes in artificial photosynthesis for hydrogen production: A review" *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 3066-3087.(2012)
[9] R. Abe, K. Sayama, H. Sugihara, „Development of new photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 using two different semiconductor photocatalysts and shuttle redox mediator IO_3^-/I^- ", *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 16052. (2005)
[10] H. J. Van Gorkom, „Electron transfer in photosystem II", *Photosynthesis Research*, **6**, 97-112. (1985)
[11] S. Tsujimura, A. Wadano, K. Kano, T. Ikeda, „Photosynthetic bioelectrochemical cell utilizing cyanobacteria and water-generating oxidase", *Enzyme and Microbial Technology*, **29**, 225-231. (2001)
[12] M. Torimura, A. Miki, A. Wadano, K. Kano, T. Ikeda, „Electrochemical investigation of cyanobacteria *Synechococcus sp.PCC7942*-catalyzed photoreduction of exogenous quinones and photoelectrochemical oxidation of water", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **496**, 21–28, (2001)
[13] P. S. Guin, S. Das, P. C. Mandal, „Electrochemical reduction of quinones in different media: a review", *International Journal of Electrochemistry*, **2011**, 1-22 (2011)
[14] 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" *Journal of Photochemisry and Photobiology A*, **163**, 249-. (2004)
[15] U.S. Energy Information Administration, „International Energy Outlook 2013", Office of Energy Analysis, U.S. Department of Energy, Washington, DC, **2**, 9-21. (2013)
[16] R. A. Berner, „The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition", Nature, **426**, 323-326, (2003)
[17] G. D. Johnson, S. E. Stephens: „*Wind power and biofuels: a green dilemma for wildlife conservation*" (ed.: D. E. Naugle), (Energy Development and Wildlife Conservation in Western North America), **8**, 131-155, (2011)
[18] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle, „Lessons from nature about solar light harvesting", *Nature Chemistry*, **3**, 763-774. (2011)
[19] Z. Abdin, M. A. Alim, R. Saidur, M. R. Islam, W. Rashmi, S. Mekhilef, A.Wadi, „Solar energy harvesting with application of nanotechnology", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **26**, 837-852. (2013)
[20] G. Arnold, J. Wolf, „Liquid hydrogen for automotive application next generation fuel for FC and ICE vehicles", *Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan*, **40**, 221-230. (2005)

[21] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, „The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **29**, 573-588. (2014)
[22] A. Kudo, Y. Miseki, „Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting", *Chemical Society Reviews*, **38**, 253-278. (2009)
[23] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Svrcek, C. del Canizo, I. Tobias, „Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency–An overview of available materials", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91,** 238–249. (2007)
[24] S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Domen, „Hydrogen production by photocatalytic water splitting", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **56**, 280-287. (2013)
[25] S. S. K. Ma, K. Maeda, M. Tabata, A. Kudo, K. Domen, „A redox-mediator-free solar-driven Z-scheme water-splitting system consisting of modified Ta_3N_5 as an oxygen-evolution photocatalyst", *Chemistry – A European Journal*, **19**, 7480-7486. (2013)
[26] H. Kato, Y. Sasaki, A. Iwase, A. Kudo, „Role of iron ion electron mediator on photocatalytic overall water splitting under visible light irradiation using Z-scheme systems", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **80**, 2457-2467. (2007)
[27] K. Fujihara, T. Ohno, M. Matsumura, „Splitting of water by electrochemical combination of two photocatalytic reactions on TiO_2 particles", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **94**, 3705-3709. (1998)
[28] R.A. Bullen, T. C. Arnot, J. B. Lakeman, F. C. Walsh, „Biofuel cells and their development", *Biosensors and Bioelectronics*, **21**, 2015-2045. (2006)
[29] F. Müh, C. Glöckner, J. Hellmich, A. Zouni, „Light-induced quinone reduction in photosystem II", Biochimica et Biophysica Acta, **1817**, 44–65. (2012)
[30] M. Y. Okamura, M. L. Paddock, M. S. Graige, G. Feher, „Proton and electron transfer in bacterial reaction centers", *Biochimica et Biophysica Acta*, **1458**, 148-163 (2000)
[31] JD. Rochaix, „Reprint of: Regulation of photosynthetic electron transport", *Biochimica et Biophysica Acta*, **1807**, 878-886. (2011)
[32] M. Kawamukai, Biosynthesis, „Bioproduction and Novel Roles of Ubiquinone", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **94(6)**, 511-517. (2002)
[33] H. Nohl, „Quinones in biology: functions in electron transfer and oxygen activation", *Advances in Free Radical Biology and Medicine*, **2**, 211-279. (1986)
[34] C. van Oostende, J. R. Widhalm, G. J. C. Basset, „Detection and quantification of vitamin K_1 quinol in leaf tissues", *Phytochemistry*, **69**, 2457-2462. (2008)
[35] D. W. Grogan, „Physiology of procariotic cells", *Cell Physiology Source Book* (Third Edition), **62**, 1063-1075 (2001)
[36] H.-W. Heldt, B. Piechulla, „Mitochondria are the power station of the cell", *Plant Biochemistry* (Fourth Edition), **5**, 133-161. (2011)
[37] G. Lenaz, R. Fato, G. Formiggini, M. L. Genova, „The role of coenzime Q in mitochondrial electrone transport", *Mitochondrion*, **7S**, S8-S33. (2007)
[38] J. D. Fischer, G. L. Holliday, S. A. Rahman, J. M. Thornton, „The structures and physicochemical properties of organic cofactors in biocatalysis", *Journal of Molecular Biology*, **403**, 803-824. (2010)
[39] G. Hauska, M. Büttner, D. Walz *„Bioelectrochemistry: Principles and Practice"*, (ed.: P. Gräber, G. Milazzo), (*Bioenergetics)* **4**, 389-417.(1997)
[40] C. Vermeer, K. SG. Jie, M. H. J. Knapen, „Role of vitamin K in bone metabolism" *Annual Reviews Nutrition*, **15**, 1–21. (1995)
[41] P. V. Hauschka, J. B. Lian, D. E. C. Cole, C. M. Gundberg, „Osteocalcin and matrix Gla protein: vitamin K dependent proteins in bone" *Physiological Reviews*, **69**, 990–1047. (1989)

[42] S. Butenas, K. G. Mann, „Blood Coagulation", *Biochemistry (Moscow)*, **67(1)**, 3-12. (2002)
[43] V. I. Porhun, A. I. Rakhimov, „Mechanism of the photochemical reactions of substituted benzoquinones", *Russian Journal of General Chemistry*, **5**, 890-912. (2011)
[44] R. Pou-Amérigo, M. Merchán, E. Ortí, „Theoretical study of the electronic spectrum of p-benzoquinone", *Journal of Chemical Physics*, **110(19)**, 9536-9546. (1999)
[45] H. Görner, „Photoprocess of p-benzoquinones in aqueous solution", *The Journal of Physical Chemistry A*, **107(51)**, 11587-11595.(2003)
[46] K. C. Kurien, P. A. Robins, „Photolysis of aqueous solutions of p-benzoquinone: a spectrophotometric investigation", *Journal of the Chemical Society B:Physical Organic*, 855-859. (1970)
[47] T. Wilke, M. Schneider, K. Kleinermanns, „1,4-Hydroquinone is a hydrogen reservoir for fuel cells and recyclable via photocatalytic water splitting, *Open Journal of Physical Chemistry*, **3**, 97-102. (2013)
[48] E. Sanjust, A. C. Rinaldi, A. Rescigno, M. C. Porcu, G. Alberti, A. Rinaldi, A. Finazzi-Agró, „A hydroxyquinone with amine oxidase activity: preparation and properties", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **208(2)**, 825-834. (1995)
[49] W. N. Hartley, A. G. G. Leonard, „VI.—The absorption spectra of para-benzoquinone, quinol, and quinhydrone in the state of vapour and in solution" *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **95**, 34-52. (1909)
[50] W. N. Hartley, O. H. Little, „CXV.—The course of chemical change in quinol under the influence of radiant energy", *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **99**, 1079-1091. (1911)
[51] P. A. Leighton, G. S. Forbes, „The photochemical decomposition of benzoquinone in water and in alcohol", *Journal of the American Chemical Society*, **51(12)**, 3549-3559. (1929)
[52] F. Poupé, *Collection Czechoslovak Chemical Communication*, **12**, 255. (1947)
[53] H.-I. Joschek, S. I. Miller, „Photooxidation of phenol, cresols, and dihydroxybenzenes", *Journal of the American Chemical Society*, **88**, 3273-3281. (1966)
[54] K. Kano, T. Matsuo, „Photochemical reaction of the p-benzoquinone in micellar system" *Chemistry Letters*, 1127-1132. (1973)
[55] M. Shirai, T. Awatsuji, M. Tanaka, „Photolysis of p-benzoquinone in aqueous solution. Possibility of polar mechanism in the primary process" *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **48**, 1329-1330. (1975)
[56] N. K. Bridge, G. Porter, „Primary photoprocesses in quinones and dyes. I. Spectroscopic detection of intermediates", *Proceedings of the Royal Society A*, **244**, 259-275. (1958)
[57] 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" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **76**, 2432-2436. (1980)
[58] S. M. Beck, L. E. Brus, „Photooxidation of water by p –benzoquinone", *Journal of the American Chemical Society*, **104(4)**, 1103-1104. (1982)
[59] 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", *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 2889-2894. (2002)
[60] 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" *The Journal of Physical Chemistry*, **90**, 6266-6270. (1986)

[61] A. I. Ononye, J. R. Bolton, „Mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solutions. 2. Optical flash photolysis studies", *The Journal of Physical Chemistry*, **90**, 6270-6274. (1986)
[62] A. E. Alegría, A. Ferrer, E. Sepúlveda, „Photochemistry of water-soluble quinones. Production of a water-derived spin adduct", *Photochemistry and Photobiology*, **66**, 436-442. (1997)
[63] A. E. Alegría, A. Ferrer, G. Santiago, E. Sepúlveda, W. Flores, „Photochemistry of water-soluble quinones. Production of the hydroxyl radical, singlet oxygen and the superoxide ion", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **127**, 57-65. (1999)
[64] S. Spyroudis, „Hydroxyquinones: Synthesis and reactivity", *Molecules*, , **5**, 1291-1330. (2000)
[65] J. F. W. McOmie and J. M. Blatchly, *The Thiele-Winter acetoxylation of quinones in Organic Reactions*, Wiley, New York, **19**, 199-221. (1972)
[66] K. T. Finley, „*Quinones as synthones*", (ed.: S. Patai, Z. Rappoport), (The Chemistry of the Quinonoid Compounds), Wiley-Interscience, New York, **2**, 537-717(1988)
[67] D. Villemin, N. Bar and M. Hammadi, „Triflic acid an efficient catalyst for Thiele-Winter reaction", *Tetrahedron Letters*, **38**, 4777-4778. (1997)
[68] W. P. Almeida and C. R. D. Correia, „A total synthesis of the sesquiterpene quinone metachromin-A", *Tetrahedron Letters*, **35**, 1367-1370. (1994)
[69] M. V. Sargent, S. Wangchareontrakul, „The synthesis of the first natural host germination stimulant for *Striga asiatica* (witchweed)", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1429-1434. (1990)
[70] H. Suginome, H. Kamekawa, H. Sakurai, A. Konishi, H. Senboku and K. Kobayashi, „Photoinduced molecular transformations. Part 145. Regioselective [3 + 2] photoadditions of 2-hydroxyphenanthrene-1,4-dione with electron-rich alkenes and phenylacetylene: new one-step synthesis of 9,10-dihydrophenanthro[2,3-b]furan-7,11-diones and 2-phenylphenanthro[2,3-b]furan-7,11-dione" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 471-475, (1994)
[71] R. Huot, P. Brassard, „Synthése de méthyl-3 furoquinones", *Canadian Journal of Chemistry*, **52**, 88-94. (1974)
[72] E. Waldhör, B. Schwederski and W. Kaim, „Ruthenium(II) coordination to a model for the topasemiquinone cofactor of amine oxidases. Resolution of ^{1}H and ^{99,101}Ru EPR hyperfine structure", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2109-2111. (1993).
[73] G. C. A. Luijkx, F. van Rantwijk, H. van Bekkum, „Hydrothermal formation of 1,2,4-benzenetriol from 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and D-fructose", *Carbohydrate Research*, **242**, 131-139. (1993)
[74] K. Kobayashi, Y. Kanno and 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" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1449-1452. (1993)
[75] S. Poigny, M. Guyot and M. Samadi, „Total synthesis of maesanin and analogues" *Tetrahedron*, **54**, 14791-14802. (1998)
[76] S. Poigny, M. Guyot and M. Samadi, „Efficient total synthesis of (–)-illimaquinone", *The Journal of Organic Chemistry*., **63**, 5890-5894. (1998)
[77] T. Yoon, S.J. Danishefski, S. de Cala, *Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl.*, **33**, 853-855. (1994)
[78] G. Lente, J. H. Espenson, „A kinetic study of the early steps in the oxidation of chlorophenols by hydrogen peroxide catalyzed by a water-soluble iron(III) porphyrin" *New Journal of Chemistry*, **28**, 847-852. (2004)

[79] S. I. Bailey, I. M. Ritchie, „A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones", *Electrochimica Acta*, **30**, 3-12. (1984)
[80] S. I. Bailey, I. M. Ritchie, „The construction and use of potential–pH diagrams in organic oxidation–reduction reactions", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 645-652. (1983)
[81] E. Laviron, „Electrochemical reactions with protonations at equilibrium. Part VIII. The $2e^-$, $2H^+$ reaction (nine-member square scheme) for a surface or for a heterogeneous reaction in the absence of disproportionation and dimerization reactions" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **146**, 15-36. (1983)
[82] J. Q. Chambers, „Electrochemistry of quinones", (ed.: S. Patai, Z. Rappoport), (The Chemistry of the Quinonoid Compounds), Wiley-Interscience, New York, **2**, 719-751 (1988)
[83] C. Rüssel, W. Jaenicke, „Heterogeneous electron exchange of quinones in aprotic solvents. Part IV. Influence of molecular structure and size on the exchange rate constants of both reduction steps", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **200**, 249-260. (1986)
[84] C. Rüssel, 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", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **199**, 139-151. (1986)
[85] C. Rüssel, W. Jaenicke, „Heterogeneous electron exchange of quinones in aprotic solvents. Part II. The dependence on solvent and supporting electrolyte", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **180**, 205-217. (1984)
[86] B. Batanero, R. Saez, F. Barba, „Electroreduction of quinones under aprotic conditions", *Electrochimica Acta*, **54**, 4872-4879. (2009)
[87] D. Meisel, G. Czapski, „One-electron transfer equilibria and redox potentials of radicals studied by pulse radiolysis", *Journal of Physical Chemistry*, **79(15)**, 1503-1509. (1975)
[88] D. Meisel, R. W. Fessenden, „Electron exchange and electron transfer of semiquinone in aqueous solutions", *Journal of the American Chemical Society*, **98(24)**, 7505-7510. (1976)
[89] D. Meisel, P. Neta, „One electron redox potentials of nitro compounds and radiosensitizers. Correlation with spin densities of their radical anions", *Journal of the American Chemical Society*, **97(18)**, 5198-5203. (1975)
[90] P. Petrangolini, A. Alessandrini, P. Facci, „Hydroquinone-benzoquinone redox couple as a versatile element for molecular electronics", *The Journal of Physical Chemistry C*, **117(34)**, 17451–17461. (2013)
[91] 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" *Analytical Biochemistry*, **84**, 370-383. (1978)
[92] *Scientist 2.01*, Micromath Software, Salt Lake City, UT, 1995.
[93] E. Farkas, P. Buglyó, É. A. Enyedy, M.A. 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 Chimica Acta*, **357**, 2451-2461. (2004)
[94] A. W. Bott, „Practical problems in voltammetry 3: Reference electrodes for voltammetry", *Current Separations*, **14**, 64-68. (1995)
[95] C. Ferreira, J. L. Lopez, P. Miana, „ Two algorithms for computing the Randles–Sevcik function from electrochemistry", *Journal of Mathematical Chemistry*, **35(2)**, 131-137. (2004)
[96] R. J. Klinger, J. K. Kochi, „Electron transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility" *The Journal of Physical Chemistry,* **85**, 1731-1741. (1981)

[97] M. G. Evans, N. Uri, „The dissociation constant of hydrogen peroxide and the electron affinity of the HO_2 radical", *Transactions of the Faraday Society*, **45**, 224-230. (1949)
[98] G. Lente, I. Fábián, A. J. Poe, „A common misconception about the Eyring equation", *New Journal of Chemistry*, **29**, 759-760. (2005)
[99] M. M. Fickling, A. Fischer, B. R. Mann, J. Packer, J. Vaughan, „Hammett Substituent Constants for Electron-withdrawing Substituents: Dissociation of Phenols, Anilinium Ions and Dimethylanilinium Ions", *Journal of the American Chemical Society*, **81(16)**, 4226-4230. (1959)
[100] N. J. Bunce, (ed: J. C. Scaiano), CRC Handbook of Organic Photochemistry, **1**, CRC Press, Boca Raton, FL, 241-259. (1989)
[101] B. Wardle, Principles and Applications of Photochemistry, Wiley, Manchester, UK, 1-241. (2009)
[102] J. von Sonntag, E. Mvula, K. Hildenbrand, C. von Sonntag, „Photohydroxylation of 1,4-benzoquinone in aqueous solution revisited", *Chemistry-A European Journal*, **10**, 440-451. (2004)

8. PUBLIKÁCIÓS LISTA

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

1. Éva Józsa, Mihály Purgel, Marianna Bihari, Péter Pál Fehér, Gábor Sustyák, Balázs Várnagy, Virág Kiss, Eszter Ladó and Katalin Ősz
Kinetic studies of hydroxyquinone formation from water soluble benzoquinones
New Journal of Chemistry, **2014**, 38, 588
IF: 2,966 (2012)

2. Tímea Lehóczki, Éva Józsa, Katalin Ősz
Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection
Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry, **2013**, 251, 63.
IF: 2,416 (2012)

3. Melinda Gombár, Éva Józsa, Mihály Braun and Katalin Ősz
Construction of a photochemical reactor combining a CCD spectrophotometer and a LED radiation source
Photochemical and Photobiological Sciences, **2012**, 11, 1592
IF: 2,923

Egyéb közlemény/Other publication:

4. Éva Józsa, Katalin Ősz, Csilla Kállay, Paolo de Bona, Chiara A. Damante, Giuseppe Pappalardo, Enrico Rizzarelli, and Imre Sóvágó
Nickel(II) and mixed metal complexes of amyloid-β N-terminus. Results of potentiometric and spectroscopic studies on the binary nickel(II) and mixed metal nickel(II)-copper(II) and nickel(II)-copper(II)-zinc(II) complexes of peptide fragments
Dalton Transactions, **2010**, 39, 7046
IF: 3,647

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

Előadások/Lectures:

1. Józsa Éva*, Ősz Katalin
1,4-Benzokinon-származékok fotokémiai és redoxisajátságai
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2014. május 26-27., Siófok, Magyarország

2. Kiss Virág*, Józsa Éva, Ősz Katalin
1,4-Benzokinonok redukciójának kinetikai vizsgálata
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2014. május 26-27., Siófok, Magyarország

3. Józsa Éva
A fényenergia hasznosításának lehetőségei – Kinonok foto- és elektrokémiai reakciói
Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék szeminárium-sorozata, Nemzeti Kiválóság Program, Apáczai Csere János Doktoranduszi Ösztöndíj teljesítés
2014. február 26., Debrecen, Magyarország

4. Józsa Éva, Ősz Katalin*, Purgel Mihály
Vízoldható benzokinonok oxidációs reakcióinak kinetikai vizsgálata
Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2013. szeptember 26-27., Mátraháza, Magyarország

5. Józsa Éva
A fényenergia hasznosításának lehetősége 1,4-benzokinon származékokkal
XXXVI. Kémiai Előadói Napok
2013. október 28-30., Szeged, Magyarország

6. Józsa Éva*, Beyer Dániel Ernő, Ősz Katalin
A fényenergia hasznosításának lehetőségei
Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék szeminárium-sorozata, Nemzeti Kiválóság Program, Apáczai Csere János Doktoranduszi Ösztöndíj teljesítés
2013. június 6., Debrecen, Magyarország

7. Józsa Éva, Ősz Katalin*, Szatmári Enikő, Bradács Orsolya
Szubsztituált *para*-benzokinonok fotoreakciója fémionok jelenlétében
47. Komplexkémiai Kollokvium
2013. május 29-31., Mátraháza, Magyarország

8. Józsa Éva*, Ősz Katalin
A fényenergia hasznosításának lehetősége 1,4-benzokinon származékokkal
Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2013. április 25-26., Siófok, Magyarország

9. Józsa Éva*, Kiss Virág, Ősz Katalin
Kinonok fotokémiai reakcióinak vizsgálata
Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2012. október 25-26., Gyöngyöstarján, Magyarország

10. Katalin Ősz*, Éva Józsa, Virág Kiss
Kinetic studies on the photo-oxidation reaction of water by quinones
4th EuCheMS Chemistry Congress
2012. augusztus 26-30., Prága, Csehország

11. Éva Józsa*, Ádám Péter Pap, Virág Kiss, Judit Michnyóczki, Katalin Ősz
Possibilities to utilize solar energy in homogeneous aqueous medium: the use of metal ions and/or quinones as photocatalysts
46. Komplexkémiai Kollokvium
2012. május 21-23., Mátrafüred, Magyarország

12. Józsa Éva*, Ősz Katalin
Szubsztituált kinonok fotokémiai oxidációja vizes közegben
Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése
2011. május 5-6., Siófok, Magyarország

Poszterek/Posters:

1. Éva Józsa*, Katalin Ősz
Photochemical and Oxidation Reactions of Water Soluble 1,4-Benzoquinones
European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms
2014. június 17-20., Debrecen, Magyarország

2. Virág Kiss*, Éva Józsa, Katalin Ősz
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

3. Éva Józsa*, Virág Kiss, Marianna Bihari, Enikő Szatmári, Orsolya Bradács, Katalin Ősz
Photochemical reactions of 1,4-benzoquinones in homogeneous aqueous medium
8th International Conference on Chemical Kinetics
2013. július 8-12., Seville, Spanyolország

4. Éva Józsa*, Eszter Ladó, Dániel Ernő Beyer, Katalin Ősz
pH dependent formal potentials of 1,4-benzoquinone derivatives
Debrecen Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms
2013. június 11-15., Debrecen, Magyarország

5. Virág Kiss*, Éva Józsa, Katalin Ősz
Redox and spectrophotometric studies of the photo-decomposition products of quinone derivatives
Debrecen Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms
2013. június 11-15., Debrecen, Magyarország

6. Éva Józsa, Enikő Szatmári*, Orsolya Bradács*, Katalin Ősz
Photochemical reactions of substituted *para*-benzoquinone derivatives in the presence of redox metal ions
Debrecen Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms
2013. június 11-15., Debrecen, Magyarország

7. Ádám Péter Pap, Éva Józsa, Adrienn Vas, Judit Michnyóczki, Katalin Ősz*
Photochemical water splitting catalyzed by cerium(III) complexes

Debrecen Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms
2013. június 11-15., Debrecen, Magyarország

8. Mihály Purgel*, Marianna Bihari, Éva Józsa, Balázs Várnagy, Gábor Sustyák, Katalin Ősz
Kinetics and mechanistic studies of 1,4-benzoquinone and its 2-methyl derivative
Debrecen Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms
2013. június 11-15., Debrecen, Magyarország

9. Éva Józsa*, Virág Kiss, Marianna Bihari, Enikő Szatmári, Orsolya Bradács, Katalin Ősz
Photochemical reaction of 1,4-benzoquinones in homogeneous aqueous medium
Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms
2013. március 3-8., Galveston, TX, USA

10. Katalin Ősz, Éva Józsa*, Ádám Péter Pap, Judit Michnyóczki
Kinetic studies on the light induced water splitting catalyzed by the Ce(III)/Ce(IV) redox system
International Symposium on Metal Complexes
2012. június 18-22., Lisszabon, Portugália

11. Józsa Éva*, Gombár Melinda, Braun Mihály, Ősz Katalin
Kinonok fotokémiai reakcióinak vizsgálata
Magyar Kémikusok Egyesülete 1. Nemzeti Konferencia
2011. május 22-25*., Sopron, Magyarország*

12. Melinda Gombár, Éva Józsa, Mihály Braun, Katalin Ősz*
Mechanistic aspects of the photooxidation of water by quinones
Gordon Research Conferences, Inorganic Reaction Mechanisms
2011. március 6-11., Galveston, TX, USA

* az előadást illetve posztert bemutató személy/person presenting lectures or posters

9. FÜGGELÉK

F1. táblázat: Az 1,4-benzokinonok fotokémiai és redoxisajátságainak vizsgálata során meghatározott paraméterek összesítő táblázata

QR	Q	QMe	QMe_2	$Q(MeO)_2$	$QMe(MeO)_2$	QCl	Q-2,5-Cl_2	Q-2,6-Cl_2
Paraméterek								
k_1 (QR → QR-OH), s^{-1} T = 25,0 °C	(1,23±0,02) × 10^{-8}	(3,46±0,01) × 10^{-9}	-	-	-	(1,49±0,03) × 10^{-7}	-	-
E_a, kJ mol^{-1} (QR+HO_2^-→ QR-O^- + H_2O)	15,3±1,3	18,4±0,4	-	-	-	8,9±0,6	-	5,5±0,3
$\Delta H^{\ddagger}$, kJ mol^{-1} (QR+HO_2^-→ QR-O^- + H_2O)	12,9±1,3	15,9±0,4	-	-	-	6,5±0,6	-	3,0±0,3
$\Delta S^{\ddagger}$, J mol^{-1} K^{-1} (QR+HO_2^-→ QR-O^- + H_2O)	-127±4	-129±1	-	-	-	-128±2	-	-142±1
Φ_{365} (QR → QR-OH) Spektrofotometriás módszer	0,07	-	-	-	-	-	-	0,40
Φ_{365} (QR → QR-OH) pH-sztát módszer	0,08	-	-	-	-	-	-	0,47
Φ_{400} (QR → QR-OH)	0,09	-	-	-	-	0,9	0,36	0,38
Φ_{365} (QR → QR-H_2)	0,21	-	-	-	-	-	-	-
Φ_{400} (QR → QR-OH + QR-H_2)	0,34	-	-	-	-	1,11	1,34	1,10
pK_s (QR-OH)	3,4±0,1	4,5±0,4	5,4±0,1	-	-	2,8±0,6	-	1,8±0,6
pK_{s1} (QR-H_2)	9,7	-	-	-	11,3	8,2	-	-
E^0 (QR/QR-H_2), V (pH=5,1)	0,120	0,059	-	-0,054	-0,014	0,188	-	0,244
D, cm^2 s^{-1}	1,63 × 10^{-6}	-	-	-	2,02 × 10^{-6}	-	-	-
k_s (QR/QR-H_2), cm s^{-1}	0,031	-	-	-	0,035	-	-	-

F2. táblázat: A hőmérséklet-függő $k_{\psi 1}$, k_1, k_b értékek és az aktiválási szabadentalpia értékek a mechanizmus (16) egyenlettel leírt lépésére;
$c(Q) = 9{,}9 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}; $c(H_2O_2) = 0{,}054$ mol dm^{-3}; pH = 6,36

	T (°C)	$k_{\psi 1}$	k_1, s^{-1}	k_b, dm^3 mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta G^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}
Q	10	$7{,}80 \times 10^{-4}$	$6{,}31 \times 10^{-9}$	$5{,}88 \times 10^{3}$	14,1
	20	$1{,}50 \times 10^{-3}$	$1{,}21 \times 10^{-8}$	$6{,}82 \times 10^{3}$	15,4
	25	$2{,}20 \times 10^{-3}$	$1{,}78 \times 10^{-8}$	$7{,}94 \times 10^{3}$	16,0
	30	$2{,}95 \times 10^{-3}$	$2{,}38 \times 10^{-8}$	$8{,}46 \times 10^{3}$	16,7
	35	$4{,}13 \times 10^{-3}$	$3{,}34 \times 10^{-8}$	$9{,}41 \times 10^{3}$	17,3
	40	$6{,}03 \times 10^{-3}$	$4{,}87 \times 10^{-8}$	$1{,}12 \times 10^{3}$	17,9

F3. táblázat: A hőmérséklet-függő $k_{\psi 1}$, k_1, k_b értékek és az aktiválási szabadentalpia értékek a mechanizmus (16) egyenlettel leírt lépésére;
$c(QCl) = 9{,}9 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}; $c(H_2O_2) = 0{,}036$ mol dm^{-3}; pH = 6,38

	T (°C)	$k_{\psi 1}$	k_1, s^{-1}	k_b, dm^3 mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta G^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}
QCl	10	$6{,}50 \times 10^{-3}$	$7{,}53 \times 10^{-8}$	$7{,}02 \times 10^{4}$	7,8
	20	$1{,}20 \times 10^{-2}$	$1{,}39 \times 10^{-7}$	$7{,}81 \times 10^{4}$	9,1
	25	$1{,}64 \times 10^{-2}$	$1{,}90 \times 10^{-7}$	$8{,}48 \times 10^{4}$	9,7
	30	$2{,}19 \times 10^{-2}$	$2{,}54 \times 10^{-7}$	$9{,}00 \times 10^{4}$	10,3

F4. táblázat: A hőmérséklet-függő $k_{\psi 1}$, k_1, k_b értékek és az aktiválási szabadentalpia értékek a mechanizmus (16) egyenlettel leírt lépésére;
$c(Q\text{-}2,6\text{-}Cl_2) = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}; $c(H_2O_2) = 7{,}2 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}; pH = 6,37

	T (°C)	$k_{\psi 1}$	k_1, s^{-1}	k_b, dm^3 mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta G^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}
Q-2,6-Cl_2	10	$1{,}17 \times 10^{-3}$	$6{,}93 \times 10^{-8}$	$6{,}47 \times 10^{4}$	4,4
	20	$2{,}09 \times 10^{-3}$	$1{,}24 \times 10^{-7}$	$6{,}96 \times 10^{4}$	5,8
	25	$2{,}70 \times 10^{-3}$	$1{,}60 \times 10^{-7}$	$7{,}15 \times 10^{4}$	6,5
	40	$5{,}96 \times 10^{-3}$	$3{,}53 \times 10^{-7}$	$8{,}09 \times 10^{4}$	8,7