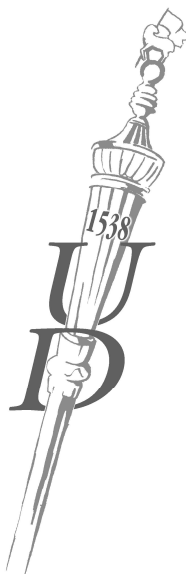


Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

1,4-BENZOKINON-SZÁRMAZÉKOK FOTOKÉMIAI ÉS REDOXISAJÁTSÁGAI

Józsa Éva

Témavezető: Dr. Ósz Katalin



DEBRECENI EGYETEM
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2014

I. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A napenergia hasznosításának számos lehetősége ismert, hőenergiává, illetve elektromos energiává alakítható napkollektorok vagy napelemek segítségével. A természetben lezajló fotoszintézis során a növények a napenergiát kémiai kötések (szénhidrátok) formájában tárolják, amelyet szükség szerint felhasználhatnak, így energiaellátásuk folyamatos. Mesterséges fotoszintetikus rendszerek, amelyek lehetővé tennék a napenergia tárolását H_2 és más kismolekulájú energiahordozók formájában, már az 1970-es évek óta foglalkoztatják a tudományos társadalmat¹.

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. 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 energiaigénye². A természetes fotoszintézisben a két fotorendszert összekötő redoximediátor szerepét izoprenoid-oldalláncot tartalmazó 1,4-benzokinon-származék, a plasztokinon tölti be. Az 1,4-benzokinon-származékok alkalmazhatóságáról, mint mesterséges fotoszintetikus redoximediátorok, összehasonlító tanulmányt még nem végeztek.

Megállapították, hogy a 2,6-diklór-1,4-benzokinon fény hatására vizes közegben a megfelelő hidrokinonná redukálódik, miközben O_2 szabadul

¹ T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature*, 1979, 277, 637

² R. Abe, K. Sayama, H. Sugihara, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 16052

fel³, 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 oxidációja során 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 ismerete.

Célul tűztük ki a különböző elektronszívó vagy elektronküldő szubsztituens(ek)kel rendelkező 1,4-benzokinon-származékok fotoreakciójának 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 voltametriás módszerrel.

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

³ G. Lente, J. H. Espenson, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2004, 163, 249

RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

Q: 1,4-benzokinon; **Q-H₂**: 1,4-hidrokinon; **Q-OH**: 2-hidroxi-1,4-benzokinon; **QMe**: 2-metil-1,4-benzokinon; **QMe-H₂**: 2-metil-1,4-hidrokinon; **QMe-OH**: 2-metil-5-hidroxi-1,4-benzokinon; **QMe₂**: 2,6-dimetil-1,4-benzokinon; **Q(MeO)₂**: 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon; **Q(MeO)₂-H₂**: 2,6-dimetoxi-1,4-hidrokinon; **QMe(MeO)₂**: 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinon; **QMe(MeO)₂-H₂**: 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-hidrokinon; **Q-2,5-Cl₂**: 2,5-diklór-1,4-benzokinon; **Q-2,5-Cl₂-OH**: 2,5-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon; **Q-2,6-Cl₂**: 2,6-diklór-1,4-benzokinon; **Q-2,6-Cl₂-OH**: 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon; **QR**: -R funkciós csoporttal rendelkező 1,4-benzokinon-származék; **QR-H₂**: -R funkciós csoporttal rendelkező 1,4-hidrokinon-származék; **QR-OH**: -R funkciós csoporttal rendelkező hidroxi-1,4-benzokinon-származék;

(8) és (9) egyenletek:

q_p fotonfluxus; **N_A**: Avogadro-állandó; **V**: megvilágított oldattérfogat; **Φ₃₆₅**: a megvilágító fényforrás emissziós hullámhosszára vonatkozó kvantumhasznosítási tényező; **ε₃₉₀**: az aktinométer oldat moláris abszorbanciája 390 nm-en; **l**: optikai úthossz; **c_{Fe(II)}**: Fe(II) koncentráció; **C**: a küvetába jutó összes foton energiája és a detektor által érzékelt relatív energia aránya ($C = E_{\lambda} / E_{\lambda}^{rel}$); **h**: Planck-állandó; **c**: fénysebesség

(10) és (11) egyenletek:

c₀: a reaktáns kezdeti koncentrációja; **A_λⁱⁿⁱ** és **A_λ^{fin}**: a detektálási hullámhosszon mért kezdeti- és végabszorbancia; **A_φⁱⁿⁱ** és **A_φ^{fin}**: a megvilágítási hullámhosszon mért kezdeti- és végabszorbancia; **β**: a megvilágítási és a detektálási úthossz aránya; **ξ**: reakciókoordináta.

II. ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Az 1,4-benzokinin-oldatok készítéséhez háromszorosan ioncserélt vizet (Millipore) használtunk.

UV-látható spektrofotometriás módszerrel végeztük a QR-OH képződésének és bomlásának kinetikai vizsgálatát. Az adott QR-OH termék spektrumát UV-Probe szoftverrel vezérelt Shimadzu UV-1601 kétsugaras spektrofotométerrel rögzítettük. A reakciókat a QR-OH látható tartományban megjelenő, maximális abszorbanciájához tartozó egy kiválasztott hullámhosszon követtük. A Q oxidációs reakcióját 0,09-0,18 mol dm⁻³ koncentrációjú hidrogén-peroxid esetén gyorskinetikai (stopped-flow) kísérletekben tanulmányoztuk, Applied Photophysics DX-17 MV fotoelektron-sokszorozóval rendelkező készülékkel.

Az 1,4-benzokinin-származékok fotokémiai reakcióinak kinetikai vizsgálatait UV-lámpával kiegészített AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros spektrofotométerrel és ABU 91 AUTOBURETTA RADIOMETER COPENHAGEN pH-sztát titráló berendezéssel, valamint egy általunk tervezett, LED fényforrással kombinált Avantes Avaspec-2048 száloptikás CCD spektrofotométerrel összekapcsolt fotoreaktorral végeztük.

UV-látható spektrofotometriás titrálással határoztuk meg a QR-OH pK_s értékeit, melyhez a QR-OH-t fotokémiai reakcióban 365 nm hullámhosszon emittáló Spectroline FC-100/F UV-A lámpával kiegészített ABU 91 AUTOBURETTA RADIOMETER COPENHAGEN pH-sztát titráló rendszerrel állítottuk elő, termosztálható reakcióedényben. A pH-sztát mérések során karbonátmentes, argon alatt készített és tárolt KOH-oldatot használtunk.

Spektrofluorimetriás módszerrel (Jasco FP-8500 spektrofluoriméter) vizsgáltuk a Q-H₂ és QMe-H₂ fluoreszcencia emissziós spektrumát, valamint a Q fotoreakciója során keletkező Q-H₂ képződési kinetikáját.

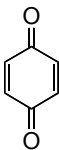
A kinetikai mérésekből és a spektrofotometriás titrálásból nyert adatokat a legkisebb négyzetek módszerével illesztettük MicroMath SCIENTIST szoftver segítségével.

A hidrogén-peroxiddal előállított QMe-OH bomlástermékeinek vizsgálatát ¹H-NMR spektroszkópiás és GC-MS módszerrel végeztük. A ¹H-NMR spektrumokat BRUKER DRX 400 készüléken rögzítettük, a spektrumok kiértékeléséhez MestReNova NMR szoftvert használtunk. A GC-MS mérésekhez Shimadzu GCMS-QP2010plus rendszert, a vegyületek azonosításához NIST05 spektrumkönyvtárat használtunk.

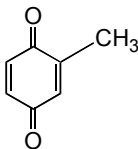
Ciklikus voltammetria segítségével határoztuk meg a QR/QR-H₂ redoxirendszerek formálpotenciál-értékeit, a Q-H₂, QCl-H₂ és QMe(MeO₂)-H₂ pK_{s1} értékét, emellett a Q-H₂ és a QMe(MeO₂)-H₂ Pt-elektrodon lejátszódó elektrontranszfer sebességi együtthatóját. Méréseinkhez háromelektrodos (Pt munkaelektrod, Pt segédelektrod, Ag/AgCl referencia elektrod) rendszert használtunk. Méréseinket Metrohm 747 VA Stand-hez csatlakozó 746 VA Trace Analyzer készülékkel végeztük. A ciklikus voltammogramokat CACYVO programmal értékeltük ki.

A benzokinonoldatok pH-értékét ABU 93 Triburette potenciometriás titrátorral vagy Metrohm 827 mobil pH-mérő készülékkel összekötött Metrohm hidrogénion-szelektív üvegelektroddal határoztuk meg.

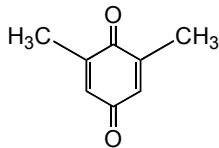
A TANULMÁNYOZOTT KINONSZÁRMAZÉKOK SZERKEZETI KÉPLETE



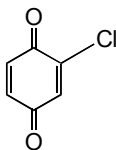
1,4-benzokinon



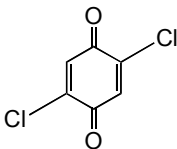
2-metil-
1,4-benzokinon



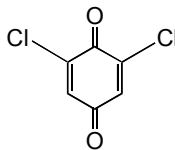
2,6-dimetil-
1,4-benzokinon



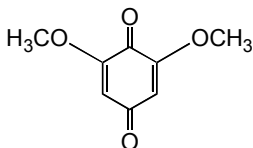
2-klór-
1,4-benzokinon



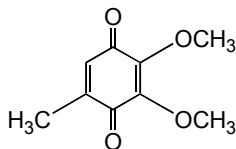
2,5-diklór-
1,4-benzokinon



2,6-diklór-
1,4-benzokinon



2,6-dimetoxi-
1,4-benzokinon

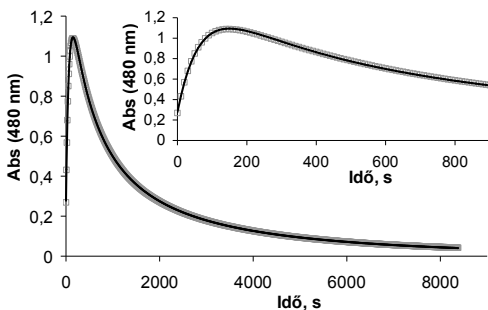


2,3-dimetoxi-5-metil-
1,4-benzokinon

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

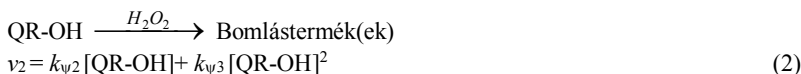
1. Megállapítottuk a Q , QMe és QCl hidrogén-peroxid hatására lejátszódó reakciójának kinetikai jellemzőit.

A látható hullámhossztartományban a $QR-OH$ abszorpciós maximumához tartozó hullámhosszon mért abszorbancia- idő görbékkel szelektíven követjük a $QR-OH$ kialakulását és bomlását. 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. A kinetikai görbéket az (1) és (2) egyenletekkel leírható kinetikai séma alapján illesztettük.



1. ábra:

A $Q-H_2O_2$ reakció kinetikai görbéje $25,0\text{ }^{\circ}C$ -on; $c(Q) = 8,7 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$; $c(H_2O_2) = 0,54\text{ mol dm}^{-3}$; $pH = 6,52$; $\square$: kísérleti adatok; — : illesztett görbe



A kinetikai görbék nemlineáris illesztése segítségével meghatároztuk a QR-O⁻ (deprotonált QR-OH) moláris abszorpciós együtthatóját (1. táblázat), valamint a $k_{\psi 1}$, $k_{\psi 2}$ és $k_{\psi 3}$ látszólagos sebességi együtthatókat.

Kísérleteink alapján a QR-OH képződésre vonatkozó sebességi egyenleteket a következő módon írhatjuk fel:

$$v_1 = k_{\psi 1}[\text{QR}] = k_1 \frac{[\text{QR}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (3)$$

A sebesség-meghatározó lépés a QR reakciója a deprotonált hidrogén-peroxiddal (HO₂⁻), melyet a hidrogén-peroxid deprotonálódásának gyors előegyensúlyi lépése előz meg:



A sebesség-meghatározó lépést leíró egyenlet:



A k_1 sebességi együtthatókat, a QR-O⁻ moláris abszorbanciáit és a spektrofotometriás titrálás alapján meghatározott pK_s értékeit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: A QR-OH képződés k_1 , a QR-OH pK_s és deprotonált formájának moláris abszorbancia (ε) értékei; $T = 25,0$ °C; *: irodalmi adat

Kinonszármazék	k_1, s^{-1}	$pK_s(\text{QR-OH})$	$\varepsilon(\text{QR-O}^-), \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
QMe	$(3,46 \pm 0,01) \times 10^{-9}$	$4,5 \pm 0,4$	817 ± 20 (490 nm)
Q	$(1,23 \pm 0,02) \times 10^{-8}$	$3,4 \pm 0,1$	1703 ± 88 (480 nm)
QCl	$(1,49 \pm 0,03) \times 10^{-7}$	$2,8 \pm 0,6$	823 ± 10 (510 nm)
Q-2,6-Cl ₂	$2,7 \times 10^{-7}$ *	$1,8 \pm 0,6$	2530 ± 60 (524 nm) *

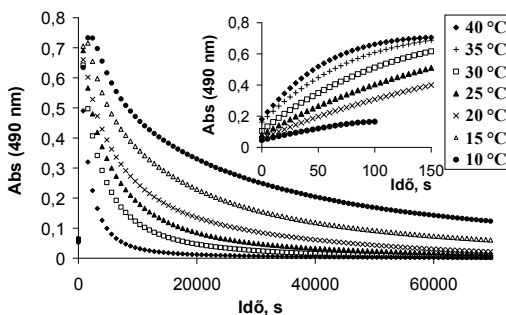
A QMe-OH bomlástermékeinek ¹H-NMR vizsgálatai arra utaltak, hogy a QMe-OH kisebb alifás fragmensekre bomlik.

2. Meghatároztuk a Q, QMe, QCl, Q-2,6-Cl₂ és a hidrogén-peroxid közötti reakció sebesség-meghatározó lépésének aktiválási paramétereit.

A hőmérsékletfüggő kísérleteket 10-40 °C hőmérséklettartományban végeztük (2. ábra). A Q, QMe, QCl, Q-2,6-Cl₂ – H₂O₂ rendszerben a sebesség-meghatározó lépés (5) sebességi együtthatóját (k_b) a hőmérsékletfüggő kinetikai görbék illesztéséből nyert $k_{\psi 1}$ értékek és a H₂O₂ hőmérsékletfüggő K_s értékeinek a felhasználásával határoztuk meg (6, 7).

$$k_1 = k_{\psi 1} \frac{[H^+]}{[H_2O_2]} \quad \text{és} \quad k_b = \frac{k_1}{K_{s, H_2O_2}} \quad (6, 7)$$

A hőmérsékletfüggő k_b értékek felhasználásával Arrhenius- és Eyring ábrázolás segítségével meghatároztuk a sebesség-meghatározó lépés aktiválási energiáját (E_a), aktiválási entalpiáját ($\Delta H^\ddagger$) és aktiválási entrópiáját ($\Delta S^\ddagger$; 2. táblázat).



2. ábra:

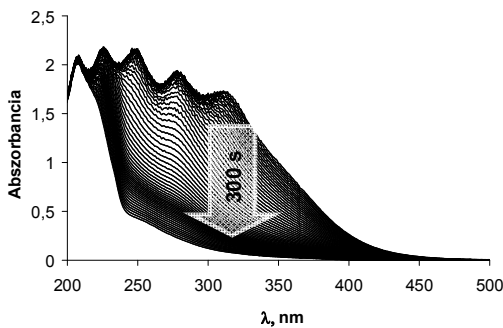
Különböző hőmérsékleteken mért kinetikai görbék a QMe–H₂O₂ reakcióban;
 $c(\text{QMe}) = 9,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$;
 $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,58 \text{ mol dm}^{-3}$;
 $\text{pH} = 6,39$

2. táblázat: A QR-OH képződés sebesség-meghatározó lépésének aktiválási paramétereit

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

3. Egyszerűsített aktinometriás módszert dolgoztunk ki fényforrások fotonfluxusának meghatározására.

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 (3. ábra).



3. ábra:

A $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 390 nm-en mért abszorbanciaváltozása UV-lámpával történő megvilágítás hatására; megvilágítás ideje: 5,0 min; $c\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\} = 1,17 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

A diódasoros spektrofotométer fényforrásai fotonfluxusának meghatározása során párhuzamos kísérletek alapján megállapítottuk, hogy az egyszerűsített aktinometriás módszer a klasszikus módszerhez (9%) képest kisebb relatív hibával (6%) működik, emellett lehetővé teszi a fényforrás stabilitásának ellenőrzését. A monokróm fényforrások fotonfluxusát a (8) egyenlet alapján, a polikromatikus fényforrások hullámhossz szerinti fotonfluxusát a (9) egyenlettel számíthatjuk a relatív energiaspektrum ismeretében (a jelmagyarázatok a rövidítésjegyzékben találhatók).

$$q_p = \left(\frac{dA_{390}}{dt} \right) \frac{N_A V}{\Phi_{365} \varepsilon_{390} l} \quad (8)$$

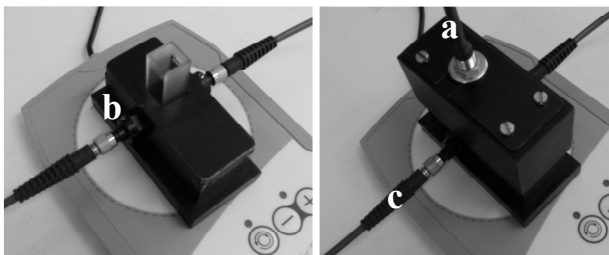
$$\nu = \frac{dc_{\text{Fe(II)}}}{dt} = C \int \frac{\Phi_{\lambda} E_{\lambda}^{\text{rel}}}{N_A h c V t} (1 - 10^{-A_{\lambda}}) d\lambda \quad (9)$$

4. *Speciális, száloptikás spektrofotométerrel kiegészített fotoreaktort építettünk az 1,4-benzokinon-származékok fotobomlásának tanulmányozásához.*

A fotoreakciók tanulmányozásához kontrollált geometriai elrendezés mellett fotokémiai reaktort építettünk. A fotoreaktor egy 12,5×12,5×45 mm-es küvetával kompatibilis mintatartó egységet tartalmaz, amelyet felülről cserélhető LED fényforrás világít meg (4. ábra). 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 egységből 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.



4. ábra: A száloptikás spektrofotométerrel kiegészített fotoreaktor felépítése; **a:** LED fényforrás; **b:** kollimátor lencse; **c:** optikai kábel

5. Meghatároztuk a Q, QCl, Q-2,5-Cl₂ és a Q-2,6-Cl₂ LED₄₀₀ hatására bekövetkező bomlásának kvantumhasznosítási tényezőjét.

A fotoreaktorban végrehajtott kísérletekben a reakció előrehaladását a QCl, Q-2,5-Cl₂ és Q-2,6-Cl₂ esetén a képződő deprotonált hidroxi-származékaik abszorpciós maximumához rendelhető hullámhosszon vizsgáltuk puffereletlen oldataikban. A Q esetén a fotoreakció során kialakuló pH a Q-OH pK_s értékéhez közeli, így a Q-OH és a Q-O⁻ abszorpciós spektrumai izobesztkus pontjának megfelelő hullámhosszon vizsgáltuk a kinetikai görbe lefutását. A kinetikai görbéket a (10) és a (11) egyenlet felhasználásával illesztettük (a jelmagyarázatok a rövidítésjegyzékben találhatók). Az illesztés során felhasznált paramétereket és a kvantumhasznosítási tényezők értékét a 3. táblázatban összegeztem.

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

$$A_{\lambda} = (1-\zeta)A_{\lambda}^{ini} + \zeta A_{\lambda}^{fin} \quad (11)$$

3. táblázat: A QR-bomlására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező, a kinetikai görbék illesztéséből nyert paraméter és az illesztés során felhasznált paraméterek;
T = 25,0 °C

	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	$7,7 \times 10^{15}$	$7,7 \times 10^{15}$	$2,8 \times 10^{15}$	$7,7 \times 10^{15}$
β	2,5			

6. Szelektíven nyomon követtük a $Q-OH$ és a $Q-2,6-Cl_2-OH$ fotoindukált képződését spektrális és sav-bázis tulajdonságaik felhasználásával.

A fotoreakció indukálására UV-lámpát használtunk, a reakció előrehaladását spektrofotometriás, valamint pH-sztát módszerrel követtük nyomon. A $QR-OH$ képződésének 365 nm-re vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értékét a kezdeti sebességek módszere (12) alapján határoztuk meg (4. táblázat).

$$v_{ini} = \frac{\Phi q_p}{V} (1 - 10^{-\beta A_{\Phi}^{ini}}) \quad (12)$$

Az abszorbancia-idő kinetikai görbéket a $QR-O^-$ moláris abszorpciós együtthatójának ismeretében (1. táblázat) értékeltük ki.

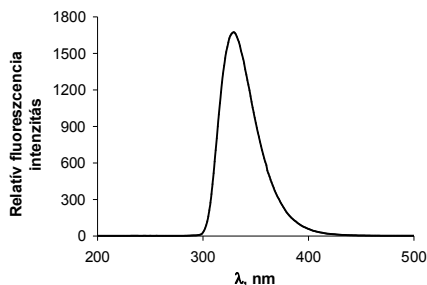
A pH-sztát módszerrel nyert kinetikai paraméterek nem mutatnak jelentős eltérést a fotometriás kísérletek eredményeitől, ami azt igazolja, hogy a fotoreakció során képződő H^+ kizárólag a $QR-OH$ deprotonálódásából származik, tehát a KOH -oldat fogyása a pH-sztát titrálás során a fotoreakcióban keletkező hidroxiki-kinon mennyiségét tükrözi.

4. táblázat: A $QR-OH$ fotokémiai képződésének kezdeti sebessége, a kvantumhasznosítási tényező értéke, valamint a megvilágítási hullámhosszon mért kezdeti abszorbancia értéke;
 $T = 25,0 \text{ } ^\circ C$

Kinonszármazék		Q	Q-2,6-Cl ₂
Spektrofotometriás módszer $\beta=2,5$	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 $pH \approx pK_{s(QR-OH)} + 2$ $\beta=1,77$	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

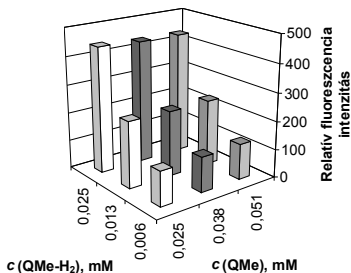
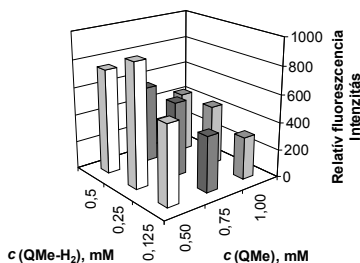
7. Megállapítottuk a $Q-H_2$ és a $QMe-H_2$ fluoreszcens emissziós spektrumának jellemzőit.

A $Q-H_2$ és a $QMe-H_2$ gerjesztési maximuma 290 nm-nél, az emissziós maximuma 330 nm-nél található (5. ábra). A fluoreszcencia felhasználható a fotoredukció során képződő $QR-H_2$ szelektív nyomon követésére, azonban a QR elnyelése egybeesik a $QR-H_2$ emissziós maximumával, így



5. ábra: A $QMe-H_2$ fluoreszcens emissziós spektruma; $\lambda_{ex} = 290$ nm

erőteljes belső szűrő hatást fejt ki. A belső szűrő hatást különböző arányú $QMe-H_2$ és QMe elegyekkel vizsgáltuk (6. ábra). 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 alacsony koncentrációk esetén azonban a fotoreakció csak nagyon hosszú idő alatt megy végbe. A különböző ideig megvilágított mintákat húszszorosára hígítottuk a fluorimetriás mérés előtt. Meghatároztuk a $Q-H_2$ képződés kvantumhasznosítási tényező értékét: 0,21.

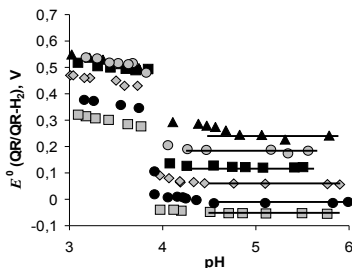


6. ábra: A $c(QMe-H_2)$ és a fluoreszcencia intenzitás közötti összefüggés vizsgálata QMe jelenlétében

8. Megállapítottuk 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 függését, valamint a $Q-H_2$, $QMe(MeO)_2-H_2$ és a $QCl-H_2$ pK_{s1} értékét.

A $QR/QR-H_2$ puffereletlen közegben mért Pourbaix-diagramjai pH-független szakaszán összevetettük a formálpotenciál-értékeket. Minél elektronküldőbb szubsztituenssel rendelkezik az adott kinonszármazék, annál kisebb a formálpotenciál értéke (7. ábra).

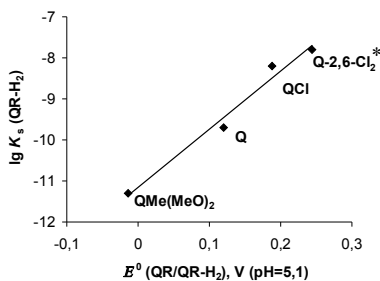
Meghatároztuk a $Q-H_2$, $QMe(MeO)_2-H_2$ és a $QCl-H_2$ pK_{s1} értékét puffertelt vizes közegben mért formálpotenciál – pH függvényük alapján. Megállapítottuk, hogy a csúcspotenciál különbség – pH függvény minimuma a vizsgált $QR-H_2$ pK_{s1} értékének felel meg. A pK_{s1} értékek (rendre 9,7; 11,3; 8,2) összefüggést mutatnak a $QR/QR-H_2$ redoxirendszerek egy adott pH-hoz tartozó formálpotenciál-értékeivel (8. ábra), hasonlóan az irodalomban közölt kinon/szemikinon rendszerhez.



7. ábra:

$QR/QR-H_2$ redoxirendszerek Pourbaix-diagramjai; $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$

▲: $Q-2,6-Cl_2$; ●: QCl ; ■: Q ; ◆: QMe ;
●: $QMe(MeO)_2$; ■: $Q(MeO)_2$



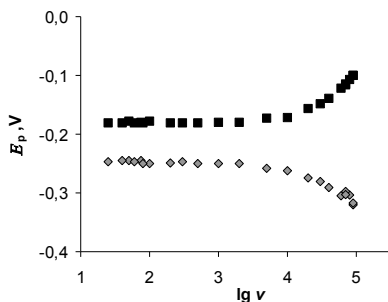
8. ábra:

Összefüggés a $QR-H_2$ $lg K_s$ értékei és a $QR/QR-H_2$ redoxirendszerek formálpotenciáljai között; $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$

(* $lg K_s$ értéke irodalmi adat)

9. Meghatároztuk a $Q-H_2$ és a $QMe(MeO)_2-H_2$ diffúziós együtthatóját, valamint a Pt elektródra vonatkozó heterogén elektrontranszfer sebességi együtthatóját.

A $Q/Q-H_2$, és a $QMe(MeO)_2/QMe(MeO)_2-H_2$ redoxirendszerek ciklikus voltammogramjait különböző pásztázási sebességek (ν) mellett vizsgáltuk. A katódos csúcspotenciál – $\lg \nu$ függvény (9. ábra) diffúziókontrollált szakaszából a Randles–Sevcik-egyenlet felhasználásával meghatároztuk a $Q-H_2$ és a $QMe(MeO)_2-H_2$ diffúziós együtthatóját, valamint a heterogén elektrontranszfer sebességi együtthatóját a függvény azon szakaszából, ahol a csúcspotenciál a pásztázási sebesség függvénye, Nicholson és Shain módszere alapján (5. táblázat).



9. ábra:

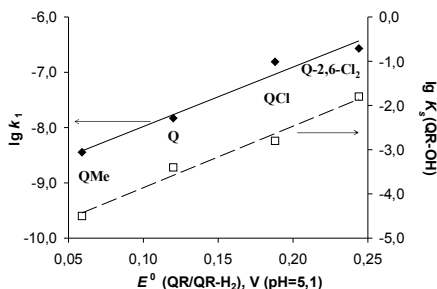
A $QMe(MeO)_2/QMe(MeO)_2-H_2$ rendszer csúcspotenciáljának (E_p) összefüggése a pásztázási sebességgel (ν , $mV s^{-1}$); $T = 25,0\ ^\circ C$

5. táblázat: $QR/QR-H_2$ redoxirendszerek diffúziós együtthatója és a heterogén elektrontranszfer sebességi együtthatója; $T = 25,0\ ^\circ C$

Kinonszármazék	D , $cm^2 s^{-1}$	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

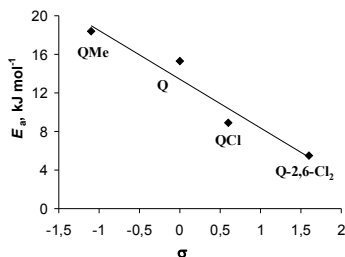
10. Korrelációt találtunk a $QR - H_2O_2$ reakció sebességi állandója (k_1), a reakció sebességmeghatározó lépésének aktiválási energiája, a $QR/QR-H_2$ redoxirendszerek formálpotenciálja, és a hidroxibenzokinonok pK_s értékei között.

Megállapítottuk, hogy a szubsztituensek elektronszívó vagy -szívó sajátosságai jelentősen megváltoztatják a QR és a H_2O_2 közötti reakció sebességi állandóját, a folyamat aktiválási energiáját, a $QR/QR-H_2$ redoxirendszerek formálpotenciálját és a hidroxikinonok pK_s értékeit. 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 (10. és 11. ábra).



10. ábra:

A $QR - H_2O_2$ reakció $\lg k_1$ értékeinek (y-tengely, $\blacklozenge$), valamint a $QR-OH$ $\lg K_s$ értékeinek (y-tengely, $\square$) lineáris összefüggése a $QR/QR-H_2$ rendszerek formálpotenciál értékeivel (x-tengely); $T = 25,0^\circ C$



11. 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

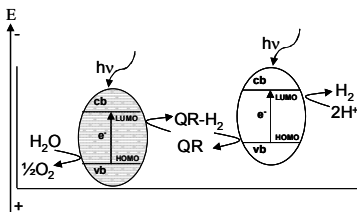
IV. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

A vizsgálataink rámutattak, hogy a fotoszenzitív QR közvetlen fotoreakciója QR-OH képződéséhez vezet, és a QR-H₂, 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-Cl₂, Q-2,6-Cl₂) nem alkalmasak a napenergia közvetlen hasznosítására. A Q(MeO)₂ és a QMe(MeO)₂ fotoszenzitivitása jóval kisebb, azonban ez azt jelenti, hogy a közvetlen fotoredukciójuk sem hatékony.

A természetes fotoszintézisben a plasztokinon (1,4-benzokinon-származék) redoximediátor szereppel rendelkezik. A Z-séma elvén alapuló mesterséges fotoszintetikus rendszerek egy csoportja redoximediátorokat használ a két fotorendszer (oxigén- és hidrogénfejlesztő rendszer) közötti elektrontranszfer megvalósítására. Eredményeink azt mutatják, hogy a mesterséges fotoszintetikus rendszerek fotoszenzibilizáló rendszerei közötti elektrontranszfer-szerep betöltésére a fotorezisztens, elektronküldő szubsztituenssel rendelkező kinonszármazékok (pl. QMe(MeO)₂) alkalmasak lehetnek (12. ábra).

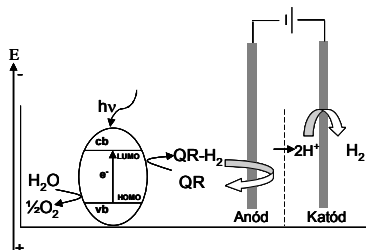
A fotorendszerek a Q(MeO)₂-t vagy QMe(MeO)₂-t a megfelelő hidrokinonná redukálják, amelyek oxidációja és a H⁺ redukciója külső áramforrással megvalósítható. A napenergia csökkentheti ezáltal a vízbontás energiaköltségét, ugyanis ehhez csak a redoximediátor és a H₂/H⁺ formálpotenciálja közötti különbségnek megfelelő elektromos energia befektetése szükséges (13. ábra). Platinaelektrodon a hidrogénionok redukciója mindössze 0,07 V-os túlfeszültség mellett megvalósul, nyitott kérdés volt azonban az anódos reakció (QR/QR-H₂) túlfeszültsége. Az eredményeink azt mutatják, hogy platinaelektrodon a

$Q(\text{MeO})_2$ és a $Q\text{Me}(\text{MeO})_2$ redukciós és oxidációs túlfeszültsége alacsony puffereletlen semleges és lúgos pH tartományban, azonban savas körülmények között az anódos túlfeszültség puffertelt közegben jelentősen növekszik, csökkentve a visszaoxidáció hatékonyságát.



12. ábra:

A Z-séma elvén alapuló, kinonmediátort tartalmazó mesterséges fotoszintetikus rendszer



13. ábra:

A víz fény segített elektrolízisének kinonmediátort tartalmazó rendszere

V. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK/ LIST OF PUBLICATIONS

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 Ösz
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 Ösz

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 Ösz

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 Ösz, 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*, Ösz Katalin

1,4-Benzokinin-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, Ósz Katalin

Kinonok fotokémiai reakcióinak vizsgálata

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése

2012. október 25-26., Gyöngyöstarján, Magyarország

10. Katalin Ósz*, 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 Ósz

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

46. Komplexkémiái Kollokvium

2012. május 21-23., Mátrafüred, Magyarország

12. Józsa Éva*, Ósz Katalin

Szubsztituált kinonok fotokémiai oxidációja vizes közegben

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése

2011. május 5-6., Siófok, Magyarország

Posztterek/Posters:

1. Éva Józsa*, Katalin Ósz

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 Ósz

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 Ösz

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 Ösz

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 Ösz

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 Ösz

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 Ösz*

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 Ösz

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 Michnyóczy

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 I. 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

Köszönetnyilvánítás:

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.



