

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

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

Kiss Virág

Témavezető: Dr. Ósz Katalin



DEBRECENI EGYETEM

Kémia Doktori Iskola

Debrecen, 2018

Rövidítések

A_1, A_2	kiindulási reagens(ek)
a_1	A_1 skálázott koncentrációja
a_2	A_2 skálázott koncentrációja
b	I skálázott koncentrációja
c	P skálázott koncentrációja
I	köztitermék
P	termék
pH_{set}	beállított pH-érték
Q	1,4-benzokinin
QCl	2-klór-1,4-benzokinin
QMe	2-metil-1,4-benzokinin
QMe ₂	2,6-dimetil-1,4-benzokinin
QR	1,4-benzokinonszármazék
QR-H ₂	hidrokinonszármazék
QR-OH	hidroxi-kinonszármazék
Q-2,6-Cl ₂	2,6-diklór-1,4-benzokinin
Q-2,5-Cl ₂	2,5-diklór-1,4-benzokinin
α	hidroxi-kinonszármazék moltörtje a fotoreakció termékeiben ($[\text{QR-OH}]/([\text{QR-OH}] + [\text{QR-H}_2])$)
$\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}$	kinonszármazék moláris abszorpciós koefficiense a gerjesztési hullámhosszon
$\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}}$	fototermékek (QR-H ₂ , QR-OH) moláris abszorpciós koefficienseinek súlyozott átlaga a gerjesztési hullámhosszon
Φ	kvantumhasznosítási tényező
$\Phi_{\text{QR-OH}}$	hidroxi-kinonszármazék kvantumhasznosítási tényezője
Φ_p	UV-lámpa fotonfluxusa a gerjesztési hullámhosszon
κ	skálázott sebességi együttható
κ_1^m, κ_2^m	mért és kétexponenciális függvénnyel illesztett pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók
ξ	reakciókoordináta
ℓ	optikai úthossz
σ	a reagensek kezdeti koncentrációaránya

Bevezetés és célkitűzés

A mai társadalom problémája, hogy a fosszilis energiahordozók kimerülőben vannak [1–3]. Fontos más, akár megújuló energiaforrásokat alkalmazva biztosítani a folytonosan növekvő emberiség energiaigényét [4]. Jó választás lehet a napenergia, aminek alapja, hogy a Napból érkező elektromágneses sugárzást hasznosítjuk [5,6].

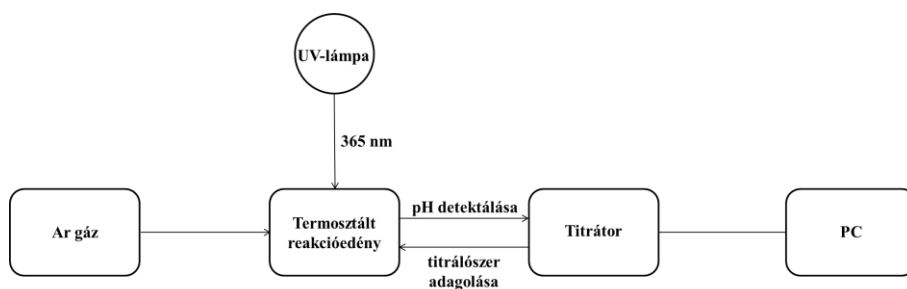
Munkám során célom volt, hogy egy olyan technikát/eljárást fejlesszek ki, ami a fotokémiai reakciók vizsgálatát segíti elő, lehetővé téve az adott fotokémiai reakció kvantumhasznosítási tényezőjének [7] egyszerű és gyors meghatározását. Célom volt ezt egy olyan technikával megvalósítani, ami nem igényel speciális fotokémiai berendezéseket, ugyanakkor a reakció kvantitatív leírását lehetővé teszi viszonylag kis fényintenzitások mellett is. Ezáltal könnyű eldönteni, hogy a vizsgálni kívánt modellvegyület jó választásnak tűnik vagy sem napenergia hasznosítás szempontjából. A módszer kidolgozásához a fotoszintézisben is részt vevő vegyülettel, a kinonnal és származékaival foglalkoztam [7].

Érdekes volt egy másik fontos problémával is szembesülni, miszerint a halobenzokinonok és származékaik rákos betegségek kialakulását elősegíthetik [8,9]. A mai társadalomban a rákos betegségek száma exponenciálisan nő [10], a veszélyforrások megismerése és ezek ártalmatlanítása rendkívüli fontosságú.

Emiatt munkám során másik célom volt, hogy a halobenzokinonokat és származékait valamely módon átalakítsam. A halobenzokinonok átalakítására a keton-biszulfit addíciós reakciót használtam, melynek részletes kinetikai leírása is célként jelent meg előttem.

Alkalmazott módszerek és készülékek

Az 1,4-benzokinon (**Q**) és származékai (**Q-2,6-Cl₂**, **Q-2,5-Cl₂**, **QCl**, **QMe**, **QMe₂**) fotokémiai folyamatainak vizsgálatára egy speciális pH-sztát technikát alkalmaztam különböző pH-értékeken (pH_{set}). Az 1,4-benzokinonszármazékok (**QR**) fotoreakcióiban képződő hidroxikinonszármazékok (**QR-OH**) gyenge savak. Azaz, ha a mérés során állandó értéken tartjuk a pH-értékét, akkor a **QR-OH** képződése a hozzáadott lúg térfogatával időben jól követhető. Az 1. ábrán látható a rendszer felépítésének vázlatos rajza.



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

A hidrogénion koncentrációjának változását egy Metrohm hidrogénion szelektív üvegelektóddal mértem, amit ABU93 Triburette titrátorhoz kapcsoltam. A kezdeti pH-értékeket KOH vagy H₂SO₄ oldatok segítségével állítottam be, ezek koncentrációja pontosan ismert volt. A mérést a titrátor beépített programjával vezéltem, időben követtem a minta pH-értékeit, valamint a pH-érték állandón tartásához szükséges KOH oldat térfogatát. Fényforrásként Spectroline FC-100/F UV-A lámpát használtam, ez 365 nm hullámhosszon emittált. A lámpa fotonfluxusát aktinometriás méréssel határoztam meg. A pH-sztát mérés során az állandó hőmérsékletet (25,0±0,1 °C) Lauda K4R termosztáttal biztosítottam. A

mintákat kevertettem, amihez VWR Lab Disc mágneses keverőt és teflon bevonatú keverőmagot használtam. Argon gázzal (99,996%, Linde) buborékoltattam át a mintákat, hogy a levegőben lévő szén-dioxid beoldódását elkerüljem a mérések során.

HPLC analízissel igazoltam, hogy az általam használt pH-sztát technika jól alkalmazható **QR** fotokémiai reakcióinak követésére. A méréshez egy HP1090 folyadékkromatográfiás mérőműszert használtam, autosamplerrel és diódasoros detektorral. A mérések Hypersil ODS (100 × 4,6 mm, 3 μm) fordított fázisú kolonnán történtek. A komponensek izokratikus elválasztásához MeCN és 0,1 v/v% trifluor-ecetsav 18:82 elegyét alkalmaztam, a detektálás 200 és 280 nm-en történt. Az áramlási sebesség: 1 mL min⁻¹, az injektált térfogat: 20 μL volt. A mért kromatogramok kiértékelését a ChemStation program segítségével végeztük el (Agilent, Santa Clara, CA).

QR és kén(IV) reakcióinak kinetikai vizsgálata során azt találtam, hogy az elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó 1,4-benzokinonok (**Q-2,6-Cl₂**, **Q-2,5-Cl₂**, **QCl**) stopped-flow időskálás (gyors) reakcióban alakulnak át. A gyorskinetikai mérésekhez Applied Photophysics DX-17 MV Sequential megállított áramlásos mérőműszert használtam. A termosztálást Julabo F12-ED termosztát segítségével oldottam meg, valamennyi kinetikai mérésemet 25,0±0,1 °C-on végeztem el. A mérések során 99,99%-os nitrogén gázt alkalmaztam (Linde). A gyorskinetikai méréseknél a Pro-Data SX v2.5.0 programot használtam. Az Applied Photophysics DX-17 MV Sequential stopped-flow holt ideje 1,51±0,03 ms volt, amit 2,6-diklórfenol-indofenol és aszkorbinsav reakciójában, aszkorbinsav felesleg mellett határoztak meg [12].

Mátrixrang-analízishez, pK_s értékek meghatározásához, fotokémiai

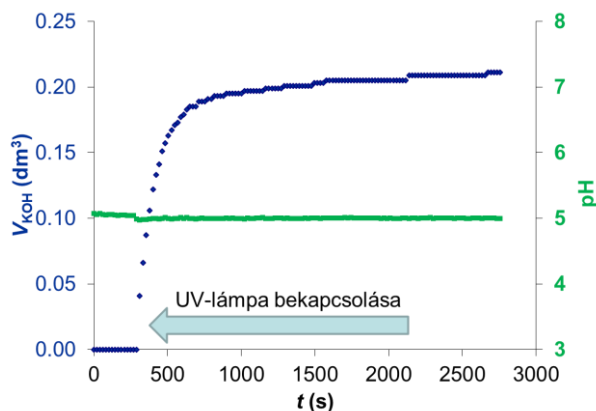
reakciók során kapott kinetikai görbék, továbbá **QR**-kén(IV) reakció során mért, illetve szimulált görbék kiértékeléséhez kinetikai illesztőszoftvereket használtam. MicroMath Scientist program [13] segítségével a legkisebb négyzetek módszerével illesztettem. ZiTa [14] kinetikai illesztő programmal nagyobb adathalmazok illesztését végeztem el. MatLab programot [15] mátrixrang-analízis vizsgálatokhoz használtam.

Új tudományos eredmények

1. Elsőként alkalmaztam pH-sztát technikát 1,4-benzokinonszármazékok pH változásával járó fotokémiai reakcióinak követésére, a reakciók kvantumhasznosítási tényezőinek a meghatározására.

Ismert, hogy a kinonok fény hatására diszproporciós reakcióban hidroxil- (**QR-OH**) és hidrokinonná (**OR-H₂**) alakulnak át [16–18]. Munkám során pH-sztát technikával elektronküldő (**QMe**, **QMe₂**) és elektronszívó (**Q-2,6-Cl₂**, **Q-2,5-Cl₂**, **QCl**) szubsztituenseket tartalmazó 1,4-benzokinonok fotokémiai reakcióit vizsgáltam széles pH tartományban [19].

A fotokémiai reakció követése során detektált kinetikai görbére egy példát a 2. ábra mutat. Megfigyelhető, hogy a pH_{set} értéke: 5,0 volt, amit a mérés közben KOH oldat hozzáadásával a rendszer állandó értéken tudott tartani (jobb oldali y tengely). Továbbá látható, hogy az UV-lámpa bekapcsolása előtt nem történt változás, majd ezt követően egy gyenge sav (**QR-OH**) képződött. A mintához adott KOH oldat térfogata (V_{KOH}) ennek képződésével arányos volt.



2. ábra: QMe pH-sztát mérése

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

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

Meghatároztam a kísérletek során alkalmazott optimális lúg- és kinonkoncentrációt, a megvilágítási időt, a beállított pH_{set} értékeket és ezek segítségével a vizsgált fotokémiai folyamatok kvantumhasznosítási tényezőit is megadtam.

2. Megalkottam egy egyenletet a pH-sztát mérések során kapott kinetikai görbék leírására, amely egyenlet bármely más, pH változással járó fotokémiai reakció vizsgálata során is alkalmazható, a paraméterek értékeinek megfelelő változtatásával.

A legtöbb kísérletet $\text{p}K_{\text{s}}(\text{QR-OH}) + 1,5 < \text{pH}_{\text{set}} < \text{p}K_{\text{s}1}(\text{QR-H}_2) - 1,5$ tartományban végeztem el. Ilyen kezdeti paraméterek esetén a pH-sztát kinetikai görbék a **QR-OH** képződését írják le, így a $\Phi_{\text{QR-OH}}$, azaz a hidroxi-kinonszármazék képződésének kvantumhasznosítási tényezője a következő módon adható meg:

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

ahol V_{KOH} : a mintához adott KOH oldat térfogata, c_{KOH} : a titrálószer pontos koncentrációja, ℓ : az optikai úthossz, $\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}$: az adott **QR** moláris abszorpciós koefficiense a gerjesztési hullámhosszon, Φ_p : a fényforrásként használt UV-lámpa fotonfluxusa. Ezzel az (1) egyenlettel azonban csak a kinetikai görbék első szakaszát (kezdeti sebességét) lehetett leírni. Figyelembe véve a további két egyenletet: ((2) és (3)),

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\Phi_p \Phi}{V_0 c_0} \left(1 - 10^{-\ell c_{\text{KOH}} c_0 ((1-\xi)\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + \xi\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}})/(c_{\text{KOH}} + \xi c_0)} \right) \frac{(1-\xi)\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}}{(1-\xi)\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + \xi\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}}} \quad (2)$$

$$V_{\text{KOH}} = \xi \alpha \frac{c_0 V_0}{c_{\text{KOH}}} \quad (3)$$

ezek összegzésével megadható a teljes kinetikai görbék illesztéseihez általam használt (4) összefüggés. A (2) egyenletben a ξ : a reakciókoordinátát jelöli, V_0 : a minta kezdeti térfogata (pH_{set} -értékének beállítását követően), $\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}}$: a fototermekek (**QR-H₂**, **QR-OH**) moláris abszorpciós koefficienseinek súlyozott átlaga 365 nm-en (gerjesztési hullámhosszon), c_0 : a kinonoldatok (**QR**) kezdeti koncentrációja.

$$\begin{aligned} \frac{dV_{\text{KOH}}}{dt} = \alpha \frac{\Phi_p \Phi}{c_{\text{KOH}}} & \left(1 - 10^{-\ell (\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}})) / (V_{\text{KOH}} + \alpha V_0)} \right) \\ & \cdot \frac{(\alpha V_0 c_0 - V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}}) \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}}{\alpha V_0 c_0 \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}} + V_{\text{KOH}} c_{\text{KOH}} (\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}} - \varepsilon_{\phi}^{\text{ini}})} \end{aligned} \quad (4)$$

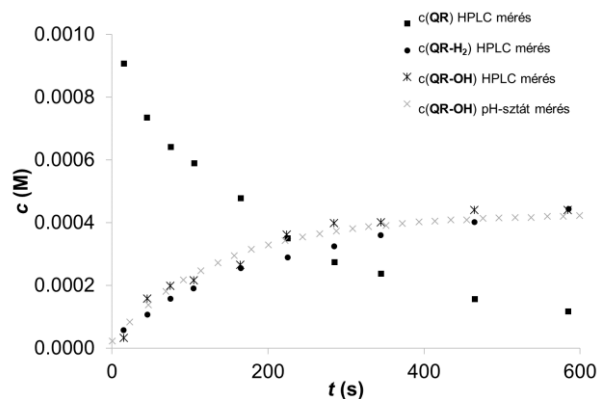
A számolások során a legtöbb paraméter rögzítve volt (Φ_p , ℓ , c_{KOH} , c_0 , V_0 , $\varepsilon_{\phi}^{\text{ini}}$ és $\varepsilon_{\phi}^{\text{fin}}$), melyek értékeit független kísérletek segítségével határoztam meg. Az UV-lámpa fotonfluxusát aktinometriás méréssel adtam meg. Az optikai úthossz pontos értékének megállapításánál figyelembe vettem a fény visszaverődését és szóródását is.

Kezdetben az irodalomban publikált $\text{QR-H}_2\text{:QR-OH} = 2\text{:}1$ aránnyal számoltam [20], azonban az illesztett görbék nem voltak jó egyezésben a mérés során kapott kinetikai görbékkel. Emiatt egy α paramétert vezettem be, ami a QR-OH moltörtje a fototermekekben ($[\text{Q-OH}]/([\text{Q-OH}] + [\text{Q-H}_2])$). Ezt az α paramétert is az illesztés során határoztam meg. Emellett természetesen a technika optimalizálásának célját, a fotokémiai reakciók kvantumhasznosítási tényezőjét, azaz a Φ értékét is kiszámoltam a (4) egyenlet segítségével.

Megállapítottam, hogy a pH-sztát technika és a felírt egyenlet jól használható fotokémiai folyamatok vizsgálatára. Néhány paramétert kell csak független kísérletben meghatározni: a fényforrásként használt lámpa fotonfluxusát (1.), a pH-érték megtartásához használt sav vagy lúg pontos koncentrációját (2.), az optikai úthosszt (3.), a megvilágított oldat kezdeti koncentrációját (4.) és a kezdeti mintatérfogatot (5.). Továbbá független kísérletben meg kell ismerni a moláris abszorpciós koefficiensek értékét (6.), a mérés során biztosítani kell az inert atmoszférát, a minta kevertetését és az állandó hőmérsékletet. Ha ez a hat kezdeti paraméter ismert, akkor ezeket a felírt egyenletbe helyettesítve más fotokémiai folyamat esetén is egyszerűen és gyorsan számolható a folyamat kvantumhasznosítási tényezőjének értéke.

3. Független kísérlettel alátámasztottam, hogy a pH-sztát technika jól alkalmazható 1,4-benzokínonszármazékok fotokémiai reakcióinak követésére.

Ahhoz, hogy bizonyítsam, hogy a pH-sztát technika jól alkalmazható a vizsgált fotokémiai reakciók követésére, szükség volt egy másik technikával is összehasonlíttanom az eredményeket (3. ábra). A HPLC analízis lényege szintén az volt, hogy a fotoreakcióban képződő **QR-OH** és **QR-H₂** képződését kövessem.



3. ábra: Hidroxi-kinon koncentrációjának meghatározása

HPLC és pH-sztát technikával [11]

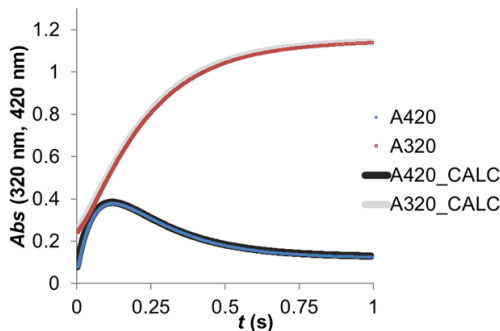
$$c(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}, V(\text{Q-2,5-Cl}_2) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3, \text{pH} = 3,97,$$

teljes megvilágítási idő = 10 min

A termékeket az UV-spektrumuk és az elúció sorrendje alapján azonosítottam. Az analízis során 10 percig világítottam a kinonoldatot (**Q-2,5-Cl₂**) és közben adott időpillanatokban mintákat vettem, amiket HPLC technika segítségével analizáltam. A két technikával mért **QR-OH** koncentrációkat összevetve jó egyezést kaptam (3. ábra).

4. Bizonyítottam, hogy a QR-kén(IV) reakció koncentráció-, hőmérséklet- és pH-függő mérései során detektált kinetikai görbék kétexponenciális függvénnyel jól leírhatók nem pszeudo-elsőrendű körülmények között is. Javaslatot tettem a QR-kén(IV) reakciót leíró modellre.

A koncentráció-, hőmérséklet- és pH-függő kinetikai mérések során detektált kinetikai görbéket egy, majd két hullámhosszon együttesen illesztettem kétexponenciális függvénnyel. Egy, illetve két különböző hullámhossz esetén is ugyanazt a két pszeudo-elsőrendű sebességi állandót kaptam adott kísérleti körülmények között. A 4. ábrán az illesztésekre egy példa látható, a pontok a mérési adatokat, míg a vonalak az illesztések során kapott görbéket jelölik.



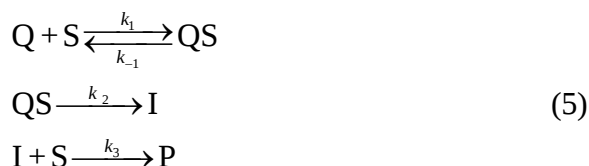
4. ábra: **Q-2,5-Cl₂** és kén(IV) reakciójában mért abszorbanciaváltozás illesztései kétexponenciális függvénnyel MicroMath Scientist programban

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

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

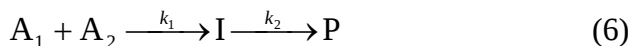
Az exponenciális illesztés széles körben használt, de csak abban az esetben triviális, ha az egyik reagens nagy feleslegben van a másik

reagenshez képest. Méréseim során a reagensek koncentrációi összemérhetők voltak, azonban a kapott kinetikai görbék jól leírhatók voltak a mérési pontokra történő kétexponenciális illesztéssel. Javaslatot tettem a reakciót leíró modellre is, ami a következő volt:



5. $A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$ modell reakció matematikai leírása igazolta, hogy a skálázott kinetikai görbék kétexponenciális függvénnyel illeszthetők. Bizonyítottam, hogy a kísérlet során meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók értékei a globális illesztések előtt jól becsülhetők.

A **QR-kén(IV)** reakció leírására egy modellt (5) alkottam, a számolásokhoz MicroMath Scientist és ZiTa szoftvereket használtam. A legtöbb koncentrációarány esetében az első lépés visszafelé folyamata elhanyagolható volt, így az egyszerűsített modellben ((6) egyenlet), ezt már nem vettem figyelembe.

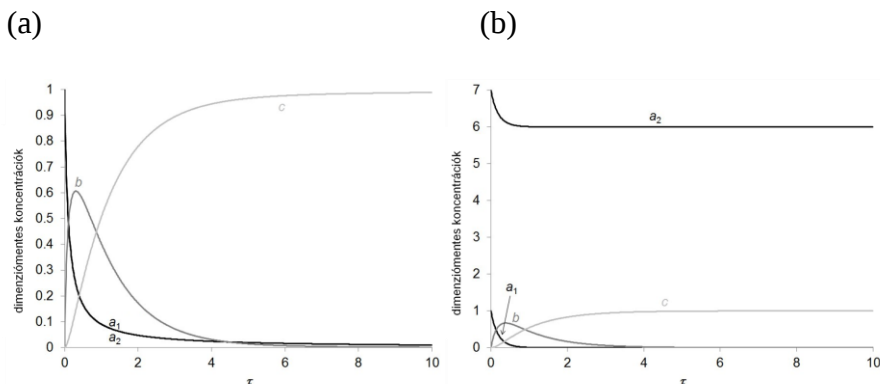


Az alkalmazott modellben az A_1 és az A_2 két különböző reagenst jelent. Ezen két reagens reakciójának első lépésében több – nem reaktív – termék is keletkezhet az I mellett, viszont ezek nem befolyásolják a reakció matematikai leírását.

A legtöbb kétlépéses folyamat analitikus megoldása ismert [21–23], azonban a differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldása egyszerű, illesztőszoftverekkel megadható.

Az (6) modellben összesen 6 paraméter szerepelt: a négy kezdeti koncentráció és a két sebességi együttható. Az analízis során azt feltételeztük, hogy kezdetben az intermedier, illetve a termék nincs jelen, csak a két reaktáns (A_1 és A_2). A számoláshoz célszerű volt skálázott koncentrációkat (a_1 , a_2 , b , c), sebességi együtthatót (κ), az A_1 és A_2 arányát (σ) és skálázott időt használni. Az így bevezetett skálázott mennyiségek eredményeként a differenciálegyenletek már csak két paramétert tartalmaztak: a κ -t és a σ -t.

A matematikai analízis során a kísérleti hibák kiküszöbölésére kinetikai görbéket generáltam, amivel egy 10×11 -es mátrixot hoztam létre. A paraméter készlet a következő volt: $10 \geq \sigma \geq 1$ és $10 \geq \kappa \geq 0,1$. A generált görbéket kétexponenciális függvénnyel illesztettem (5. ábra).



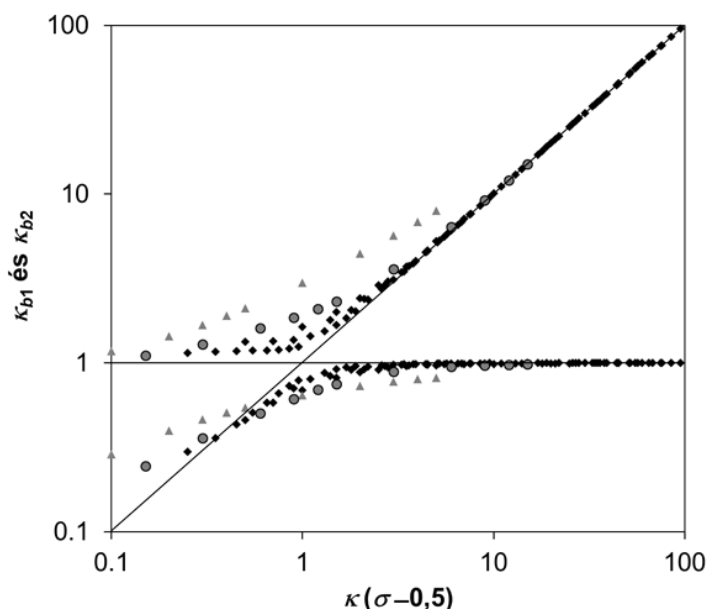
5. ábra: Szimulált kinetikai görbék

A_1 , A_2 , P és I dimenziómentes koncentrációinak (a_1 , a_2 , b , c) változása
a skálázott idő (τ) függvényében [24]

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

Megvizsgáltam az illesztések hibáit, valamint a kapott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók értékeit. Átfogó matematikai analízissel bizonyítottam, hogy bár a kinetikai görbék leírása ezen modell (6) alapján csak bonyolult matematikai formulával (hipergeometrikus függvényvel) lehetséges, kétexponenciálissal jól közelíthető.

A **QR-kén(IV)** közötti reakció pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatói jól becsülhetők a 6. ábrát felhasználva, még a globális illesztések elvégzését megelőzően, a különböző arányoknál mért abszorbanancia-idő görbék kétexponenciális illesztéseinek pszeudo-elsőrendű sebességi állandói alapján (κ_1^m és κ_2^m).



6. ábra: A szimulált kinetikai görbék kétexponenciális illesztéseiből kapott skálázott sebességi együtthatók (κ_{b1}, κ_{b2}) értékei a $\kappa(\sigma - 0,5)$ függvényében.

Mindkét tengely logaritmikus.

(Szürke háromszög a $\sigma = 1$, a szürke kör $\sigma = 2$ esetén kapott értékeket mutatják, feketével az összes többi számolás eredménye látható.) [24]

Az eredmények hasznosítási lehetőségei

Az általam használt pH-sztát technika más fotokémiai reakciók kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározására is alkalmas, ha az pH-változással jár együtt. Egyedül a fentebb említett 6 paramétert kell független kísérletben meghatározni és a felírt egyenletet (4) használni. A kvantumhasznosítási tényező megismerése a napenergiahasznosítás szempontjából hasznos, segít eldönteni, hogy az adott modell vegyülettel érdemes vagy sem további kísérleteket végezni.

A reakciók teljes kvantitatív leírása ma már fontos célként jelenik meg a kémia területén is. A kísérleti megfigyelések során mért adatok pontos értelmezése, vagy akár egy modell megalkotása a kémiai kinetika központi kérdése. Általánosan használatos az exponenciális illesztés, bár a legtöbb kinetikai munka során ez csak megfigyeléseken alapszik. Az általam részletesen megvizsgált egyszerű modellel (6) most már bizonyított, hogy a kétexponenciális függvény alkalmazásával kinetikai görbék leírása nem pszeudo-elsőrendű körülmények között is lehetséges.

Tudományos közlemények

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. Virág Kiss, Gábor Lehoczki, Katalin Ósz

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

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

IF: 2,344

2. Virág Kiss, Katalin Ósz

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

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

IF: 1,416

3. Éva Józsa, Virág Kiss, Katalin Ósz

Photochemical Processes of 1,4-Benzoquinones in Aqueous Medium

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

IF: 2,891 (2017)

Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények

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

Kinetic studies of hydroxyquinone formation from water soluble benzoquinones

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

IF: 3,086



Nyilvántartási szám: DEENK/285/2018.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Kiss Virág
Neptun kód: X7YCSA
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10051332

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

1. Józsa, É., **Kiss, V.**, Ősz, K.: Photochemical processes of 1,4-benzoquinones in aqueous medium.
J. Photochem. Photobiol. A-Chem. 360, 166-173, 2018. ISSN: 1010-6030.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.024>
IF: 2.891 (2017)
2. **Kiss, V.**, Ősz, K.: Double Exponential Evaluation under Non-Pseudo-First-Order Conditions: A Mixed Second-Order Process Followed by a First-Order Reaction.
Int. J. Chem. Kinet. 49 (8), 602-610, 2017. ISSN: 0538-8066.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/kin.21100>
IF: 1.416
3. **Kiss, V.**, Lehoczki, G., Ősz, K.: Mathematical description of pH-stat kinetic traces measured during photochemical quinone decomposition.
Photochem. Photobiol. Sci. 16 (4), 519-526, 2016. ISSN: 1474-905X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C6PP00333H>
IF: 2.344





További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (1)

4. Józsa, É., Purgel, M., Bihari, M., Fehér, P. P., Sustyák, G., Várnagy, B., **Kiss, V.**, Ladó, E., Ösz, K.: Kinetic studies of hydroxyquinone formation from water soluble benzoquinones.
New J. Chem. 38 (2), 588-597, 2014. ISSN: 1144-0546.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3nj01274c>
IF: 3.086

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 9,737

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre):
6,651**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudománymetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2018.08.24.



Hivatkozások/References

- [1] R.A. Berner, The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition, *Nature*. 426 (2003) 323–326.
- [2] M. Hook, X. Tang, Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change, *Energy Policy*. 52 (2012) 797–809.
- [3] S.K. Michael Hoel, Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming, *Resour. Energy Econ.* 18 (1996) 115–136.
- [4] M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas, Alternative energy technologies, *Nature*. 414 (2001) 332–337.
- [5] J.S. Machele, S.S. Haramkar, V.C. Renge, Review on solar fuels, *Sci. Rev. Chem. Commun.* 3 (2013) 100–109.
- [6] Y. Tian, C.Y. Zhao, A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications, *Appl. Energy*. 104 (2013) 538–553.
- [7] T.J. Monks, R.P. Hanzlik, G.M. Cohen, D. Ross, D.G. Graham, Quinone chemistry and toxicity, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 112 (1992) 2–16.
- [8] S.E. Hrudey, J.W.A. Charrois, *Disinfection by-products : relevance to human health*, IWA, London, 2012.
- [9] C.M. Villanueva, K.P. Cantor, J.O. Grimalt, N. Malats, D. Silverman, A. Tardon, R. Garcia-Closas, C. Serra, A. Carrato, G. Castano-Vinyals, R. Marcos, N. Rothman, F.X. Real, M. Dosemeci, M. Kogevinas, Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools, *Am. J. Epidemiol.* 165 (2006) 148–156.
- [10] A. Jemal, F. Bray, M.M. Center, J. Ferlay, E. Ward, D. Forman, Global cancer statistics, *CA. Cancer J. Clin.* 61 (2011) 69–90.
- [11] V. Kiss, G. Lehoczki, K. Osz, Mathematical description of pH-stat kinetic traces measured during photochemical quinone decomposition, *Photochem. Photobiol. Sci.* 16 (2017) 519–526.
- [12] B. Tonomura, H. Nakatani, M. Ohnishi, J. Yamaguchi-Ito, K. Hiromi, Test reactions for a stopped-flow apparatus: reduction of

- 2,6-dichlorophenolindophenol and potassium ferricyanide by l-ascorbic acid, *Anal. Biochem.* 84 (1978) 370–383.
- [13] U. Salt Lake City, Scientist 2.01, MicroMath Software, (1995).
- [14] G. Peintler, ZiTa, version 5.0; a comprehensive program package for fitting parameters of chemical reaction mechanism, University, Szeged, Hungary, (n.d.).
- [15] I. The Mathworks, MatLab for Windows, version 4.2c1, Natick, MA, USA, (1994).
- [16] F. Poupe, A polarographic investigation of photochemical changes in quinones, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 12 (1947) 225–236.
- [17] H.-I. Joschek, S.I. Miller, Photooxidation of phenol, cresols, and dihydroxybenzenes 1,2, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3273–3281.
- [18] K.C. Kurien, P.A. Robins, Photolysis of aqueous solutions of p-benzoquinone: a spectrophotometric investigation, *J. Chem. Soc. B.* (1970) 855–859.
- [19] É. Józsa, V. Kiss, K. Ósz, Photochemical processes of 1,4-benzoquinones in aqueous medium, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 360 (2018) 166–173.
- [20] G. Lente, J.H. Espenson, Photoreduction of 2,6-dichloroquinone in aqueous solution: Use of a diode array spectrophotometer concurrently to drive and detect a photochemical reaction, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 163 (2004) 249–258.
- [21] G. Lente, *Deterministic kinetics in chemistry and systems biology*, 1st ed., Springer International Publishing, Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2015.
- [22] J.H. Espenson, *Chemical kinetics and reaction mechanisms*, 2nd Editio, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [23] P. Érdi, G. Lente, *Stochastic Chemical Kinetics. Theory and (Mostly) Systems Biological Applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2014.
- [24] V. Kiss, K. Osz, Double exponential evaluation under non-pseudo-first-order conditions: A mixed second-order process followed by a first-order reaction, *Int. J. Chem. Kinet.* 49 (2017) 602–610.