

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR
KÉMIAI INTÉZET
FIZIKAI KÉMIA ÉS ANYAGTUDOMÁNY TANSZÉK

1,4-benzokinon-származékok fotokémiai bomlása vizes közegben



Témavezető: Dr. Ósz Katalin
Egyetemi docens
PTE, TTK, Kémiai Intézet,
Fizikai Kémia és Anyagtudomány Tanszék

Készítette: Csonka Krisztina
Vegyész MSc szak

PÉCS, 2023

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések.....	1
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1. Az 1,4-benzokinon származékai, általános jellemzői	3
2.2. Az 1,4-benzokinon, valamint redukált és oxidált származékainak szerkezeti és spektroszkópiai tulajdonságai	6
2.3. Az 1,4-benzokinonok fotokémiája.....	9
2.4. A kinonok elektrokémiája.....	12
2.5. Átfolyásos galváncellák (Flow battery).....	14
2.6. Spektrofotométer, mint fotoreaktor	17
3. Kísérleti körülmények és felhasznált módszerek	19
3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek.....	19
3.2. Alkalmazott mérési módszerek.....	21
3.2.1. PhotoCube™ fotoreaktor.....	21
3.2.2. UV-látható spektrofotométer.....	22
3.3. Alkalmazott szoftverek	23
3.3.1. MATLAB	23
4. Mérési eredmények és kiértékelésük.....	24
4.1. A PhotoCube™ fotoreaktor lámpáinak emissziós spektruma	24
4.2. Az 1,4-benzokinon-származékok spektrumának a vizsgálata, valamint a fotokémiai bomlásuk.....	27
4.2.1. 2,5-diklór-1,4-benzokinon	30
4.2.2. 2,6-diklór-1,4-benzokinon	35
4.2.3. A 2,5-diklór- és a 2,6-diklór-1,4-benzokinon fotoreakciójának az összehasonlítása	39

4.2.4. 2,6-dimetil-1,4-benzokinon	41
4.2.5. 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon	49
4.2.6. 2,6-di-terc-butil-1,4-benzokinon	53
4.3. A hőmérséklet változásának hatása a fotoreakció sebességére	55
5. Összegzés	57
6. Köszönetnyilvánítás	59
7. Irodalomjegyzék	60

1. Bevezetés és célkitűzések

Életünket jelentősen befolyásolja a környezetünkben kinyerhető energia minősége és mennyisége, mely származhat a korlátos mennyiségben előforduló fosszilis energiahordozókból, vagy a korszerűbb megoldást jelentő megújuló energiaforrások kiaknázásából.

Napjainkban az egyre növekvő igény szint miatt kulcsfontosságúvá vált a megfelelő energiaellátás. Emellett azonban egyre fontosabbá válik a környezetbarát energiaforrások használata is, amilyen például a napenergia.

A napfény kémiai energiává történő átalakítására létrehozott átfolyós galváncellákat fejlesztő kísérletek az elmúlt években kedvelt kutatási célvegyületekké tették a kinonokat (egyrészt 1,4-benzokinonokat, másrészt antrakinonokat), mint oldott állapotú energiatárolókat. Ezek jól alkalmazhatóak lehetnek vízdioxidosságuknak köszönhetően, illetve amiatt, hogy a szubsztituensek változtatásával hangolhatóak a különböző fizikai és kémiai tulajdonságaik, valamint reverzibilis redoxireakciókban vesznek részt. ^[1]

A kinontartalmú újratölthető akkumulátorok a fényenergia elektromos árammá alakításának ígéretes eszközei lehetnek, amelyek elsősorban a kinonok redoxitulajdonságait hasznosítják. A napenergiát közvetlenül elektromos árammá átalakító bioelektrokémiai cellákban – a természetben lejátszódó fotoszintézist véve alapul – először 1,4-benzokinon-származékot alkalmaztak redoximediátorként. ^[2]

A kinonszármazékok biológiai folyamatokban (fotoszintézis, terminális oxidáció) is előfordulnak, az elektrontranszportban fontos szerepet betöltő vegyületek. Vizes közegben lejátszódó fotoreakciójuk termékei ideális esetben a hidrokinon és az oxigén. Emellett azonban melléktermékként hidroxikinon is keletkezik. Az utóbbi időben ígéretes fizikai tulajdonságai, valamint költséghatékonysága miatt fontos kutatási terület lett a kinonok vizes oldatát tartalmazó átfolyós galváncellák (flow battery) építése, amelyben a fotokatalizált kinon/hidrokinon átalakuláson alapul az áramtermelése. A cella tulajdonságainak hangolása viszonylag egyszerű, mivel a kinonok szelektív funkcionálisával befolyásolhatjuk a kinon vízdioxidosságát, a feszültséget, az elektródreakció sebességét és a cella energiasűrűségét is. ^[3]

Diplomamunkám során ezeket a fotokémiai reakciókat (melyeket korábban diódasoros spektrofotométerben már többen is vizsgáltak, például 2-terc-butil-1,4-benzokinon, 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon, 2,3-dimetoxi-5-metil-p-benzokinon és nátrium-antrakinon-2-szulfonát származékok esetében) egy PhotoCube™ fotoreaktorban terveztem vizsgálni. A fotoreaktorban hagyományos, áramlásos és "stop-flow" kémiai reakciók hajthatóak végre, többféle hullámhosszú (365, 395, 457, 500, 523, 595, 623 nm és fehér) gerjesztő fénnel. A LED teljesítmény színenként 128 W-ig változtatható. Akár több hullámhossz is használható egyszerre gerjesztésre. A reaktortér 20-80 °C tartományban termosztálható. Különböző elektronszívó és elektronküldő szubsztituensekkel ellátott 1,4-benzokinon-származékokat alkalmaztam, név szerint: 2,5-diklór-1,4-benzokinon, 2,6-diklór-1,4-benzokinon, 2,6-dimetil-1,4-benzokinon, 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon és 2,6-di-terc-butil-1,4-benzokinon.

A mérések során pedig egyik célom a fotoreaktorral és a diódasoros spektrofotométerrel mért kinetikai görbéknek az összehasonlítása volt.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az 1,4-benzokinon származékai, általános jellemzői

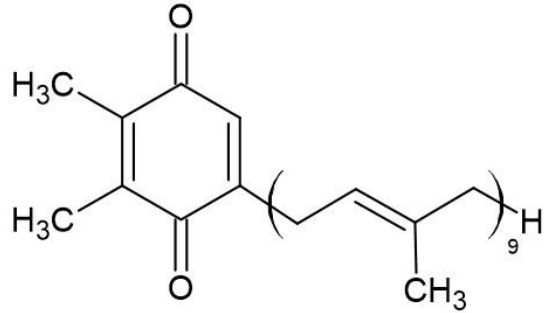
A benzokinonok családjába tartozó vegyületek alapjául az 1,4-benzokinon, másnéven *p*-benzokinon szolgál (1. ábra). Széles körben elterjedtek a természetben, túlnyomórészt virágos növényekben, gombákban és zuzmókban fordulnak elő. Kisebb mennyiségben megtalálhatóak harasztokban, szivacsokban, algákban, tüskésbőrűekben, illetve többféle tengeri állatban és ízeltlábúban egyaránt. ^[4, 5]



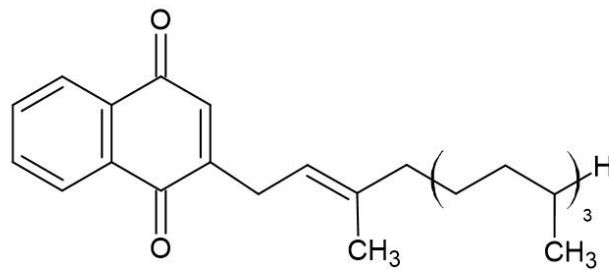
1. ábra: Az 1,4-benzokinon szerkezete

A természetben előforduló kinonok évezredek óta felkeltették az ember figyelmét, kezdetben élénk színeik, színezékként és kábítószerként való lehetséges felhasználásuk miatt. A különböző forrásokból izolált különböző színű pigmenteket kinonoid vegyületekként azonosították. A jelenleg kinonokat hatóanyagként tartalmazó növények nyers készítményeit több mint 4000 évig alkalmazták tisztítószerként vagy gyógyszerként. Számos, a természetben előforduló kinon antibiotikus és tumorellenes tulajdonságainak felfedezése felkeltette a tudósok érdeklődését gyógyszerként való felhasználásuk feltárása iránt. ^[4]

Az 1,4-benzokinonok fontos vegyületek az élő szervezetek számára. Szerepelnek a fotoszintetikus elektrontranszportláncban. Az egyik ilyen az 1,4-benzokinon alapvázra épülő plasztokinon (2. ábra). Ezenkívül fontos az elektrontranszportban a naftakinonok vegyületcsaládjába tartozó fillokinon, más néven K₁-vitamin (3. ábra). ^[6] A K₁-vitamin nagyon fontos a véralvadásban ^[7] az azonban kevésbé ismert, hogy a K₁-vitamin szerepe csak közvetett a folyamatban. ^[8]

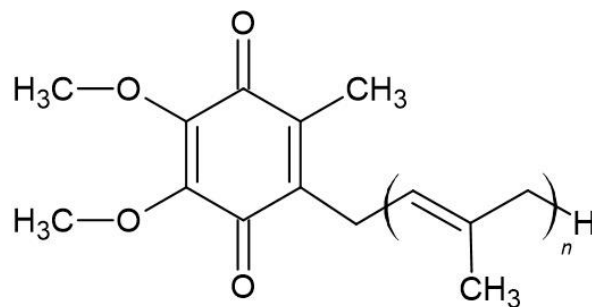


2. ábra: Plasztokinon szerkezete



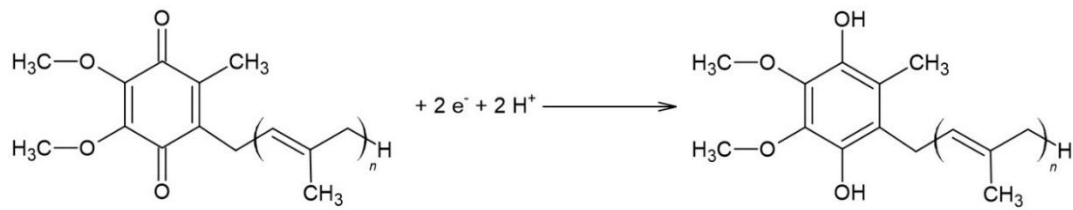
3. ábra: Fillokinon szerkezete

Az 1,4-benzokinon-származékok közé tartozik az ubikinon (koenzim Q₁₀; CoQ₁₀) (4. ábra). A sejtekben található koenzim Q₁₀ fontos szerepet játszik a terminális oxidációban. A légzési elektrontranszportláncban a redukált kofaktorok (redukált nikotinamid-adenin-dinukleotid (NADH) és FADH₂), valamint a citokróm b-c₁ komplex közötti elektrontranszfert segíti elő. Hidrofób sajátsága miatt a természetes CoQ₁₀ csak három fizikai állapotban lehet jelen: lipid kettős rétegekben oldódik, micelláris aggregátumokat képez, illetve fehérjékhez kötődik. A képletben szereplő n érték emlősök esetében 9 és 10, rágcsálóknál csak 9. ^[9] Az ubikinon a flavin-mononukleotid (FMN) működési mechanizmusában is szerepet játszik a CoQ₁₀. ^[10]



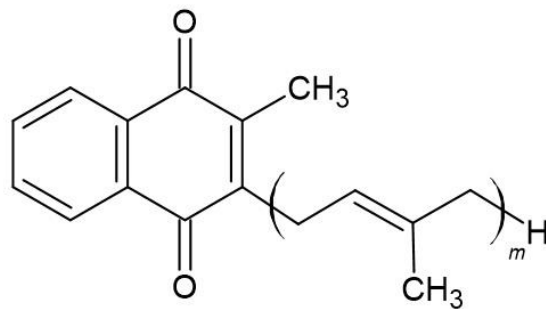
4. ábra: Ubikinon szerkezete

Fontos biológiai szerepe azzal magyarázható, hogy két elektron és két proton felvételével szemikinonon keresztül az ubikinonból ubikinol lesz (5. ábra).^[11]



5. ábra: Az ubikinon és az ubikinol közötti redoxireakció

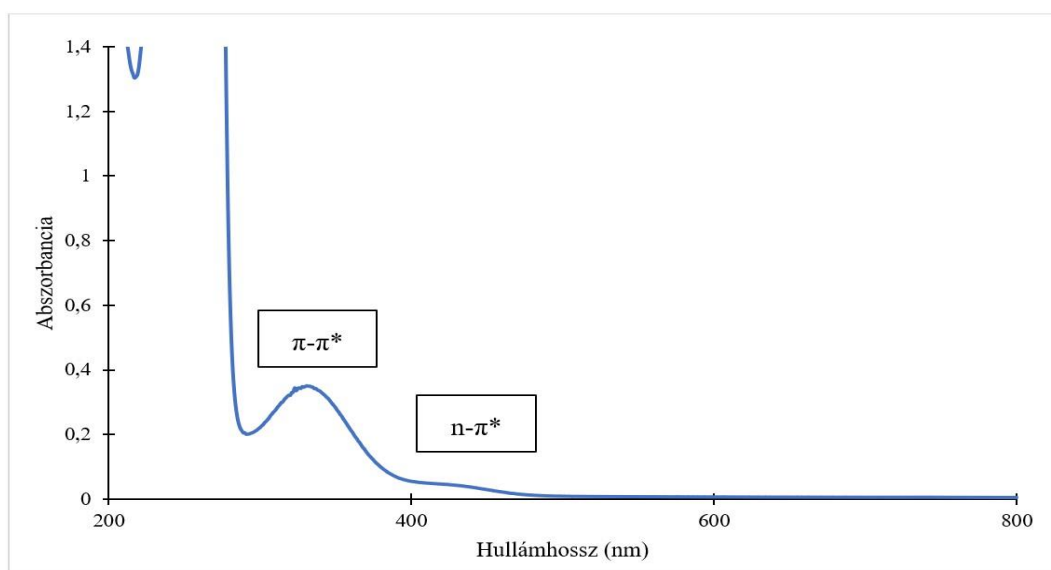
Számos archebaktériumban a NADH és a citokróm b-c1 komplex között a menakinon (6. ábra) biztosítja az elektronok szállítását.^[12]



6. ábra: Menakinon szerkezet

2.2. Az 1,4-benzokinon, valamint redukált és oxidált származékainak szerkezeti és spektroszkópai tulajdonságai

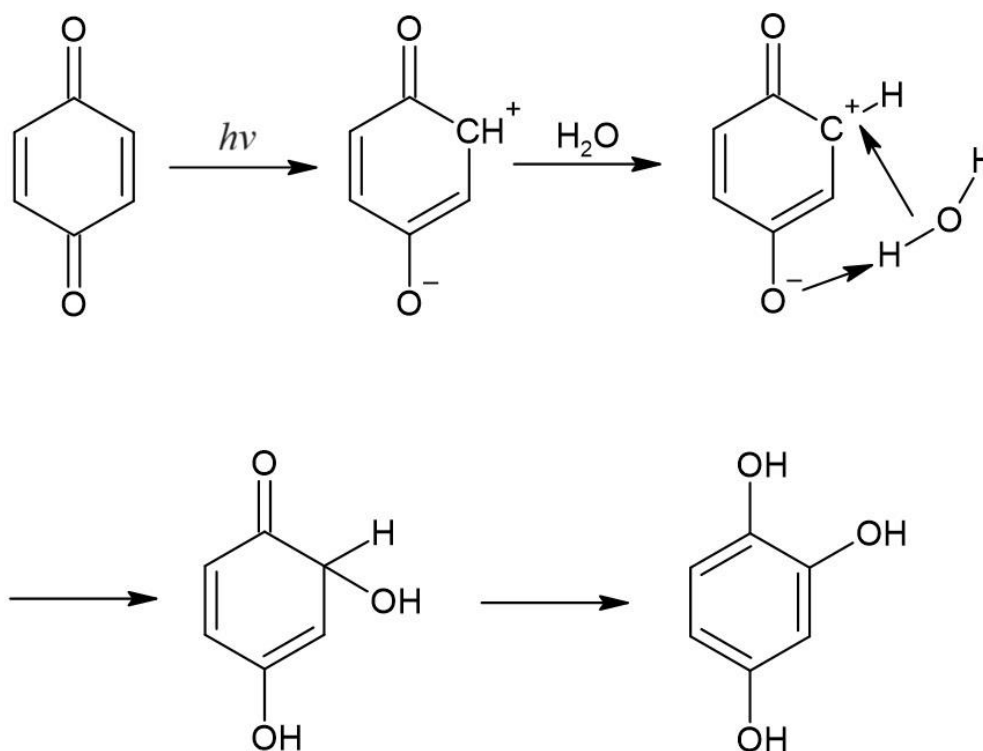
Az 1,4-benzokinon molekula konjugált kromofór csoportokat tartalmaz, ilyenek a C=C és C=O kötések. Ennek megfelelően az 1,4-benzokinonok molekulapályáinak három típusa van: σ , π , illetve n . Fény hatására ezek a molekulaorbitálok gerjesztett állapotba kerülnek. Ezek az elektronátmenetek másképpen zajlanak le a különböző hullámhossz-tartományokban. A $\sigma-\pi^*$ átmeneteknek megfelelő sávok a vákuum ultraibolya tartományában, nagy energiáknál helyezkednek el, így nem játszanak jelentős szerepet a fotokémiai reakciókban. A $\pi-\pi^*$ átmenetek sávjai az ultraibolya tartományban, az $n-\pi^*$ átmenetek megfelelő sávok pedig a spektrum látható tartományában találhatók. ^[13] Ezek a sávok az 1,4-benzokinon-származékoknál is megfigyelhetők. A 2,6-dimetil-1,4-benzokinon vizes oldatának abszorpciós maximumaihoz rendelhető elektronátmeneteket a 7. ábra szemlélteti.



7. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinon vizes oldatának abszorpciós maximumaihoz rendelhető elektronátmenetek

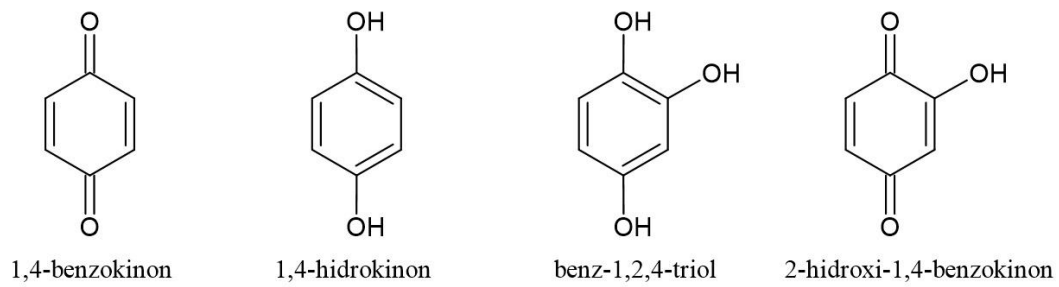
A benzokinonnak és származékainak jelentős a fotokémiája, amely a közegtől nagy mértékben függ. Az 1,4-benzokinon telített vizes oldata, amely körülbelül $0,125 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú, napfénynek kitéve savas és semleges közegben egyaránt instabil. Viszont, ha az oldatot sötétben készítjük és tároljuk, akkor spektrofotometriai szempontból stabil. Nagyobb pH-n, különösen $\text{pH} = 9$ felett, egyre kevésbé inert a rendszer. ^[14]

Az 1,4-benzokinon vizes oldatának fotolízise során fő termékként izolálható a hidrokinon, ezen felül közttermékként kimutatható volt a reakció során az 1,2,4-trihidroxi-benzol és a 2-hidroxi-1,4-benzokinon. Arra lehet következtetni ezekből, hogy az 1,4-benzokinon fotolízise vizes oldatokban kétlépcsős folyamat. Az első lépés az 1,4-benzokinon és a víz UV-fény által katalizált reakciójából az 1,2,4-trihidroxi-benzol kialakulása. A második lépés az 1,2,4-trihidroxi-benzol reakciója az 1,4-benzokinonnal, melynek eredménye a hidrokinon, illetve a 2-hidroxi-1,4-benzokinon, amely vízben instabil. ^[15] A reakció első lépését a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra: Vízben oldott 1,4-benzokinon fotoreakciójának első lépése

Az 1,4-benzokinon redukált formája az 1,4-hidrokinon, mely savas és semleges oldatban stabilis vegyület, viszont oxigén hatására lúgos közegben kinonná oxidálódik vissza. Az 2-hidroxi-1,4-benzokinon redukált származéka a benz-1,2,4-triol, mely savas körülmények között instabil vegyület. Molekuláris oxigén hatására hamar 2-hidroxi-1,4-benzokinonná alakul. ^[14] Az 1,4-benzokinon, valamint redukált és oxidált származékainak szerkezeti képlete a 9. ábrán látható.



9. ábra: Az 1,4-benzokínon, valamint redukált és oxidált származékainak szerkezeti képlete

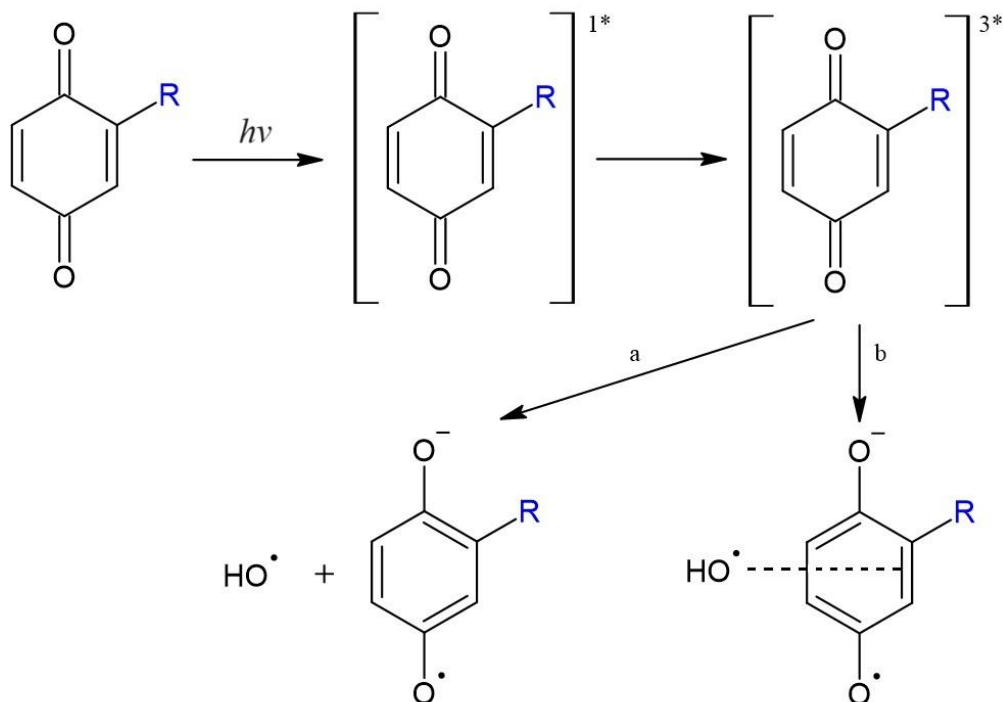
2.3. Az 1,4-benzokinonok fotokémiája

A kinonok fotokémiája a triplett gerjesztett állapotnak köszönhető, mely a szinglett állapotból gyors, spinváltó átmenet során alakul ki. Gerjesztés során szinglett állapot alakul ki, amely kétféleképpen alakulhat tovább. Az első lehetőség az, hogy a vizet oxidálva hidrokinont és elemi oxigént képez. A másik reakcióban gerjesztett szinglett állapotból spinváltó átmenet hatására triplett állapot alakul ki, amelyből 1:1 sztöchiometriával hidroxikinon és hidrokinon alakul ki egy molekula víz felhasználásával. ^[16]

A triplett állapot élettartama vizes közegben kisebb, mint 0,5 μ s. ^[17, 18] Az átalakulás kvantumhasznosítási tényezője megközelítőleg egységnyit. ^[19]

A 20. század elején Hartley és munkatársai, valamint Leighton és Forbes vizsgálni kezdték az 1,4-benzokinon vizes oldatában fény hatására bekövetkező változásokat spektrofotometriásan. ^[20, 21, 22] A kísérletek azt mutatták, hogy az anyag részben közvetlenül 1,4-hidrokinonná, részben pedig 1,4-hidrokinonná és 2-hidroxi-1,4-benzokinonná alakul át benz-1,2,4-triolon keresztül. ^[19, 23]

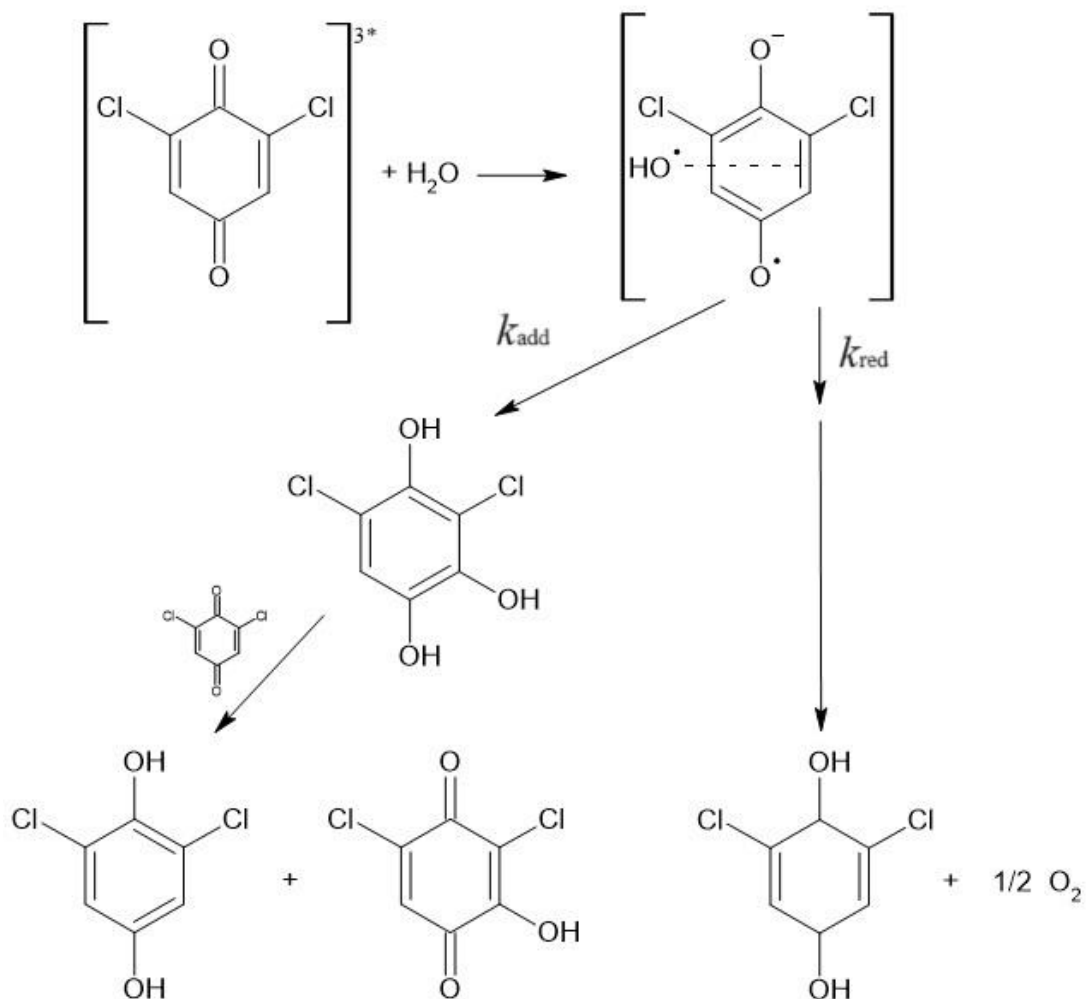
Ononye és Bolton az 1,4-benzokinon vizes oldatának vizsgálata során megfigyelték a szemikinongyök jelenlétét a fototermekek közvetlen elektronspin rezonancia spektroszkópiás (ESR) analízise során. ^[24, 25] Feltételezésük szerint a gerjesztett triplett kinon a vízmolekulától egy hidrogénatomot von el, így hidroxilgyök (OH•) és szemikinongyök keletkezik. Alegria és munkatársai gyökcsapdázási kísérletei is OH• képződésre (10.a ábra) utaltak. ^[26, 27] Pochon és munkatársai a 2-metil-1,4-benzokinon oldathoz gyökfogó vegyületet (5,5-dimetil-pirrolin-N-oxid; DMPO) adtak. Az oldat megvilágítása során megfigyelték, hogy az OH• csapdázási reakció nem a szabad OH•-re jellemző kinetika szerint játszódott le. Szabad OH• nem képződött, viszont a szemikinongyök és az OH• adduktuma keletkezhetett (10.b ábra). E mechanizmusok megkülönböztetésének van néhány gyakorlati következménye. A szabad OH• gyök várhatóan reaktívabb és kinetikailag kevésbé szelektív a különböző szubsztrátumokkal való reakciójában. Az OH•-szemikinongyök komplex várhatóan a szabad OH•-hoz képest valamelyest csekélyebb reaktivitást mutat, és kinetikailag szelektívebb. ^[19] A kétféle mechanizmust mutatja a 10. ábra.



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

Az oxidációs végtermékeket hosszú ideig nem, vagy hibásan határozták meg. Több kutatásban is hidrogén-peroxid (H_2O_2) keletkezését írták le. Lente és Espenson kísérleteket végeztek annak megállapítására, hogy a javasolt oxidációs termékek közül (H_2O_2 vagy O_2) melyik képződik. 2,6-diklór-1,4-benzokinon fotoreakcióját vizsgálták. A H_2O_2 jelenlétét kálium-jodid-oldat segítségével vizsgálták, figyelve a I_3^- (trijodid-ion) képződését jelző nagymértékű abszorbanciaváltozást. A kísérletet a fotolizált oldattal végezték el, amely már nem tartalmazott 2,6-diklór-1,4-benzokinont, mivel ez a vegyület szintén oxidálja a jodidiont. Ilyen körülmények között a molekuláris oxigén a jodidionnal nem lép reakcióba. A kísérlet eredménye azt mutatta, hogy a fotolizált oldatban nem volt jelen H_2O_2 . Az oldatban az oxigénfejlődés lehetőségét oxigénszelektív elektróddal mérték, amely azt mutatta, hogy a fotoreakció kezdeti szakaszában az oxigén koncentrációja gyorsan növekedett, majd a telítési koncentráció elérése után buborékolás kíséretében O_2 szabadult fel az oldatból. 1H -NMR és GC-MS vizsgálataik alapján a reakció végtermékei a 2,6-diklór-1,4-hidrokinon és a 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon volt. A fotolízis termékeinek keletkezésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke a 2,6-diklór-1,4-hidrokinonra 0,98, 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinonra 0,52, a 2,6-diklór-1,4-benzokinon bomlására nézve pedig 1,5. A fotoreakcióban keletkezett 2,6-diklór-1,3,4-trihidroxi-benzol redukálja a kinont (11. ábra, k_{add}), ez okozza az 1-nél nagyobb kvantumhasznosítási tényezőt. Nagyobb

arányban keletkezett hidrokinon, mint a hidroxikinon-származék. Ez arra utal, hogy más úton is képződhet a hidrokinon. Valószínűleg a triplett kinon két hidrogénatomot von el a víztől, így O_2 felszabadulása közben hidrokinonná alakul (11. ábra, k_{red}). [28]

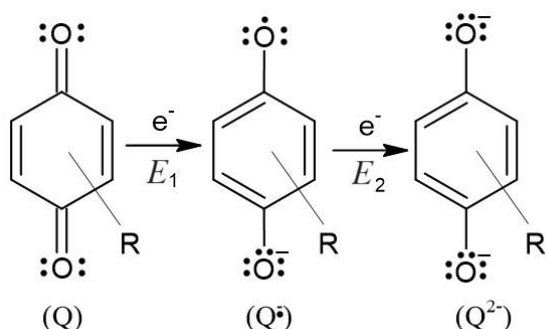


11. ábra: 2,6-diklór-1,4-benzokinon vizes közegű fotolízisére javasolt termikus reakciók

2.4. A kinonok elektrokémiája

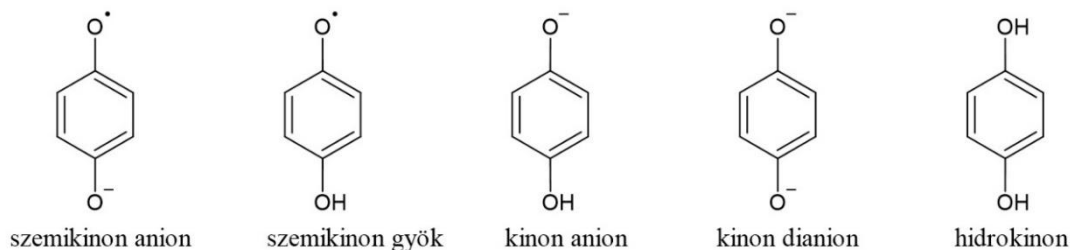
A kinonok különféle elektronátviteli és protonkapcsolt elektronátviteli folyamatokban vesznek részt. Redoxaktív szerves vegyületek, amelyek fontos szerepet játszanak a fotoszintézistől és az aerob légzéstől a biológiában a kémiai oxidációs módszerekig és a hidrogén-peroxid ipari előállításáig terjedő folyamatokban. A kinonokra fokozott figyelem irányul az energiátárolás és -átalakítás területén is, beleértve az átfolyásos galváncellákat, a festékekkel érzékenyített napelemeket és a vízbontó berendezéseket. Huynh és munkatársai kísérleteikben azt vizsgálták, hogy hogyan használhatóak a különféle kinonok elektron-proton transzfer közvetítőként az O_2 redukciójánál, valamint aerob oxidációs katalizátorként. [29]

Aprotikus közegben a benzokinon redukciója két egymást követő egyelektron-transzferrel történik. Első lépésben egy egyszeresen töltött átmeneti anion keletkezik, amely tovább redukálódik, a reakció végterméke pedig a hidrokinon dianion. [30] Ezt a folyamatot szemlélteti a 12. ábra.



12. ábra: Benzokinon redukciója aprotikus közegben

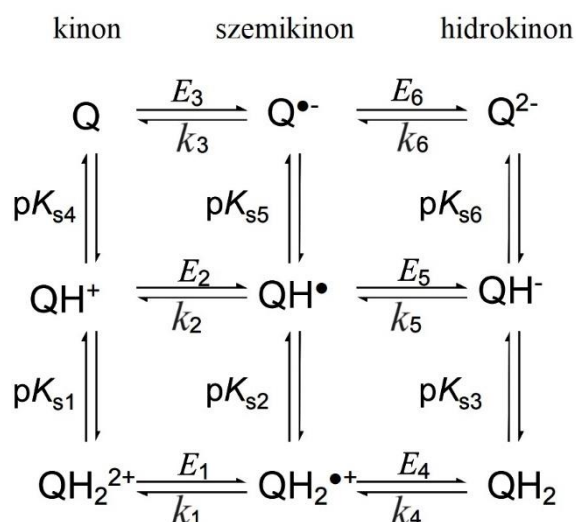
Az 1,4-benzokinon néhány redukciós termékének szerkezetét a 13. ábra mutatja be.



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

A 1,4-benzokinonok elektrokémiája nagyban függ a körülményektől, például a pH-tól. Emiatt a 12. ábrát egy kilenc tagú négyzetes sémára lehet kiegészíteni, amely a kísérleti körülményektől függő elektrontranszfer, valamint protonálódási lépéseket tartalmazza (14. ábra). Protikus oldószerben azonban lehetetlen kimutatni az összes, az ábrán szereplő részecskét. Így legtöbb esetben egyetlen összetett, két proton és két elektron átadásával járó bruttó folyamatot tudunk csak detektálni. [31, 32]

A kinon/hidrokinon rendszer redoxpotenciálját a vizes oldat pH-jának függvényében mérték, ahol csak a kinon/hidrokinon bruttó reakciót tanulmányozták, a protonátviteli mechanizmusra vonatkozó további részletek nélkül. Aprotikus oldószerben a kinonok elektroredukcióját általában protondonor jelenlétében vizsgálták. Ilyen esetekben az átalakulás közvetlenül, két elektron és két proton felvételével vezet a kinontól a hidrokinonig. Ilyen körülmények között a 14. ábrán bemutatott, reaktív intermediereket tartalmazó részlépések nem láthatóak. [32] A kinonredukciós mechanizmus számos változást idézhet elő, ha különböző mennyiségű savas reagenst – például vizet, fenolt vagy benzooesavat – adunk hozzá. [33, 34]



14. ábra: A kinon/hidrokinon rendszer általános redoxdiagramja, ahol az elektron- és protontranszferek vízszintes, illetve függőleges vonalakban vannak ábrázolva (Az E értékek az adott reakció elektródpotenciálját jelölik, k pedig az adott reakció sebességi együtthatója.)

2.5. Átfolyásos galvánecellák (Flow battery)

Számos különböző energiatárolási technológiát fejlesztettek ki, és ezeknek a technológiáknak az összehasonlítását a különböző alkalmazásokhoz az 1. táblázat mutatja be. Mindegyik technológiának vannak bizonyos korlátai vagy hátrányai, amelyek miatt csak bizonyos típusú alkalmazásokban lehetnek praktikusak vagy gazdaságosak. Ha a teljesítményigényeket és a költséget is egyidejűleg veszik figyelembe, az elektrokémiai rendszerek gyakran jobbnak bizonyulnak az energiatárolás egyéb formáinál, amelyek főként mechanikai jellegűek, és ezért viszonylag hosszú válaszidővel rendelkeznek az akkumulátorokhoz és az elektrokémiai kondenzátorokhoz képest. Az elektrokémiai energiatároló rendszerek közvetlen átalakítást biztosítanak a kémiai energia és az elektromos energia között, ezért különösen alkalmasak mindenféle forrásból származó elektromos energia tárolására. Az elektrokémiai tárolási technológiák azonban további előnyöket is kínálnak más típusú energiatároló rendszerekhez képest. Bárhol elhelyezhetőek, ellentétben a szivattyús hidro- vagy sűrített levegős rendszerekkel, amelyeknek sajátos földrajzi vagy geológiai követelményei vannak. Moduláris felépítésűek, így néhány kWh-tól több MWh-ig terjedő alkalmazásokban használhatók. Ezredmásodperces válaszidővel rendelkeznek. Alacsony környezeti lábnyomuk van, így lakóterületek közelében is elhelyezhetőek. ^[35]

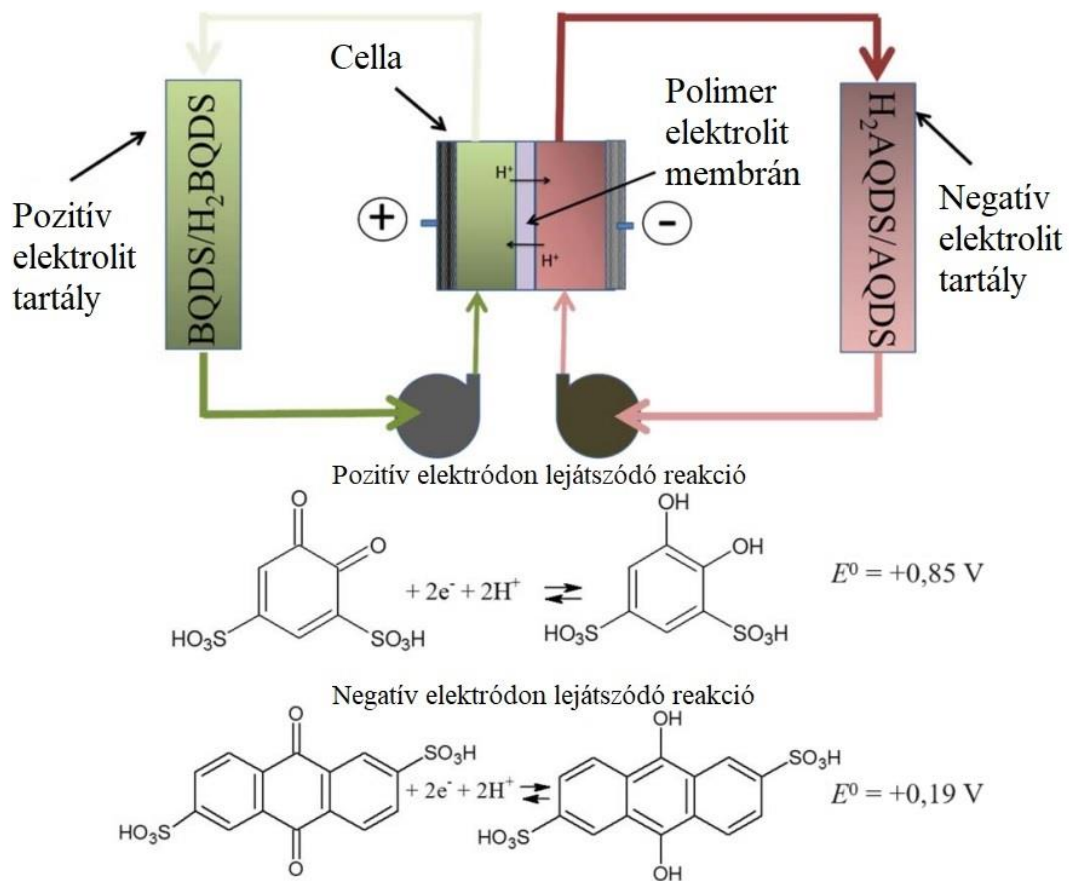
1. táblázat: Különböző energiatárolók néhány műszaki jellemzőjének összehasonlítása ^[35]

Energiatárolási technológia	Teljesítmény (MW)	Kisülési időtartam (h)	Költség (\$/kWh)	Élettartam (év)
Ólomakkumulátor	kW-tól 10 MW-ig	0,1 - 4	350 - 1500	5 - 10
Lítium-ion akkumulátorok	kW-tól 100 MW-ig	0,1 - 1	850 - 5000	5 - 10
Átfolyásos akkumulátorok	kW-tól 100 MW-ig	1 - 20	180 - 250	> 10

Az átfolyásos galvánecellák (flow battery) gazdaságosabb, hosszú élettartalmú működést tesznek lehetővé az akkumulátoron kívül tárolt folyékony elektrolitok használatával. Ezzel képesek nagy mennyiségű energiát tárolni aránylag kis helyen. A redoxaktív anyagok

elkülönített tartályokban, a cella aktív részétől külön található. Előnyük, hogy nem mérgezőek, nem gyúlékonyak, biztonságosan használhatók lakó- és kereskedelmi környezetben, valamint környezetkímélőbbek. Ezen kívül elmondható, hogy ez az akkumulátortípus hatékonyan, nagy teljesítménnyel működik szobahőmérsékleten. Az átfolyásos galváncellák potenciálisan lehetővé teszik a megújuló energia költségghatékony, helyhez kötött tárolását. Ha lúgos közegben kinonokat reagáltatunk ferricianidokkal, akkor létre lehet hozni ilyen rendszert. ^[36]

Egy ilyen akkumulátorban két különböző vízzel oldható szerves redoxipár (kinonok és antrakinonok vagy származékaik) vizes oldatait keringetik grafit elektródok körül egy elektrokémiai cellában. A 15. ábrán bemutatott rendszerben a pozitív elektród 4,5-dihidroxibenzo-1,3-diszulfonsav (BQDS) oldattal, a negatív elektród pedig antrakinon-2,6-diszulfonsav (AQDS) oldattal érintkezik. A pozitív és negatív elektródrekeszeket protonvezető polimer elektrolitmembrán választja el egymástól. A töltés, illetve kisülés során a redoxipárok gyors protonkapcsolt elektronátvitelen mennek keresztül. Az ilyen fajta akkumulátorokhoz nincs szükség nehézfémekre, mint például vanádiumra, krómra vagy cinkre, és elkerülhetjük az illékony és gyúlékony szerves oldószerek, például a lítiumion-akkumulátorokban használt oldószerek használatát is. Ezenkívül a használatuk nem igényel drága nemesfém katalizátorokat. A teljesítménykövetelményeknek való megfelelés, valamint az olcsó és biztonságos akkumulátor vonzó jelölt a hálózati szintű energiatároláshoz. ^[37]



15. ábra: A kinonszármazékokon alapuló átfolyósos galvánelem működési elvének vázlatja

[37]

2.6. Spektrofotométer, mint fotoreaktor

A spektrofotométerek minden kémiai laboratórium alapfelszereltségét képezik, és széles körben használják őket különféle célokra, mint például különböző vegyületek mennyiségi meghatározására, spektrális jellemzőinek feltérképezésére és kémiai folyamatok kinetikájának követése. [38]

Általában a spektrofotométereket nagyon rutinszerű műszereknek tekintik, azonban váratlan jelenségeket produkálhatnak fényérzékeny rendszerekben, ahol a fény egy vagy több részecske általi elnyelése fotokémiai folyamatokat indíthat el. Ha ezeket a folyamatokat nem vesszük észre, akkor egy fotokémiai reakció könnyen tűnhet termikus reakciónak. Ez történt például a klorátion és jód reakciójánál, amit először termikusan aktivált folyamatként írtak le, végül kiderül, hogy a reakció fotokémiai, és a mérési módszer során használt diódasoros spektrofotométer fénye indította be a folyamatot. [39, 40] Másrészt azok a jellemzők, amelyek hibákhoz vezethetnek, egyben újszerű lehetőségeket is kínálnak egy sor reakció kinetikájának tanulmányozására. [38]

Bármely spektrofotométerben egy fénysugarat vetítenek a mintára, és megméri az áteresztett fény mennyiségét a hullámhossz függvényében. A fény általában azelőtt átmegy a monokromátoron, mielőtt a nyáláb elérné a mintát egy normál egy- vagy kétsugaras spektrofotométerben. Ebből következik, hogy a spektrum rögzítésekor csak egy viszonylag kis intenzitású, keskeny sáv szélességű monokromatikus fény halad át a mintán bármely pillanatban. A fénynek való kitettség bármilyen hullámhosszon a berendezés pásztázási sebességétől és a sáv szélességtől függ. A legtöbb műszerben a monokromátor nagy hullámhosszon van pihenő állapotban a pásztázások között, és fotokémiai reakciók nem várhatók ilyen körülmények között, bár ez a lehetőség nem zárható ki teljesen. A diódasoros spektrofotométerek felépítése egészen más. A műszer fényforrása egy deutérium- és egy halogénlámpából áll. A detektor viszonylag kicsi érzékenysége miatt a lámpák fényintenzitása igen jelentős. A mintán polikromatikus fény halad át, azaz a hullámhosszfelbontást végző egységet a küvettatartó mögé helyezik. Így a mérés teljes ideje alatt viszonylag nagy intenzitású fény halad át a mintán. A legtöbb műszerben a spektrum a 190-1100 nm-es spektrumtartományt fedi le. A fényintenzitás közvetlen mérése azt mutatja, hogy a legnagyobb fotonszámok rövidebb hullámhosszokon fordulnak elő, azaz a nagy energiájú fotonok fluxusa viszonylag nagy. Így ezekben a műszerekben könnyen kiválthatók fotokémiai reakciók, feltéve, hogy a minta fényre érzékeny reaktív anyagokat tartalmaz. Ez

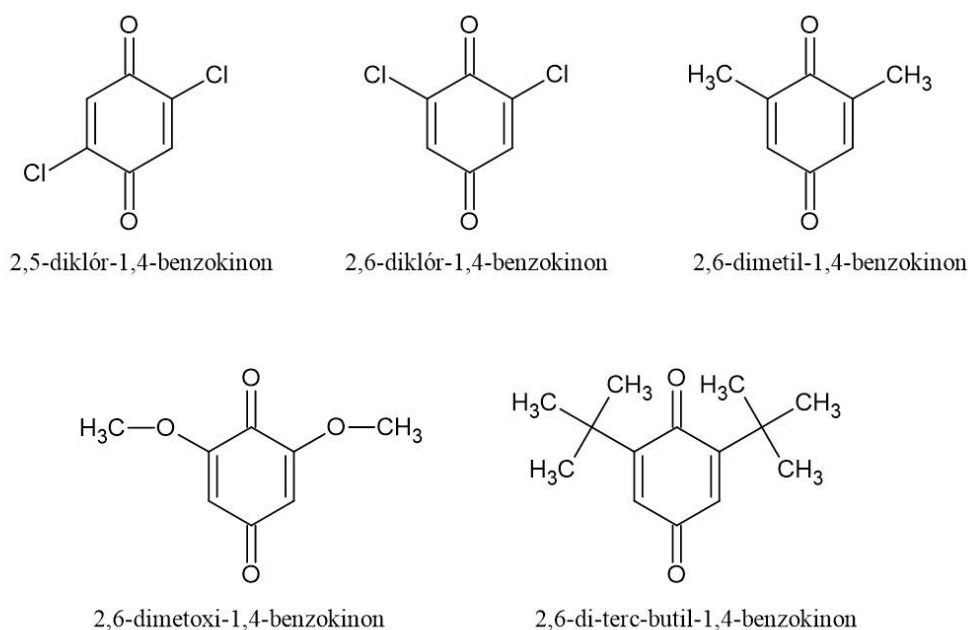
a funkció megnehezíthet bizonyos spektrofotometriás méréseket, de kiváló lehetőséget kínál a spektrofotométerek felhasználására a fotoiniciált reakciók vizsgálatához. Az optikai szűrők lehetővé teszik a megvilágító fény fényintenzitásának, valamint spektrális tartományának szabályozását. A diódasoros spektrofotométerek fotoreaktorként való használatának teljes kihasználása érdekében meg kell határozni a mintán áthaladó fotonok számát vagy közvetlen mérésekkel, vagy megfelelő kalibrációs módszerekkel. Ha fotokémiai vizsgálatokhoz spektrofotométert használnak, a fotoaktív anyagok gerjesztése és a fotokémiaileg kiváltott reakciók előrehaladásának monitorozása egyszerre történik. A fotokémiaileg kiváltott reakciók előrehaladása könnyen nyomon követhető. Az elsődleges fotokémiai reakciók a cella egy bizonyos pontjára korlátozódnak, ahol a fényt a minta ténylegesen elnyeli, azaz a minta teljes mennyisége nincs megvilágítva, sőt a fény intenzitása is változhat a fénysugár keresztmetszete mentén. Ez a fotokémiai történések térbeli eloszlásának inhomogenitását eredményezi, ami végül reprodukálhatatlan kinetikai görbéket eredményez. A reakcióelegyek folyamatos keverése a kinetikai mérések során ezt a problémát oldja meg. A reprodukálható eredmények elérése érdekében biztosítani kell, hogy a használt keverőtest ne kerüljön a fénypálya a spektrofotometriás mérés során. [38]

A spektrofotométerek rögzített fényforrásokkal rendelkeznek, ezért a fény intenzitásának megváltoztatása elsőre bonyolultnak tűnhet. Megoldást jelenthet a vizsgált minta térfogatának megváltoztatása, mivel ez nem befolyásolja a fényforrásból származó fotonáramot, viszont megváltoztatja az egységnyi térfogatban elnyelt fény mennyiségét, azaz minél nagyobb a térfogat, annál kisebb mennyiségű fényt nyel el egy térfogategységben a minta. Alkalmazhatunk ezen kívül fotokémiai szűrőket is, amelyek a hasznos hullámhossztartományban történő elnyelést biztosítják. 1-2 mm úthosszú kivetta is használható a szűrők helyén, ami a kísérlettől függően, de bármilyen koncentrációjú oldattal feltölthető. Elmondható, hogy egy egyszerű, kis konverzióig mért fotokémiai reakciónak általában a megvilágítási idővel egyenesen arányos termékmennyiséget kell adnia. [38]

3. Kísérleti körülmények és felhasznált módszerek

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

Munkám során analitikai tisztaságú vegyszerekkel dolgoztam. Kísérleteimhez szilárd 1,4-benzokinon-származékokat (2,5-diklór-1,4-benzokinon, 2,6-diklór-1,4-benzokinon, 2,6-dimetil-1,4-benzokinon, 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon, 2,6-di-terc-butil-1,4-benzokinon) használtam, melyeket az Alfa Aesar és a Sigma Aldrich cégektől vásároltuk. A kísérletekhez használt kinonszármazékok szerkezeti képleteit a 16. ábra mutatja be.



16. ábra: A dolgozatomban szereplő származékok szerkezeti képlete

A kísérletek során használt törzsoldatok koncentrációja általánosan $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ volt, a 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon esetén $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációt is alkalmaztam. Az oldatok koncentrációit a bemért szilárd anyag tömege és az oldat térfogata alapján számítottam ki.

Oldószerként desztillált vizet alkalmaztam. Az 1,4-benzokinon-származékok vízoldhatóságát meghatározza a szubsztituensek minősége. Az elektronszívó csoportot tartalmazók oldódása több időt vesz igénybe, mint az elektronszívó csoportot tartalmazók. Az oldatokat ultrahangos fürdő segítségével készítettem, a szilárd kristályok méretétől függően 15-90 perc ultrahangos keverésre volt szükség.

Az oldatok fényérzékenysége miatt az oldatot tartalmazó mérőlombikot alufóliával teljesen bevontam – ezzel minimalizálva a fénnel érintkezést – és sötétben tároltam. Minden méréssorozat előtt felvettem a törzsoldat spektrumát és abban az esetben, ha a két mérés között eltelt idő vagy az elnyelt fény mennyisége legalább 10% eltérést okozott a frissen elkészített oldat spektrumához képest, akkor új törzsoldatot készítettem.

3.2. Alkalmazott mérési módszerek

3.2.1. PhotoCube™ fotoreaktor

A ThalesNano által gyártott PhotoCube™ fotoreaktor egy rendkívül hatékony és sokoldalú műszer, amely lehetővé teszi a reakcióparaméterek pontos szabályozását, beleértve a keverési sebességet és a fényintenzitást. A PhotoCube™ az első kompakt, többhullámhosszú műszer, amely fotokémiai alkalmazásokhoz elérhető. A reaktorban négy panel található és kompatibilis a különböző szakaszos és áramlásos fotokémiai elrendezésekkel. A beépített LED-ek lehetővé teszik, hogy a fehér fény mellett akár 7 különböző monokromatikus hullámhosszt (365, 395, 457, 500, 523, 595, 623 nm) is alkalmazzunk. A LED-ek teljesítménye színenként 128 W-ig változtatható.

A reaktoron lehetőség van a low-mode (low-mód) és high-mode (high-mód) beállításra; az utóbbinál nagyobbra lehet állítani a LED-en átfolyó maximális áramerősséget, így a LED fényintenzitása is valamivel nagyobb. A pontos fényintenzitásbeli különbséget aktinometriás kalibrálással lehet meghatározni a kétféle megvilágítási mód között (ezeket a kutatócsoportban már vizsgálják mások ferrioxalát aktinometriás mérésekkel).

Akár több hullámhossz is használható egyszerre gerjesztésre, de csak abban az esetben, ha a low-mód beállítást alkalmazzuk. Ezzel a lehetőséggel a mérések során nem éltünk, egyszerre mindig csak egyféle LED-et alkalmaztunk a méréseim során. Be lehet állítani, hogy 1-, 2- vagy 4-panelt szeretnénk alkalmazni. A PhotoCube™ fotoreaktort különféle mérésekre alkalmazták, többek között szerves vegyületek szintézisére [41, 42] és környezeti szennyező anyagok lebontására. Elérhető szakaszos reaktortérfogatok: 4 ml-es és 30 ml-es üvegfiolák. Az én esetemben a 4 ml-es üvegfiolákat alkalmaztam, mert kis mennyiségű reagenssel kellett dolgoznom. Kísérleteim során a hőmérséklet fokozott emelkedése volt tapasztalható, átlagosan 24-25 °C-ról indulva elérte 60 perc elteltével a 42 °C-ot is.



17. ábra: A PhotoCube™ fotoreaktor vezérlőpanele és mintatartója ⁴³

3.2.2. UV-látható spektrofotométer

A PhotoCube™ reaktorban végrehajtott megvilágítások során az 1,4-benzokinon-származékok fotoreakcióit UV-látható spektrofotometria segítségével követtem, azaz adott megvilágítási idő után felvettem az oldatok spektrumait. Ezeket a spektrofotometriás méréseket szobahőmérsékleten végeztem 1,00 cm úthosszú kvarcküvetében. A spektrumokat a WinASPECT szoftverrel irányított Analytik Jena SPECORD 210 PLUS kétfényutas spektrofotométerrel rögzítettem. A spektrumokat a kétfényutas spektrofotométerrel 190 és 800 nm közötti tartományra vettem fel. A mintát 1,00 cm úthosszú kvarcküvetében világítottam meg, melyet egy beépített küvetatartóba helyeztem. A mérések során a mintákat nem termosztáltam, így a hőmérséklet szobahőmérséklet (kb. 24-25 °C) körül volt.

Mivel a PhotoCube™ reaktorban végrehajtott mérések esetében nem volt lehetőségem termosztálásra, a hőmérséklet pedig nőtt a megvilágítás során, a 2,6-diklór-1,4-diklór-benzokinon-származék esetében megvizsgáltam, hogy hogyan befolyásolja a hőmérséklet a reakció sebességét. Ehhez az Analytik Jena SPECORD S600 diódasoros spektrofotométerben is megvizsgáltam a fotokémiai bomlás kinetikáját 25 °C-on és 45 °C-on, 1,00 cm úthosszú kvarcküvetében, mágneses keverés mellett. A spektrumokat itt is a WinASPECT szoftverrel mértem és értékeltem ki. A spektrumokat 190 és 1100 nm közötti tartományra vettem fel fél percenként.

Ezen kívül felhasználtam egy száloptikás Avantes StarLine AvaSpec-2048 típusú AvaSoft 7.5 szoftverrel vezérelt spektrométert is a PhotoCube™ fotoreaktor lámpái által emittált fény spektrális eloszlásának és intenzitásának a meghatározására.

3.3. Alkalmazott szoftverek

3.3.1. MATLAB

A mátrixrang-analízis (MRA) számolásokhoz a MathWorks cég MATLAB nevű programját alkalmaztam.

Ezzel az eljárással előzetes ismeret nélkül, a felvett spektrumok elemzésével meghatározható az adott hullámhosszon elnyelő részecskék száma. ^[44] Szükséges, hogy a vizsgált hullámhossztartományban lineáris kapcsolat legyen a vizsgált minta koncentrációja és minden részecskéjének fényelnyelése között. Azaz, az MRA bármely kísérleti adathalmazra alkalmazható, feltéve, hogy a Beer–Lambert-törvény (vagy bármilyen hasonló lineáris összefüggés) érvényes:

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^n c_{ik} \epsilon_{kj} \quad i \in \{1, \dots, p\}, j \in \{1, \dots, q\} \quad (1)$$

ahol az A_{ij} -k az abszorpciós mátrix elemei (\mathbf{A}), az egységnyi hosszra normalizált abszorbanciák; n az elnyelő anyagok száma; p a minták száma; és q a hullámhosszak száma. A c_{ik} szimbólum a k -edik elnyelő anyag koncentrációját jelöli, amelynek moláris abszorpciós együtthatója ϵ_{kj} a j -edik hullámhosszon. A módszer alkalmazhatóságának a feltétele, hogy $p \gg n$ és/vagy $q \gg n$. ^[45]

Az adatfájlokat .csv kiterjesztésű fájlként használtam, ezek tartalmazták a mért abszorbancia értékeket az összes hullámhossz esetén. Szinguláris érték felbontás (SVD) módszerét alkalmaztam a spektrofotometriás mérések adatainak felhasználásával.

Ha \mathbf{A} egy $m \times n$ -es valós mátrix, akkor léteznek \mathbf{U} ($m \times m$) és \mathbf{V} ($n \times n$) ortogonális mátrixok is, ahol

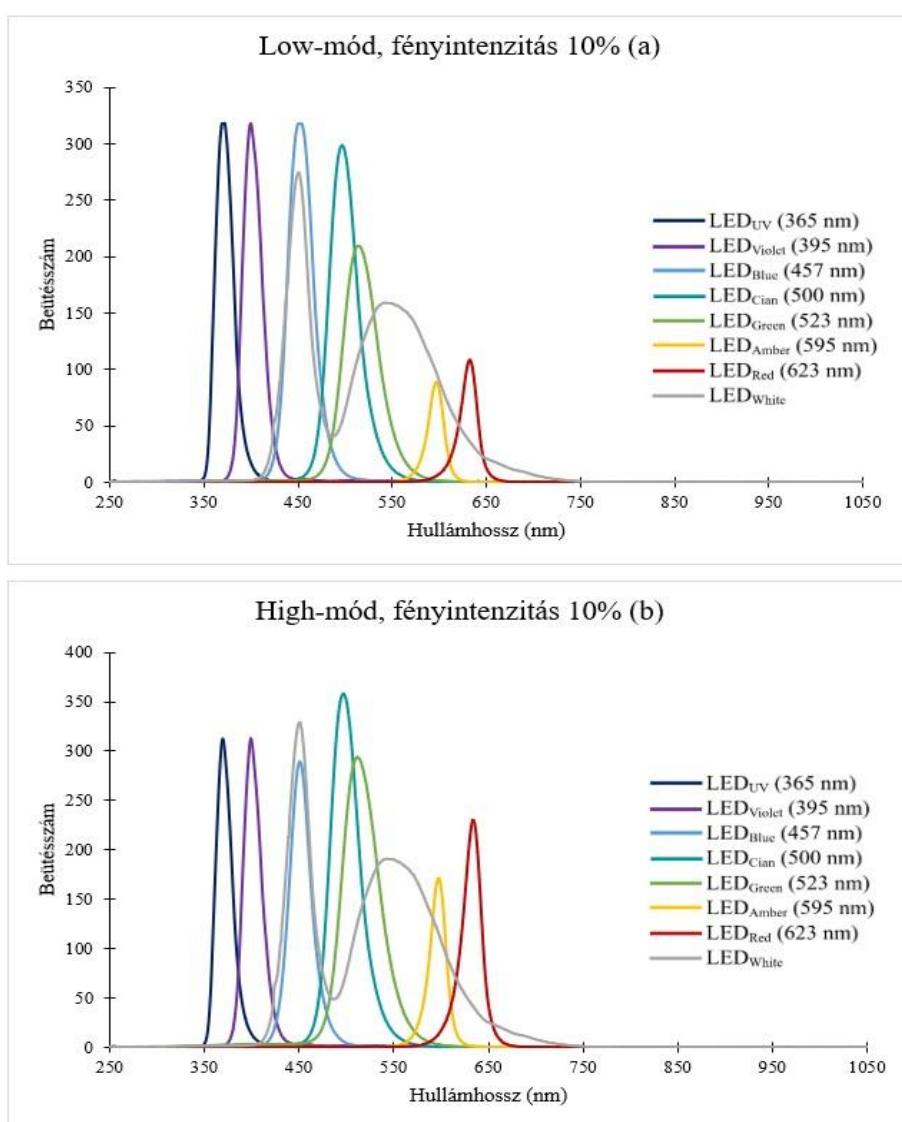
$$\mathbf{UAV} = \text{diag}(\mu_1, \dots, \mu_q), \quad q = \min\{m, n\} \quad (2)$$

ahol $\mu_1 \geq \mu_2 \geq \dots \geq \mu_r > \mu_{r+1} = \dots = \mu_q = 0$ és $r = \text{rank}(\mathbf{A})$. A μ_i -t az \mathbf{A} mátrix szinguláris értékeinek nevezzük, és a $\mu(\mathbf{A})$ halmazt a $\mu(\mathbf{A}) = \{\mu_1, \dots, \mu_q\}$ -val definiáljuk. ^[46] A sajátértékek abszolút értékei a mátrix szinguláris értékeivel egyenlők. A szinguláris felbontásának ortonormált mátrixai pedig megegyeznek a mátrix spektrálfelbontásában szereplő ortonormált mátrixszal (eltekintve az oszlopok előjeleitől). A szinguláris felbontás a spektrálfelbontásból következik, így itt elegendő a sajátértékek és sajátvektorok meghatározása. ^[47]

4. Mérési eredmények és kiértékelésük

4.1. A PhotoCube™ fotoreaktor lámpáinak emissziós spektruma

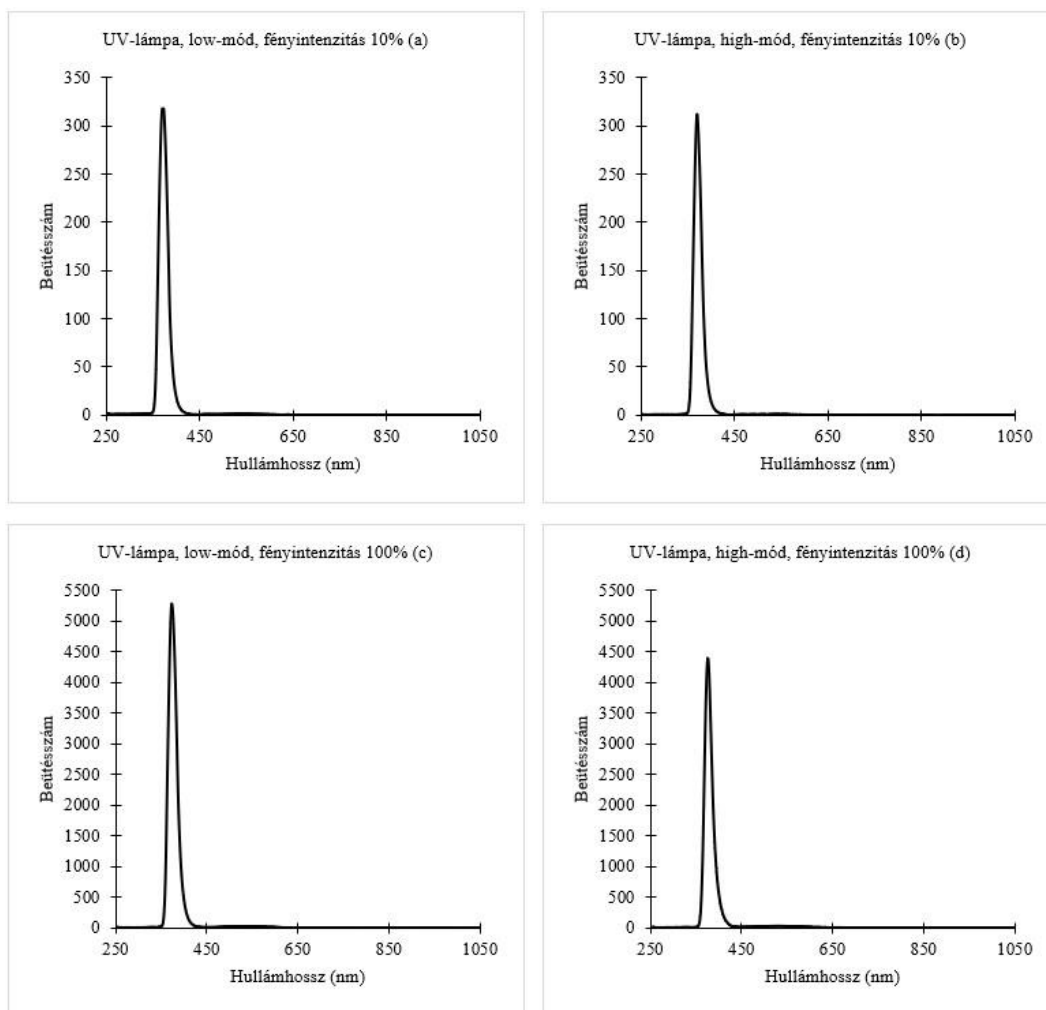
A kiértékeléshez szükség volt a PhotoCube™ fotoreaktor lámpáinak energiaspektrumaira, melyet Avantes száloptikás spektrofotométerrel vettem fel. Ehhez először ki kellett iktatni a fotoreaktor azon biztonsági kapcsolóját, ami lekapcsolja a LED-eket abban az esetben, ha a reaktor nyitva van. A 18. ábrán látható a lámpák fénykibocsátása 10%-os fényintenzitással, low- és high-módban egyaránt. Az y-tengelyen a beütésszám, az x-tengelyen pedig a hullámhossz szerepel.



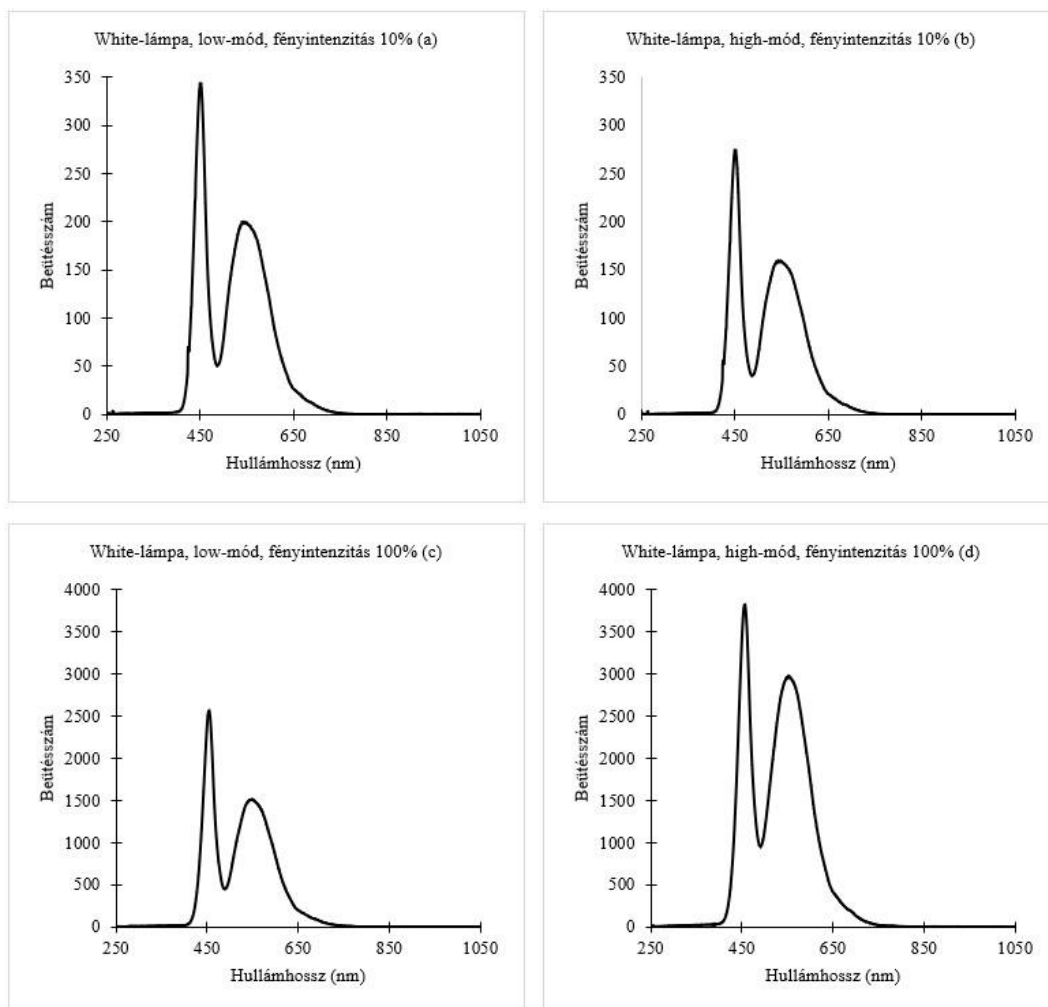
18. ábra: A lámpákhoz tartozó emissziós spektrumok (4 panel alkalmazásával) száloptikás spektrofotométerrel mérve; a: low-módban 10%-os fényintenzitással, b: high-módban 10%-os fényintenzitással

A 19. ábrán látható az UV-lámpához tartozó mérési eredmények, a 20. ábrán pedig a fehér (LED_{White}-)lámpához tartozó mérési eredmények abban esetben, ha a fényintenzitást is változtatjuk 10%-ról 100%-ra.

A méréseim során a LED_{UV} és a LED_{White} fényforrást használtam. Az előbbinek az emissziós hullámhosszánál (365 nm) minden vizsgált kinonszármazékomból jól mérhető abszorpcióval rendelkezik (lásd: 22. ábra), az utóbbi pedig jól modellezi a napsugárzást.



19. ábra: LED_{UV}-lámpához tartozó emissziós spektrumok (4 panel alkalmazásával) száloptikás spektrofotométerrel mérve; a: low-módban 10%-os fényintenzitással, b: high-módban 10%-os fényintenzitással, c: low-módban 100%-os fényintenzitással és d: high-módban 100%-os fényintenzitással



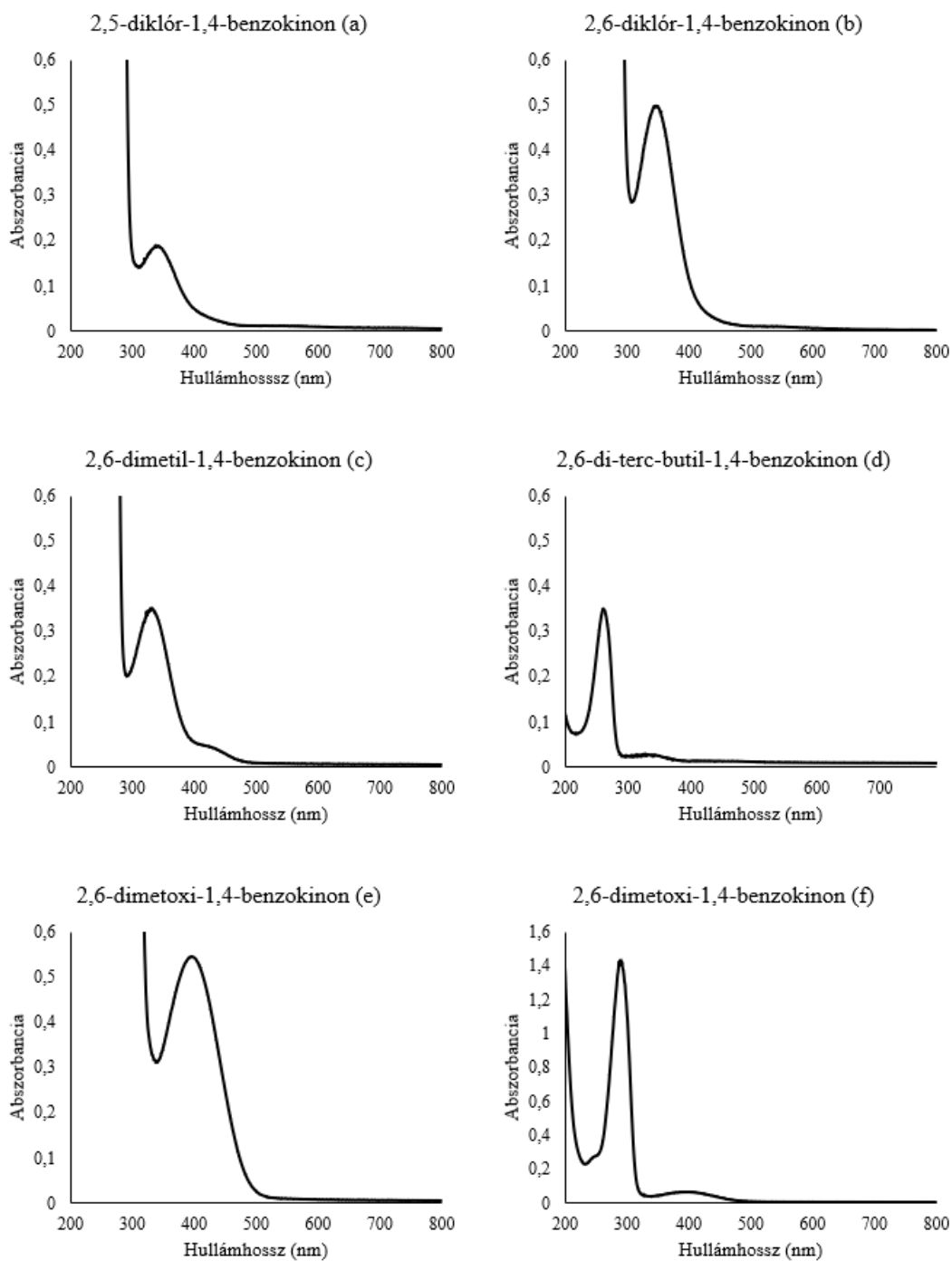
20. ábra: LED_{White}-lámpához tartozó emissziós spektrumok (4 panel alkalmazásával) száloptikás spektrofotométerrel mérve; a: low-módban 10%-os fényintenzitással, b: high-módban 10%-os fényintenzitással, c: low-módban 100%-os fényintenzitással és d: high-módban 100%-os fényintenzitással

Fontos kiemelni, hogy a kvantitatív összehasonlítás csupán az ábrák alapján nem lehetséges, ugyanis a készülék geometriai paramétereit minden egyes mérésnél mások voltak (habár igyekeztem a száloptikás spektrofotométer szondáját közel azonos elrendezésben a fényforrásra irányítani). Azt azonban így is megállapíthatjuk, hogy a low- és high-mód esetében jelentős fényintenzitásbeli különbség nincs. Azonban, ha a fényintenzitás %-értéket változtatjuk, az valóban jelentős mértékben befolyásolni fogja a mintára jutó fény mennyiségét, így ezen paraméter segítségével jól lehet szabályozni a fotoreakció sebességét.

4.2. Az 1,4-benzokinon-származékok spektrumának a vizsgálata, valamint a fotokémiai bomlásuk

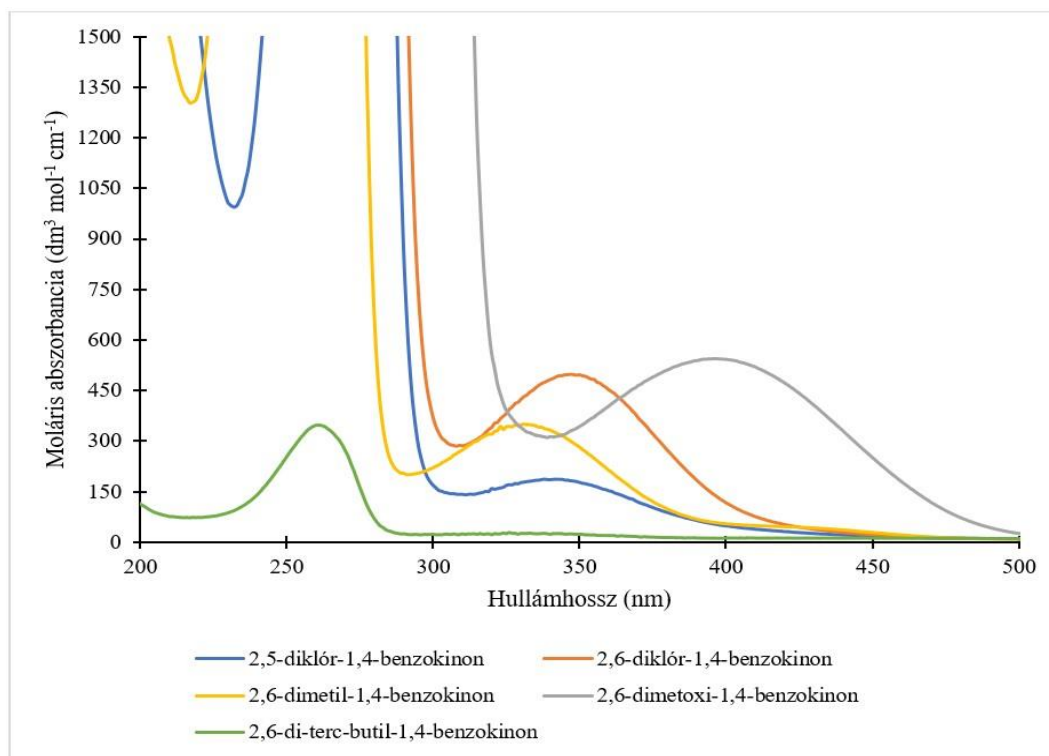
Az elektronküldő vagy elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó 1,4-benzokinon-származékok (2,5-diklór-1,4-benzokinon, 2,6-dikór-1,4-benzokinon, 2,6-dimetil-1,4-benzokinon, 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon és a 2,6-di-terc-butil-1,4-benzokinon) lejátszódó reakcióját tanulmányoztam PhotoCube™ fotoreaktorban úgy, hogy a reakció követésére egy Analytik Jena SPECORD 210 PLUS kétfényutas spektrofotométerrel mértem a minták spektrumát.

A fotoreakciókat különböző fényintenzitással végeztem, illetve különböző lámpák alkalmazásával az oldatok folyamatos megvilágításával hajtottam végre. A készülék low- és high-módját is alkalmaztam összehasonlításképpen. A mérések során $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ koncentrációjú oldatokkal dolgoztam, illetve a 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon esetén $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációjú oldatot is alkalmaztam. A 2,5-diklór-1,4-benzokinon (a), 2,6-dikór-1,4-benzokinon (b), 2,6-dimetil-1,4-benzokinon (c), 2,6-di-terc-butil-1,4-benzokinon (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³-es, illetve a 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon (f) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³-es vizes oldatai halványsárga, míg a 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon (e) $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³-es vizes oldata élénksárga színű volt. Az 1,4-benzokinon-származékok abszorpciós spektrumait a 21. ábra szemlélteti.



21. ábra: Az 1,4-benzokín-származékok abszorpciós spektrumai $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (a, b, c, d, e) és $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (f)

A 22. ábrán az összes, általam mért 1,4-benzokinon-származék moláris spektrumait ábrázoltam összehasonlításképpen.



22. ábra: Különböző szubsztituenseket tartalmazó benzokinon-származékok abszorpciós spektrumainak az összehasonlítása

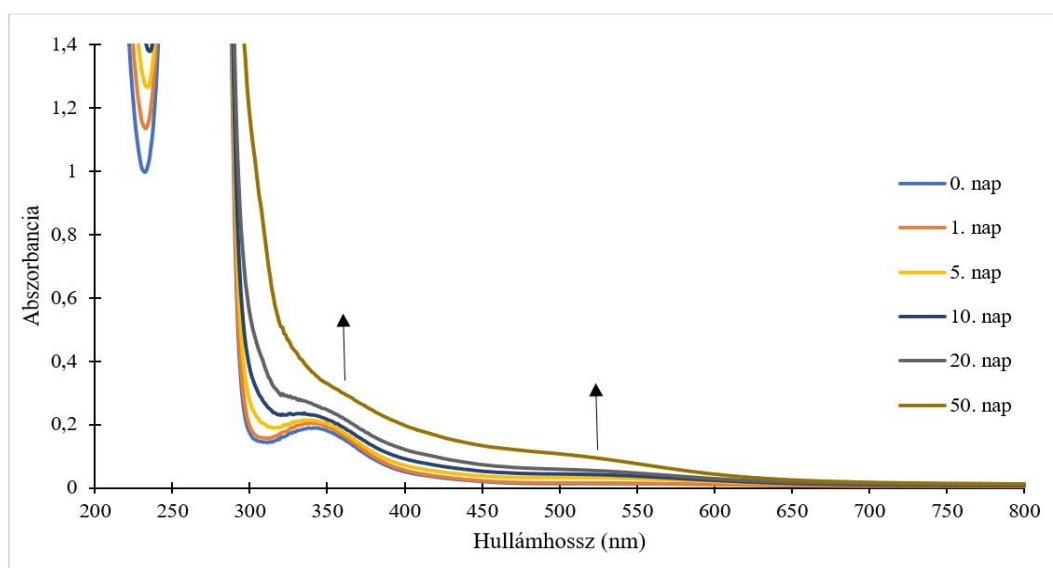
A moláris spektrumok számításához a Lambert–Beer-törvényt alkalmaztam, amely a fény abszorpciója és azon közeg tulajdonságai között teremt kapcsolatot, melyben a fény terjed.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3)$$

ahol A az abszorbanca, ε a moláris abszorbanca ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), c az abszorbeáló molekula koncentrációja (mol/dm^3), l pedig az optikai úthossz (cm). Méréseim során 1,00 cm úthosszú küvettát alkalmaztam, ezért a moláris abszorbanca értékeit megkaptam úgy, hogy a mért abszorbanca adatokat elosztottam az oldat koncentrációjával.

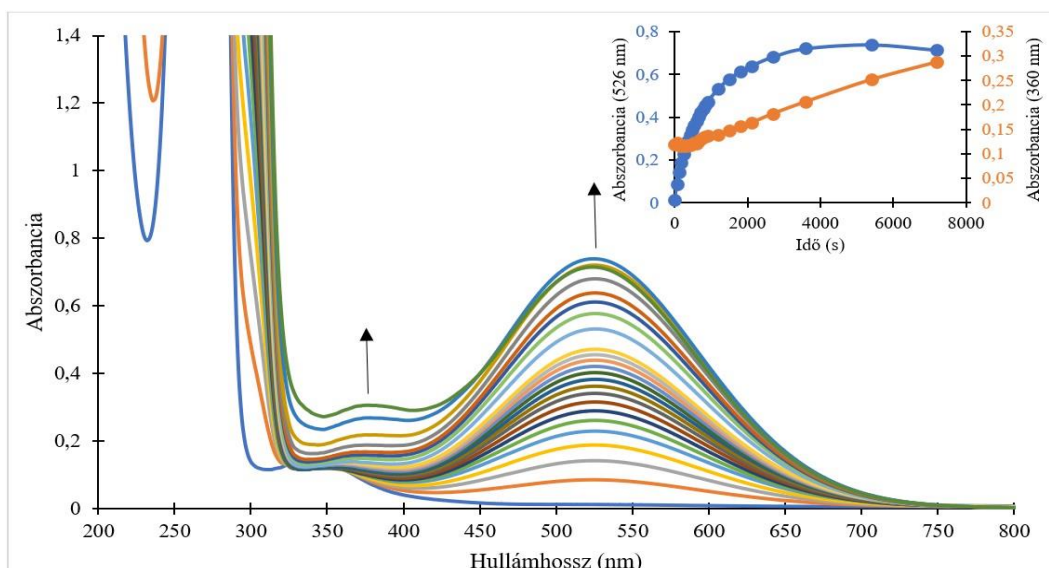
4.2.1. 2,5-diklór-1,4-benzokinon

A 2,5-diklór-1,4-benzokinon vízben kis koncentrációban oldódik ultrahangos keverés segítségével. Ismeretes az 1,4-benzokinonok fényérzékenysége, ezért tárolásuk sötétben javasolt, bomlásuk azonban az idő előrehaladtával pár nap után így is kimutatható (23. ábra). Ugyanakkor az is látszik, hogy az állás során másfajta termék képződése figyelhető meg, mint megvilágítás hatására (24. ábra): megvilágításkor 348 nm-en kezdetben abszorbanciacsökkenés történik, míg sötétben tárolásnál már néhány nap után is abszorbancianövekedést láthatunk. Emellett a hidroxikinonra jellemző 526 nm-es csúcs sem jellemző a sötétben lejátszódó bomlási reakcióra.



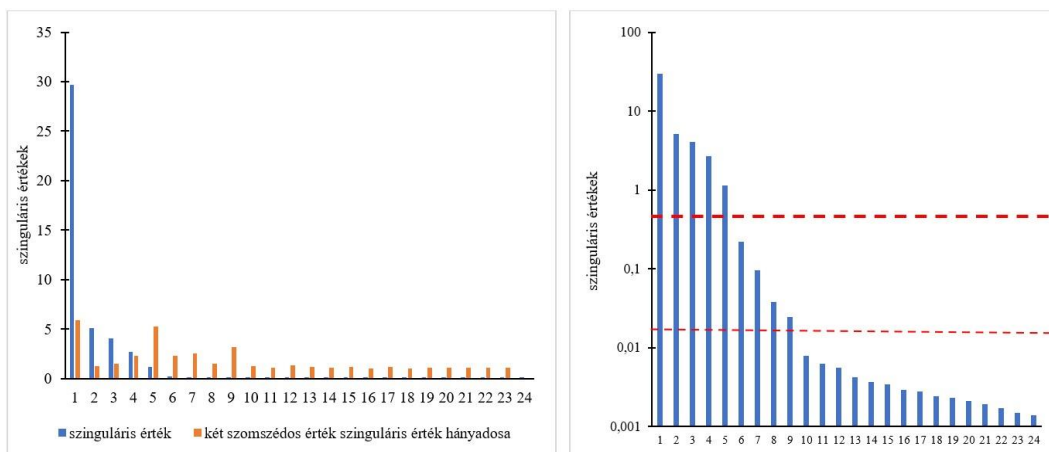
23.ábra: A 2,5-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektrumának változása az idő előrehaladtával; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

A fotoreakciót először low-módban, a LED_{white} hatására 10%-os fényintenzitással és az oldat folyamatos megvilágításával hajtottam végre, mind a 4 panel alkalmazásával. A megvilágítás során 7200 s idő alatt nyert abszorpciós spektrumot és a keletkező deprotonált hidoxi-származék maximális abszorbanciájához tartozó hullámhosszon (526 nm) felvett kinetikai görbét a 24. ábra szemlélteti. 526 nm-en nagyon jól látható az abszorbancianövekedés a megvilágítás időtartalmának növekedésével. A spektrális változások alapján nem egy lépéses folyamatról van szó, ugyanis nem találhatóak izobesztikus pontok a spektrumsorozatban, illetve a kinetikai görbe jellege is különböző 360 és 526 nm-nél. 526 nm-en kezdetben gyors abszorbancianövekedést, majd egy ennél jóval lassabb abszorbanciacsökkenést detektálhatunk.



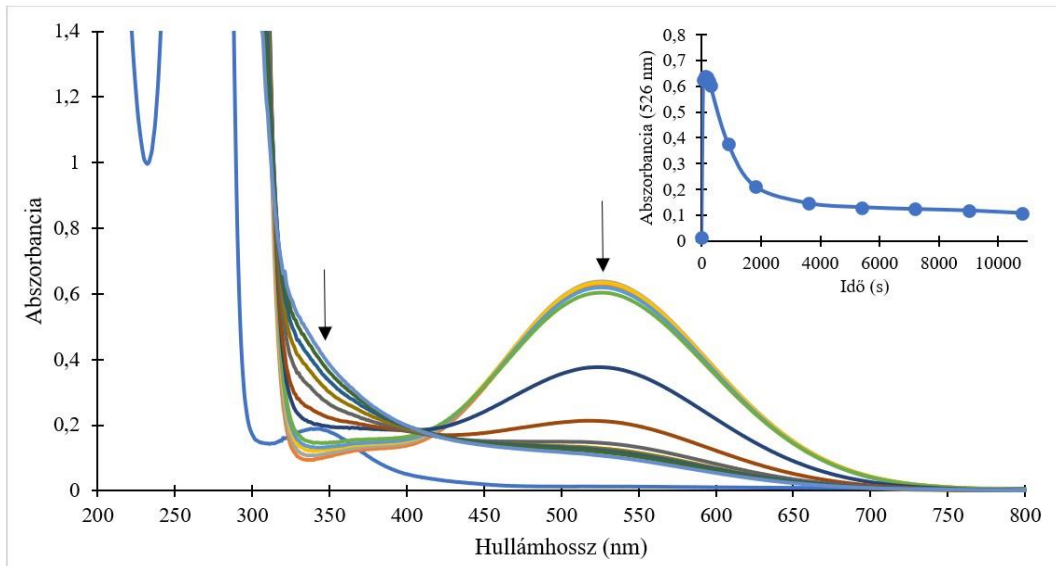
24. ábra: A 2,5-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és az 526 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{White} hatására 10%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 7200 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Mátrixrang-analízis segítségével meghatároztuk a 24. ábrához tartozó értékek segítségével az adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számát. Az általam 190-800 nm-en mért adatokból a vizsgált hullámhossztartomány 300 és 550 nm között volt, illetve 24 spektrumot vettem fel. Egy 126×24 -es mátrixot készítettünk 1 nm-es felbontásban, és ebből 24 db különböző szinguláris értéket (29,6534; 5,0607; 4,0433; 2,661; 1,146; 0,2191; 0,096; 0,0375; 0,0247; 0,0078; 0,0063; 0,0056; 0,0042; 0,0037; 0,0034; 0,0029; 0,0028; 0,0024; 0,0023; 0,0021; 0,0019; 0,0017; 0,0015; 0,0014) számoltunk a MATLAB nevű program segítségével. A 25. ábrán látható a szinguláris értékekhez tartozó oszlopdiagram. Az adatokból sajnos nem lehet egyértelműen eldönteni, hogy mennyi az elnyelő részecskék száma: öt és kilenc között lehet. A kilencedik szinguláris érték után a csökkenési tendencia már nagyon mérsékelt, így ezek biztosan az abszorbanciamérés csekély hibáihoz, illetve a véges számábrázolási pontosságához tartoznak. Az ennél nagyobb szinguláris értékek esetében viszont már nem lehet megalapozott következtetést levonni. A reakció ismeretében így is meglepően nagy az elnyelő részecskék száma (már az öt is az). Ennek a jelenségnek az oka a termékek savi disszociációja lehet: a kísérlet során a pH változik, ezért a különböző protonáltsági fokú változatok külön elnyelő részecskéként látszanak a módszerben. Ez alapján az 5-ös szám már elvileg is a minimum, hiszen a kiindulási anyag biztosan elnyel, és mindkét terméknek ismeretes legalább egy pK-ja.



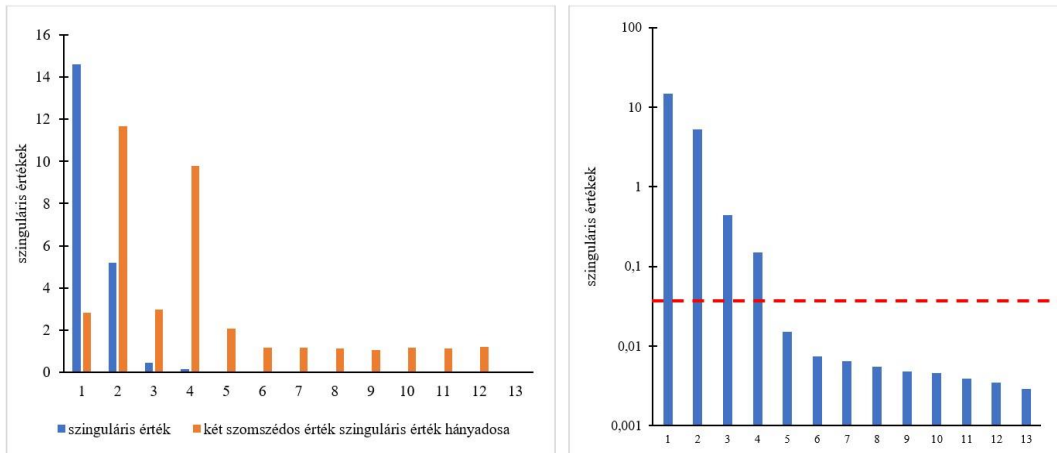
25. ábra: Adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számának meghatározása mátrixrang-analízis használatával a 24. ábrához tartozó értékek segítségével. A mátrixhoz tartozó 24 db különböző szinguláris érték látható az oszlopdiagramon.

A fotoreakciót low-módban, a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással és az oldat folyamatos megvilágításával is végrehajtottam, mind a 4 panel alkalmazásával. A megvilágítás során 10800 s idő alatt nyert abszorpciós spektrumot és a keletkező deprotonált hidroxí-származék maximális abszorbanciájához tartozó hullámhosszon (526 nm) felvett kinetikai görbét a 26. ábra szemlélteti. 526 nm-en itt is jól látható, hogy kezdetben az abszorbanciaértékénél gyors növekedés tapasztalható, majd az idő előrehaladtával az abszorbancia nagyon hamar elkezd csökkenni. Ennek a fényforrásnak az emissziós spektruma ugyanis sokkal kedvezőbb a fotoreakció számára, mivel a kiindulási vegyület intenzív abszorpciós sávval rendelkezik 365 nm-nél. Ennek köszönhetően a fotoreakció sokkal gyorsabb. Az előző kísérletnél 5000 s alatt tartó reakció már fél perc alatt lejátszódik, és utána a hidroxí-kinon bomlását követhetjük – azt a reakciót, aminek az eleje az előző mérésben is látszik már, hosszú megvilágítási időknél. Az ebben a második lépésben kapott végső spektrum már sokkal inkább hasonlít a több napos/hetes állás után felvett spektrumra.



26. ábra: A 2,5-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és az 526 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 10800 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

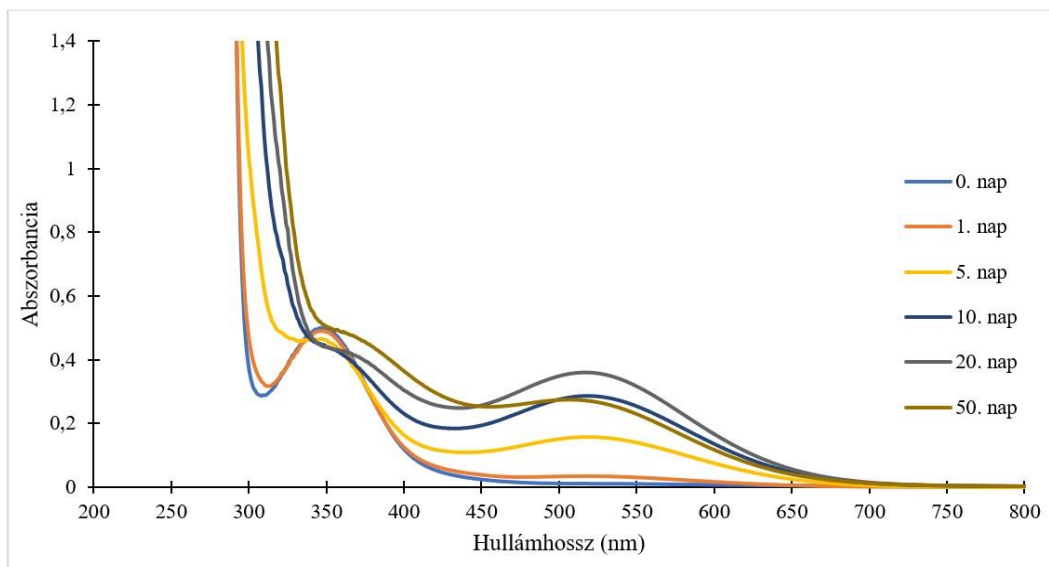
Szintén mátrixrang-analízis segítségével határoztuk meg a 26. ábrához tartozó értékek segítségével az adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számát. Az általam 190-800 nm-en mért adatokból a vizsgált hullámhossztartomány 330 és 550 nm között volt, illetve 13 spektrumot vettem fel. Egy 221×13 -es mátrixot készítettünk 1 nm-es felbontásban, és ebből 24 db különböző szinguláris értéket (14,5959; 5,1896; 0,4443; 0,1489; 0,0152; 0,0074; 0,0064; 0,0055; 0,0048; 0,0046; 0,0039; 0,0035; 0,0029) számoltunk a MATLAB nevű program segítségével, melyből 4 kiugróan nagy és 9 kicsi érték, ami 4 színes részecske előfordulásaként értelmezhető. A 27. ábrán látható a szinguláris értékekhez tartozó oszlopdiagram.



27. ábra: Adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számának meghatározása mátrixrang-analízis használatával a 26. ábrához tartozó értékek segítségével. A mátrixhoz tartozó 13 db különböző szinguláris érték látható az oszlopdiagramon.

4.2.2. 2,6-diklór-1,4-benzokinon

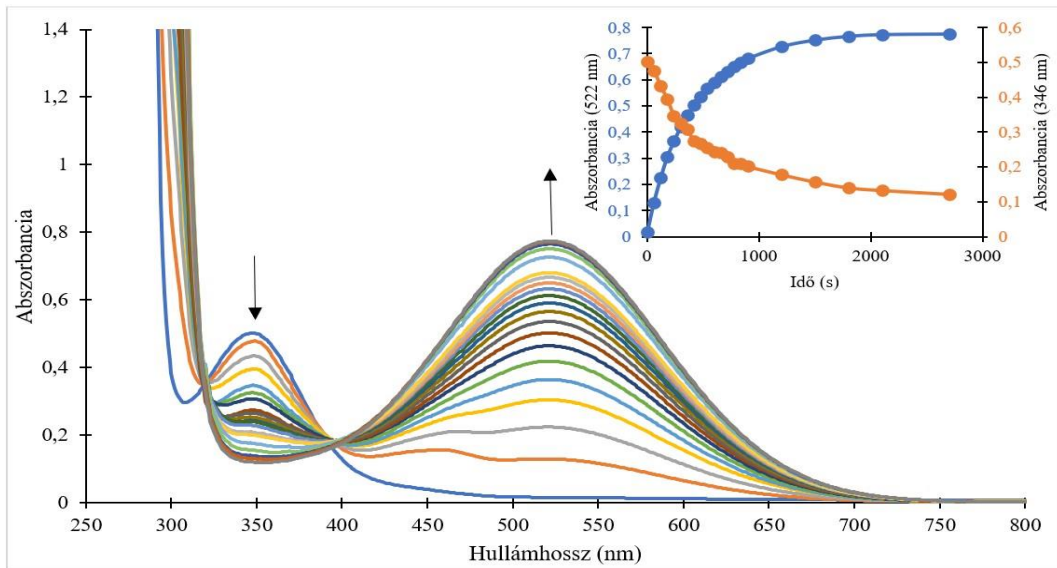
A 2,6-diklór-1,4-benzokinon vízben kis koncentrációban oldódik ultrahangos keverés segítségével. A 2,5-diklór-1,4-benzokinonhoz hasonlóan bomlása az idő előrehaladtával pár nap után kimutatható (28. ábra). 522 nm-nél jól látható, hogy a 20. napi mérésnél abszorbancianövekedés tapasztalható, míg az 50. napi mérésnél már abszorbanciacsökkenés.



28. ábra: A 2,6-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektrumának változása az idő előrehaladtával; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

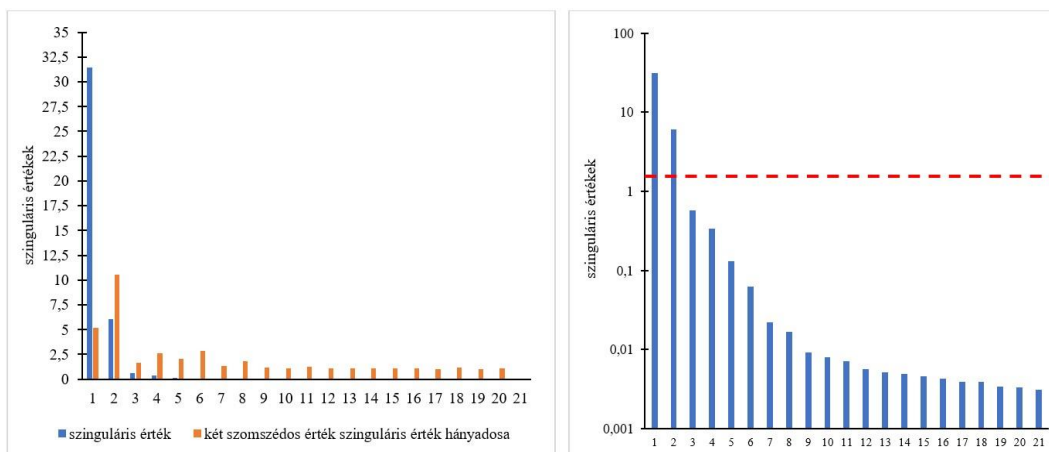
A 2,6-diklór-1,4-benzokinon törzsoldat abszorpciós spektrumának megvilágítás hatására bekövetkező változását és a monitorozási hullámhosszon mért kinetikai görbéket a 29. és a 31. ábra szemlélteti.

A 29. ábrán 522 nm-en jól látható abszorbancianövekedés figyelhető meg a megvilágítás időtartalmának növekedésével. Ezzel szemben 346 nm-en abszorbanciacsökkenés látható. Ezen kívül megfigyelhető legalább két izobesztikus pont is 319 és 398 nm hullámhossz értékeken. Az izobesztikus pont(ok) jelenlétéből megállapíthatjuk, hogy megvilágítás hatására a reakció terméke köztitermék(ek) mérhető felhalmozódása nélkül alakul ki. Az izobesztikus pont(ok) akkor jelennek meg a spektrumon, hogy ha két kémiai anyag különíthető anyagfajta moláris abszorbanciája egyenlő, és ez a két anyagfajta közvetlenül, azaz köztitermék nélkül alakul át egymásba. [28] Ugyanezt a köztitermék nélküli egymásba alakulást mutatja a két kinetikai görbe azonos lefutása is (29. ábra, 522 és 346 nm-en mért kinetika).



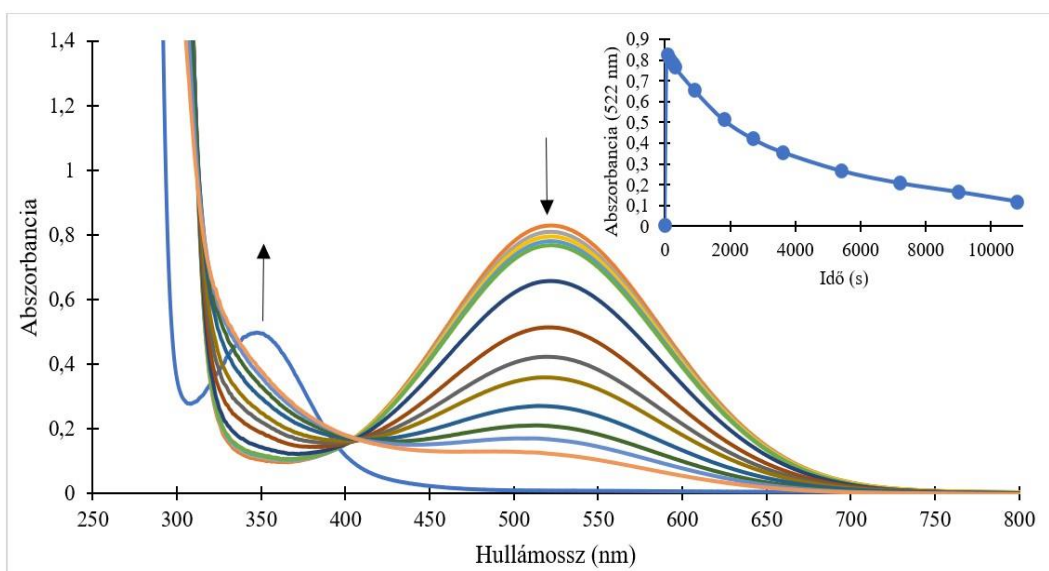
29. ábra: A 2,6-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és az 522 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{White} hatására 10%-os fényintenzitással; low-mód;4 panel; megvilágítás ideje: 2700 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Mátrixrang-analízis segítségével meghatároztuk a 29. ábrához tartozó értékek segítségével az adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számát. Az általam 190-800 nm-en mért adatokból a vizsgált hullámhossztartomány 310 és 700 nm között volt, illetve 21 spektrumot vettem fel. Egy 391×21 -es mátrixot készítettünk 1 nm-es felbontásban, és ebből 21 db különböző szinguláris értéket (31,4440; 6,0975; 0,5767; 0,3407; 0,1297; 0,0629; 0,0223; 0,0166; 0,0091; 0,0080; 0,0071; 0,0057; 0,0052; 0,0049; 0,0046; 0,0043; 0,0039; 0,0039; 0,0034; 0,0033; 0,0031) számoltunk a MATLAB nevű program segítségével, melyből 2 kiugróan nagy és 19 kicsi érték, ami 2 színes részecske előfordulásaként értelmezhető. Az egyik színes részecske a kinon, a másik a termékként képződő hidrokinon és hidroxikinon állandó arányú elegye. Ugyanerre utalt az a korábbi megállapítás, hogy a spektrumon izobesztikus pontok találhatóak (319 és 398 nm). A 30. ábrán látható a szinguláris értékekhez tartozó oszlopdiagram.



30. ábra: Adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számának meghatározása mátrixrang-analízis használatával a 29. ábrához tartozó értékek segítségével. A mátrixhoz tartozó 21 db különböző szinguláris érték látható az oszlopdiagramon.

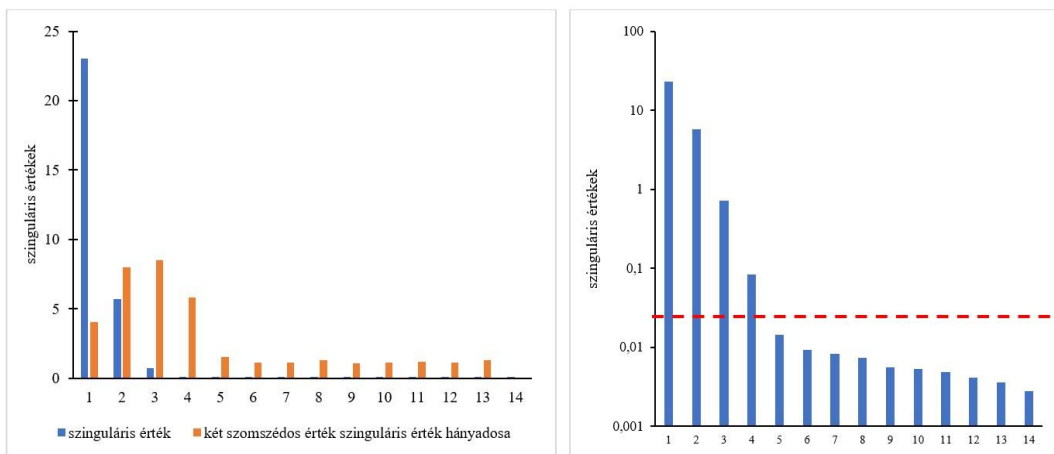
A 31. ábrán ugyanebben a rendszerben olyan kísérletet mutat be, amelyben az UV-LED-et használtuk fényforrásként nagy teljesítménnyel. Ekkor 522 nm-en jól látható abszorbanciacsökkenés figyelhető meg a megvilágítás időtartalmának növekedésével. Ezen kívül megfigyelhető egy olyan izobesztikus pont is 404 nm hullámhosszon, amelyen a legelső spektrum nem megy át.



31. ábra: A 2,6-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és az 522 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 10800 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Szintén mátrixrang-analízis segítségével határoztuk meg a 31. ábrához tartozó értékek segítségével az adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számát. Az általam 190-800

nm-en mért adatokból a vizsgált hullámhossztartomány 331 és 720 nm között volt, illetve 14 spektrumot vettem fel. Egy 390×14 -es mátrixot készítettünk 1 nm-es felbontásban, és ebből 14 db különböző szinguláris értéket (23,019; 5,6832; 0,7095; 0,0835; 0,0143; 0,0093; 0,0082; 0,0073; 0,0056; 0,0053; 0,0048; 0,0041; 0,0036; 0,0028) számoltunk a MATLAB nevű program segítségével, melyből 4 kiugróan nagy és 10 kicsi érték, ami 4 színes részecske előfordulásaként értelmezhető. A 32. ábrán látható a szinguláris értékekhez tartozó oszlopdiagram.

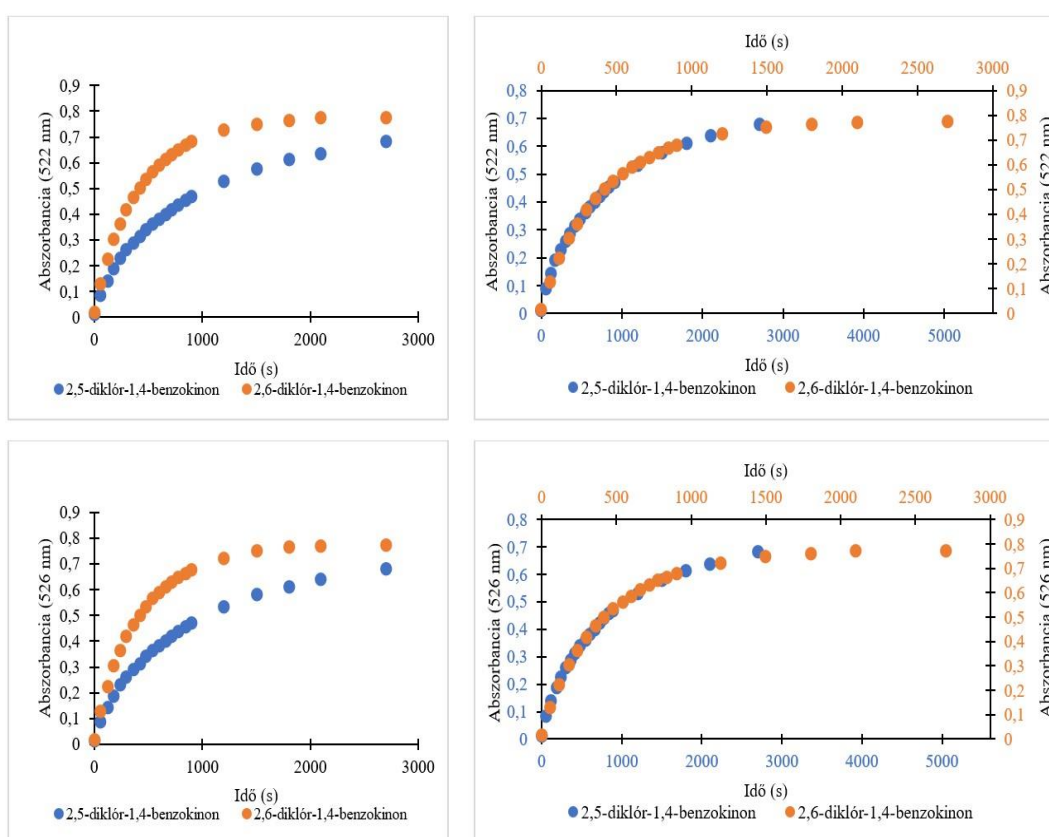


32. ábra: Adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számának meghatározása mátrixrang-analízis használatával a 31. ábrához tartozó értékek segítségével. A mátrixhoz tartozó 14 db különböző szinguláris érték látható az oszlopdiagrammon.

Így tehát mind a 2,5-, mind pedig a 2,6-diklór-1,4-benzokinon fotokémiai bomlása esetében a többféle fényforrás kombinációjával, mint a hidrokinon és hidroxikinon képződése, mind pedig azoknak a bomlása jól nyomon követhető.

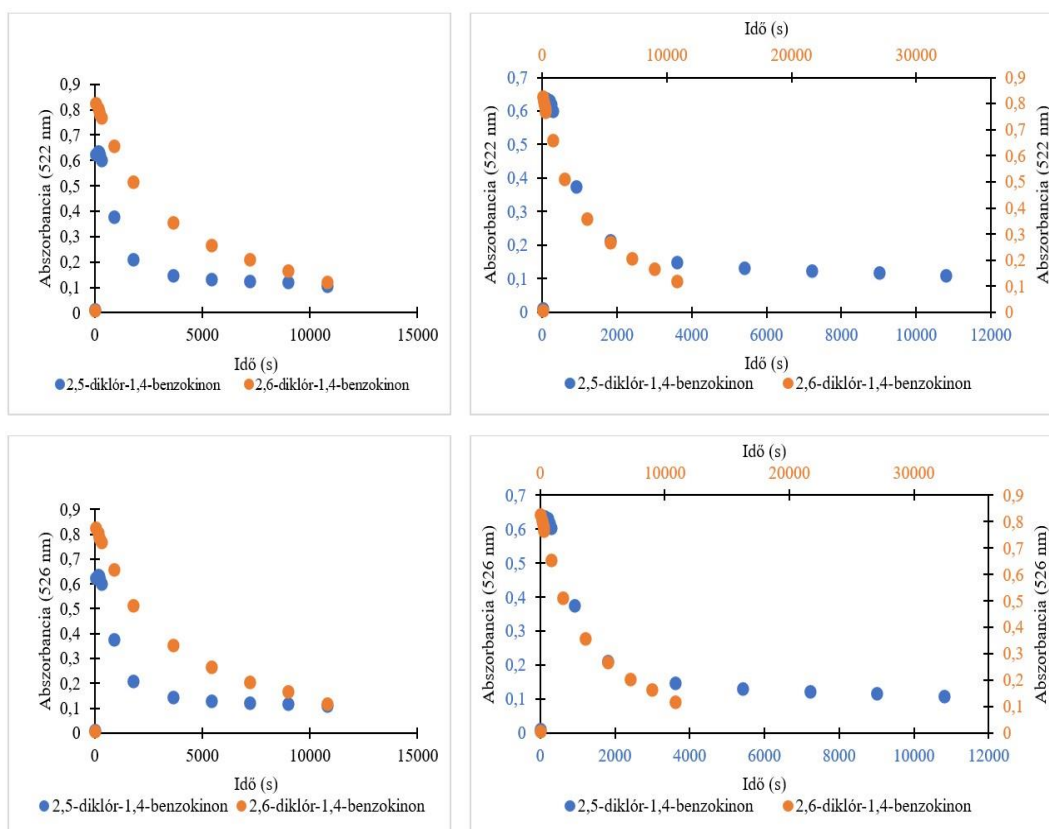
4.2.3. A 2,5-diklór- és a 2,6-diklór-1,4-benzokinon fotoreakciójának az összehasonlítása

A 33. ábrán látható a 2,5-diklór-1,4-benzokinonhoz és a 2,6-diklór-1,4-benzokinon fotokémiai bomlását leíró, 522 és 526 nm-hez tartozó kinetikai görbéi a LED_{White} hatására 10%-os fényintenzitással, low-módot és 4 panelt alkalmazva. A megvilágítás ideje mindkét származéknál 2700 s volt. Látható, hogyha a 2,5-diklór-1,4-benzokinonnál a mérési idejének a 2,07-szeresét vesszük, akkor a 2,6-diklór-1,4-benzokinonhoz hasonló lefutási görbét kapunk (mind 522- és 526 nm-es detektálási hullámhossz esetén).



33. ábra: A 2,5-diklór-1,4-benzokinonhoz és a 2,6-diklór-1,4-benzokinonhoz az 522 és 526 nm-hez tartozó kinetikai görbéik a LED_{White} hatására 10%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 2700 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

A 34. ábrán pedig a 2,5-diklór-1,4-benzokinonhoz és a 2,6-diklór-1,4-benzokinonhoz az 522 és 526 nm-hez tartozó kinetikai görbéi láthatók, LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással, szintén low-módot és 4 panelt alkalmazva, a megvilágítási idő itt 10800 s volt. Megfigyelhető, hogyha a 2,6-diklór-1,4-benzokinon származék mérési idejének a 3-szorosát vesszük, akkor a 2,5-diklór-1,4-benzokinon származékhoz hasonló lefutási görbét fogunk kapni (mind 522- és 526 nm-es detektálási hullámhossz esetén).

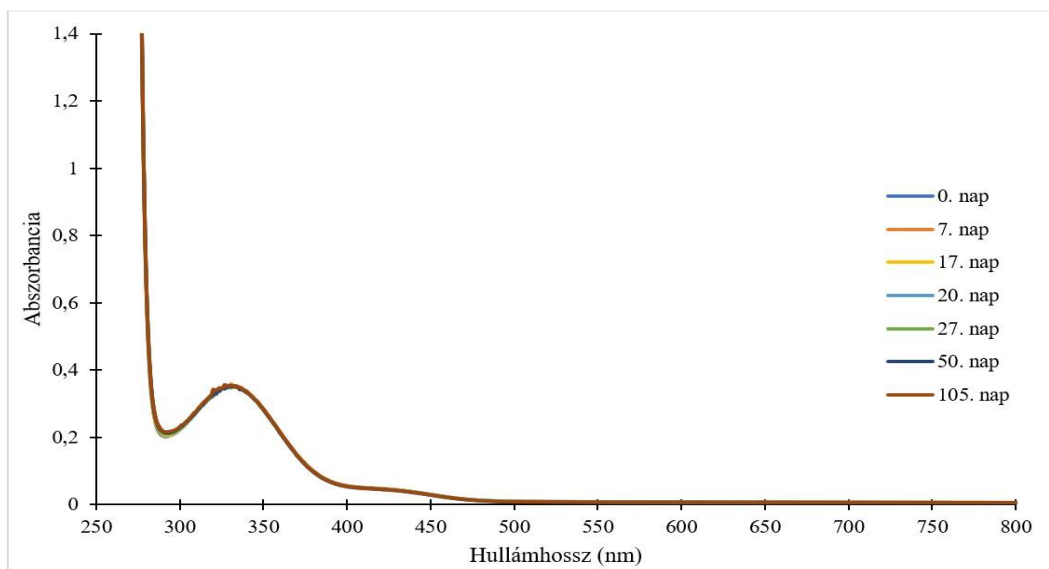


34. ábra: A 2,5-diklór-1,4-benzokinonhoz és a 2,6-diklór-1,4-benzokinonhoz az 522 és 526 nm-hez tartozó kinetikai görbéik a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 10800 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

A két származék bomlásának a kinetikája tehát megegyezik. A fotoreakcióik egymáshoz viszonyított sebességéről ugyanakkor ilyen egyszerűen nem nyerhetünk információt, ugyanis a két származék abszorpciós spektruma némileg különböző, azaz ugyanolyan beeső fényintenzitás esetében is más lesz az elnyelt fény mennyisége, és ebből következően a reakció sebessége is. Ugyanakkor az látható, hogy sikerült egy olyan módszert találni, mely segítségével jól tervezhető konverziójú minták állíthatók elő, melyeket utána akár valamilyen analitikai eljárással jellemezhetünk (NMR, HPLC...).

4.2.4. 2,6-dimetil-1,4-benzokinon

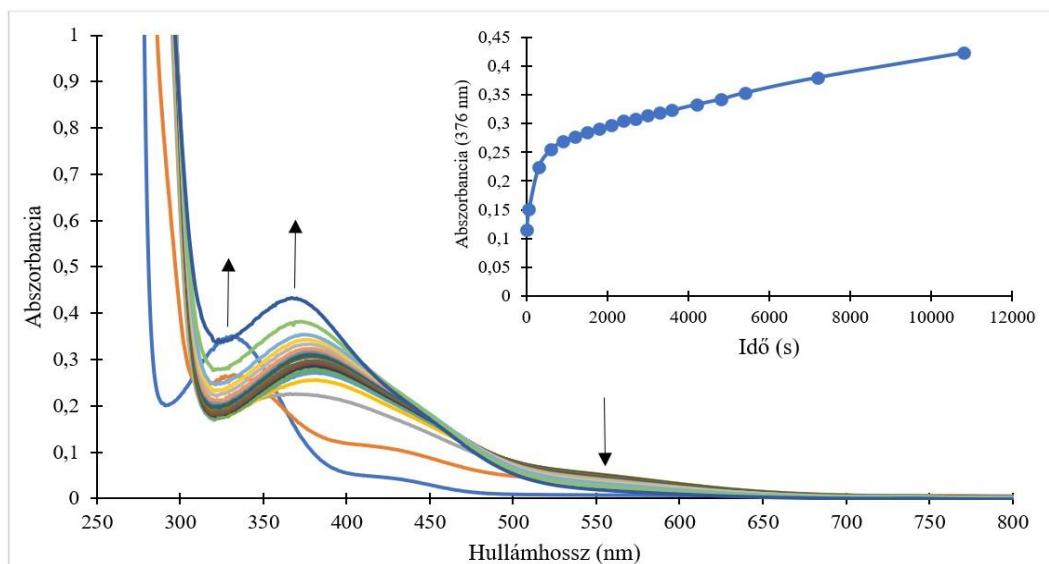
A 2,6-dimetil-1,4-benzokinon vízben kis koncentrációban oldódik ultrahangos keverés segítségével. Termikus bomlása az idő előrehaladtával pár nap után sem mutat nagy változást, a 2,5- illetve a 2,6-diklór-1,4-benzokinon származékkal ellentétben (35. ábra). 105 nap elteltével az abszorbancia értékeknél lényeges különbség nem tapasztalható.



35. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinon abszorpciós spektrumának változása az idő előrehaladtával; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

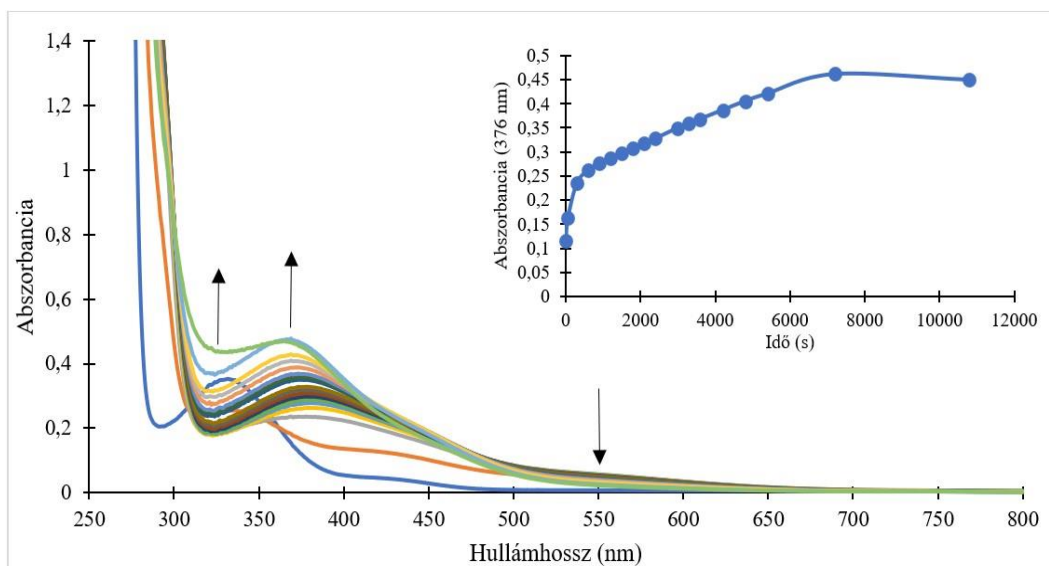
A 2,6-dimetil-1,4-benzokinon törzsoldatban megvilágítás hatására bekövetkező abszorpciós spektrumváltozást és a monitorozási hullámhosszon mért kinetikai görbéket a 36., 37., 39. és a 40. ábra szemlélteti.

A fotoreakciót low-módban, a LED_{White} hatására 100%-os fényintenzitással és az oldat folyamatos megvilágításával hajtottam végre, mind a 4 panel alkalmazásával. A megvilágítás során 10800 s idő alatt nyert abszorpciós spektrumot és a keletkező deprotonált hidroxi-származék maximális abszorbanciájához tartozó hullámhosszon (376 nm) felvett kinetikai görbét a 36. ábra szemlélteti. 376 nm-en jól látható abszorbancianövekedés figyelhető meg a megvilágítás időtartalmának növekedésével. Ezzel szemben 555 nm-en abszorbanciacsökkenés látható. A spektrumsorban nem tapasztalható(k) izobesztikus pont(ok).



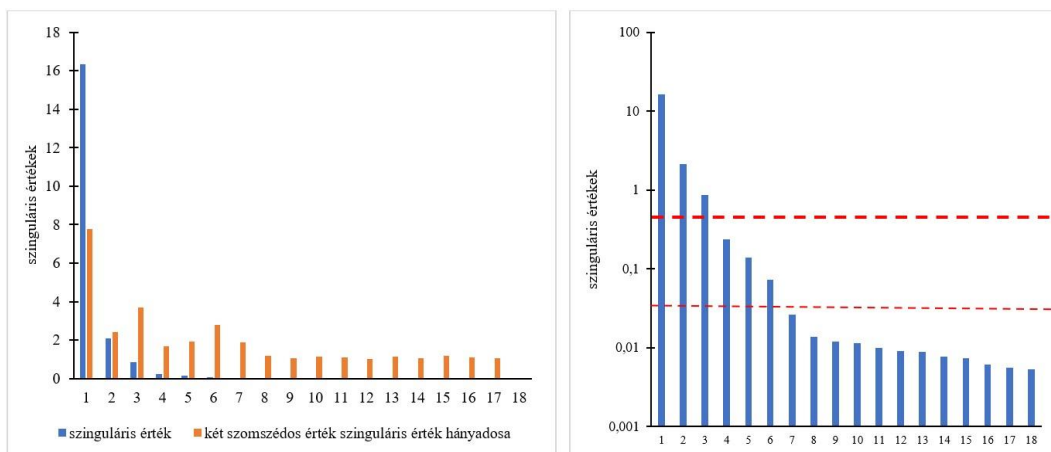
36. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{White} hatására 100%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 10800 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

A 37. ábra szemlélteti a megvilágítás során 10800 s idő alatt nyert abszorpciós spektrumot és a keletkező deprotonált hidroxiszármazék maximális abszorbanciájához tartozó hullámhosszon (376 nm) felvett kinetikai görbét. A fotoreakciót high-módban, a LED_{White} hatására 100%-os fényintenzitással és az oldat folyamatos megvilágításával, szintén mind a 4 panel alkalmazásával. 376 nm-en jól látható abszorbancianövekedés figyelhető meg a megvilágítás időtartalmának növekedésével. Ezzel szemben 555 nm-en abszorbanciacsökkenés látható. Ezen felül nem tapasztalható(k) izobesztikus pont(ok).



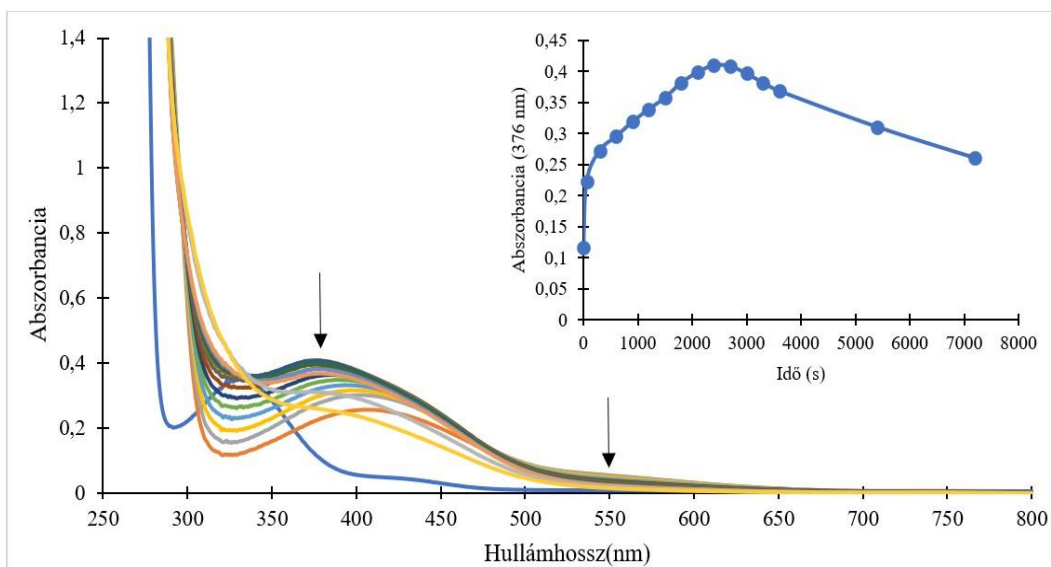
37. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{White} hatására 100%-os fényintenzitással; high-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 10800 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Mátrixrang-analízis segítségével meghatároztuk a 37. ábrához tartozó értékek segítségével az adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számát. Az általam 190-800 nm-en mért adatokból a vizsgált hullámhossztartomány 300 és 650 nm között volt, illetve 18 spektrumot vettem fel. Egy 351×18 -as mátrixot készítettünk 1 nm-es felbontásban, és ebből 18 db különböző szinguláris értéket (16,3471; 2,1066; 0,8664; 0,2336; 0,1387; 0,0718; 0,0259; 0,0138; 0,0119; 0,0113; 0,01; 0,0091; 0,0088; 0,0077; 0,0073; 0,0061; 0,0055; 0,0053) számoltunk a MATLAB nevű program segítségével, melyből 3 (vagy esetleg 6) nagy érték, ami 3 (esetleg 6) színes részecske előfordulásaként értelmezhető. A 38. ábrán látható a szinguláris értékekhez tartozó oszlopdiagram.

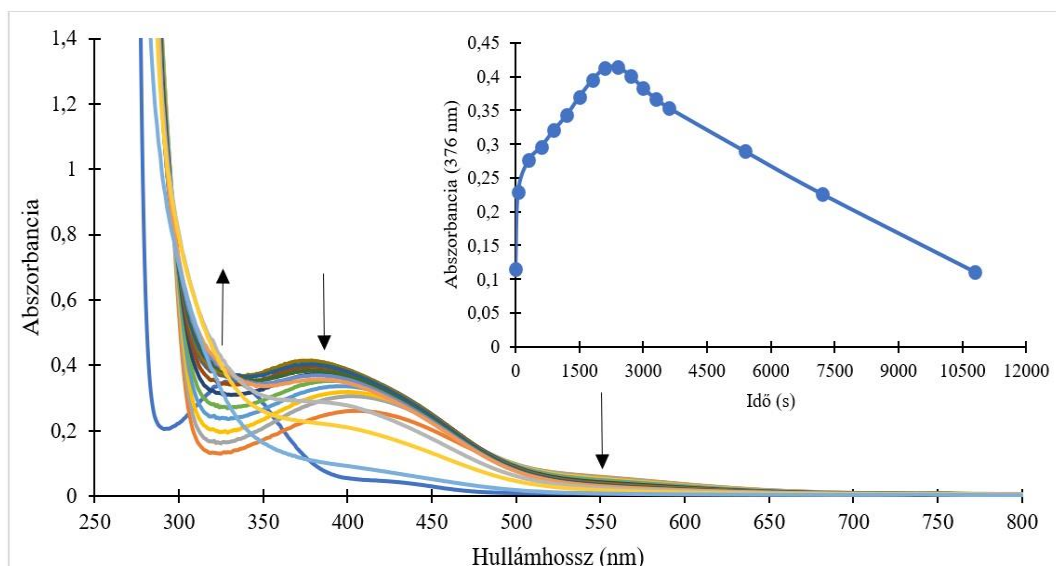


38. ábra: Adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számának meghatározása mátrixrang-analízis használatával a 37. ábrához tartozó értékek segítségével. A mátrixhoz tartozó 18 db különböző szinguláris érték látható az oszlopdiaagrammon.

A méréseket végrehajtottam LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással és az oldat folyamatos megvilágításával, mind a 4 panel alkalmazásával, mind a low-, mind a high-mód alkalmazásával. Ezeket a méréseket mutatja be a 39. és a 40. ábra.

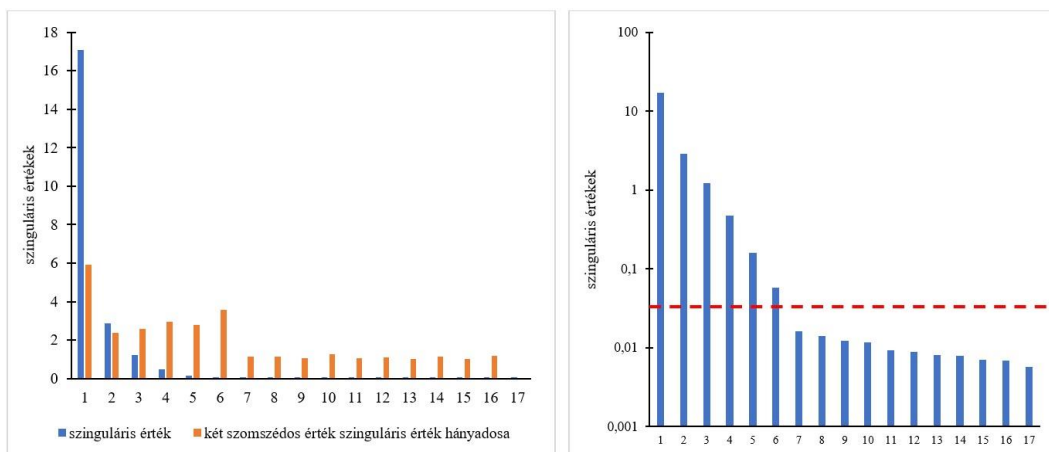


39. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 7200 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$



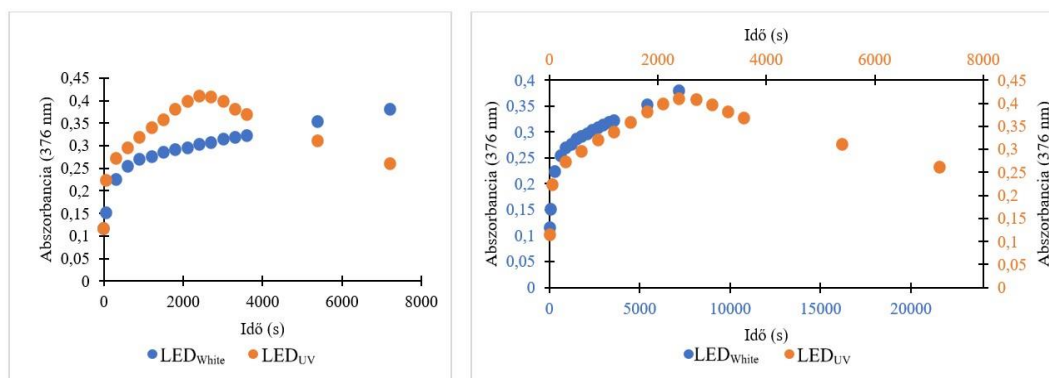
40. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; high-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 10800 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Mátrixrang-analízis segítségével meghatároztuk a 40. ábrához tartozó értékek segítségével az adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számát is. Az általam 190-800 nm-en mért adatokból a vizsgált hullámhossztartomány 300 és 550 nm között volt, illetve 17 spektrumot vettem fel. Egy 251×17 -es mátrixot készítettünk 1 nm-es felbontásban, és ebből 17 db különböző szinguláris értéket (17,0908; 2,8872; 1,2206; 0,4713; 0,1607; 0,0576; 0,0161; 0,014; 0,0121; 0,0116; 0,0092; 0,0088; 0,0081; 0,0079; 0,007; 0,0068; 0,0057) számoltunk a MATLAB nevű program segítségével, melyből 6 kiugróan nagy és 11 kicsi érték, ami 6 színes részecske előfordulásaként értelmezhető. A 41. ábrán látható a szinguláris értékekhez tartozó oszlopdiagram. Ez alapján a LED_{UV}-vel végzett mérésorozatnál határozottabban eldönthető, hogy hány elnyelő van a rendszerben, mint az ugyanezen származéknál végzett korábbi, LED_{White} spektrumsorozatnál, mivel itt a reakció utolsó, 376 nm-en abszorbanciacsökkenéssel járó szakasza nagyobb konverzióval megy végbe.



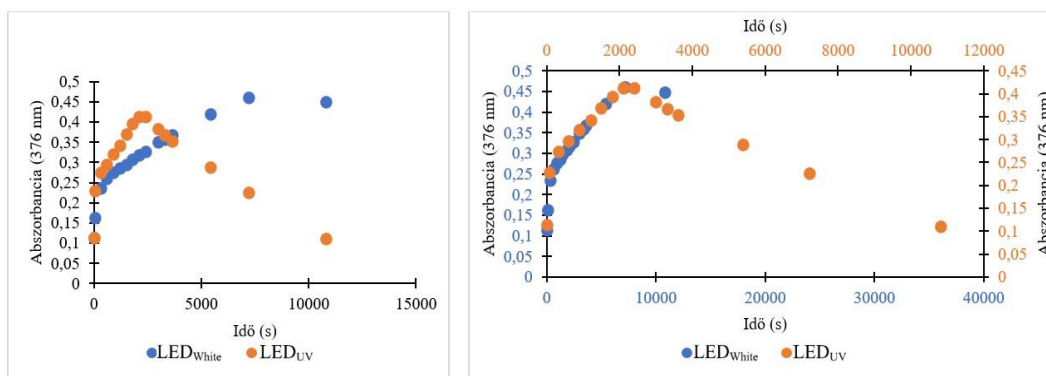
41. ábra: Adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számának meghatározása mátrixrang-analízis használatával a 40. ábrához tartozó értékek segítségével. A mátrixhoz tartozó 17 db különböző szinguláris érték látható az oszlopdiaagrammon.

A 42. ábrán látható a 2,6-dimetil-1,4-benzokinonhoz a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéi a LED_{White} és a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással, low-módban és 4 panel alkalmazásával, a megvilágítás ideje 7200 s volt. Látható, hogyha a mérési időnek a 3,33-szorosát vesszük a LED_{White} esetében, akkor a LED_{UV}-hoz hasonló lefutási görbét fogunk kapni, azaz a fotoreakció sebessége – nem meglepő módon – függ a megvilágító fény emissziós spektrumától, de a kinetikai görbe jellege nem, azaz azokon a hullámhosszokon, ahol a kinon gerjesztődik, mindig ugyanaz a reakció, ugyanazok a végtermékek alakulnak ki.



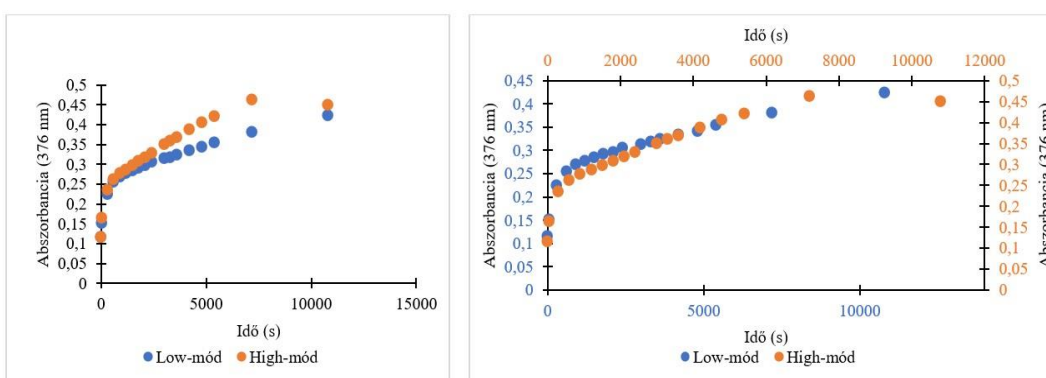
42. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinonhoz a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéi a LED_{White} és a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 7200 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

A 43. ábrán pedig a 2,6-dimetil-1,4-benzokinonhoz a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéi láthatók, LED_{White} és LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással, high-módban 4 panelt alkalmazva, a megvilágítás ideje pedig 10800 s volt. Itt pedig az látható, hogyha a LED_{White} mérési időnek a 4-szeresét vesszük, akkor a LED_{UV}-hoz hasonló lefutási görbét fogunk kapni. A két kinetikai görbe jellege itt is megegyezik, mint ahogy azt az előző összehasonlításnál is láttuk.



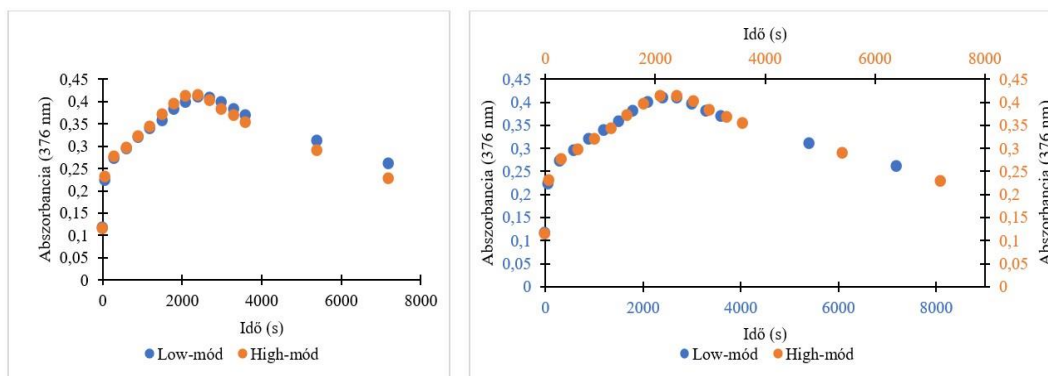
43. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinonhoz a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéi a LED_{White} és a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; high-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 10800 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

A 44. ábrán látható a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbék láthatók, LED_{White} hatására 100%-os fényintenzitással, low- és high-módban 4 panelt alkalmazva, 10800 s megvilágítási idővel. Látható, hogyha a high-mód mérési idejének az 1,3-szorosát vesszük, akkor a low-módhoz hasonló lefutási görbét fogunk kapni.



44. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinonhoz a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéi a LED_{White} hatására 100%-os fényintenzitással; low-, és high-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 10800 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

A 45. ábrán pedig a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbék láthatók, LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással, low- és high-módban mind a 4 panel alkalmazásával, 7200 s megvilágítási idővel. Itt pedig megfigyelhető az, hogy ha a high-mód mérési idejének az 1,25-szörösét vesszük, akkor a low-módhoz hasonló lefutási görbét fogunk kapni.

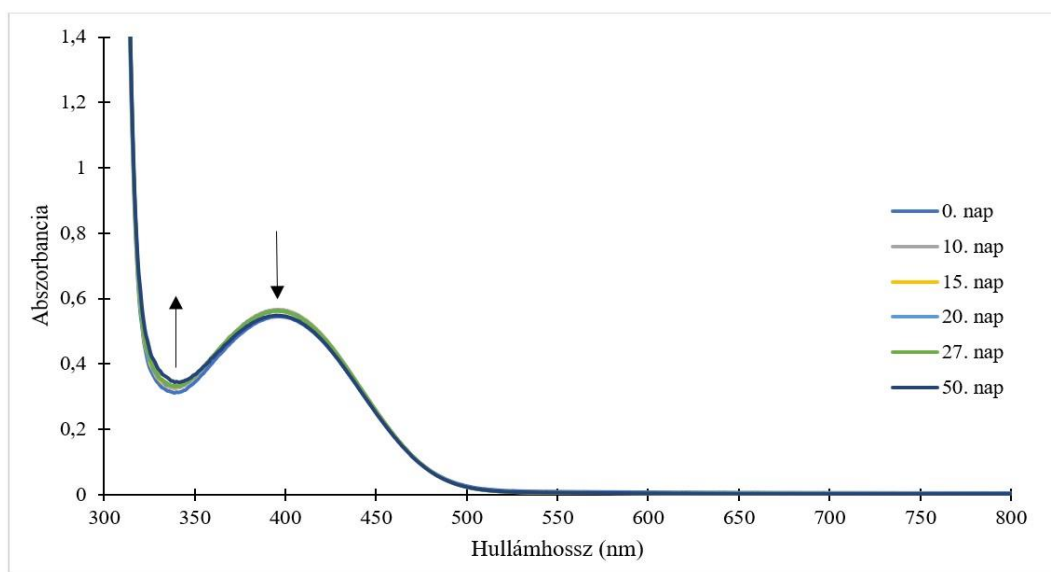


45. ábra: A 2,6-dimetil-1,4-benzokinonhoz a 376 nm-hez tartozó kinetikai görbéi a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; low-, és high-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 7200 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

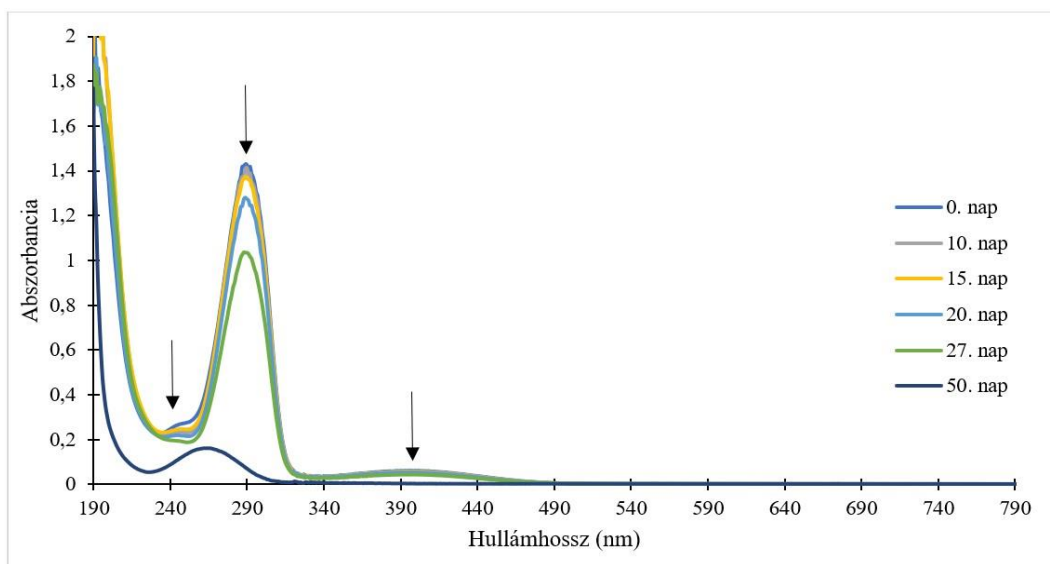
4.2.5. 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon

A 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon vízben kis koncentrációkban ($1,00 \cdot 10^{-4}$, illetve $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) lassan oldódik szobahőmérsékleten, ezért szükség volt külső segítségre, esetemben ultrahangos keverésre. Ismeretes az 1,4-benzokinonok fényérzékenysége, ezért tárolásuk sötétben javasolt. A frissen elkészített $1,00 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ oldat spektrumában jól megfigyelhető kettő intenzív csúcs, 190 nm alatt, illetve 270 nm-en, amit a 47. ábra szemléltet. Emellett felfedezhető egy ellaposodott csúcs a töményebb oldatban ($1,00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³), aminek maximuma 397 nm-en van (46. ábra).

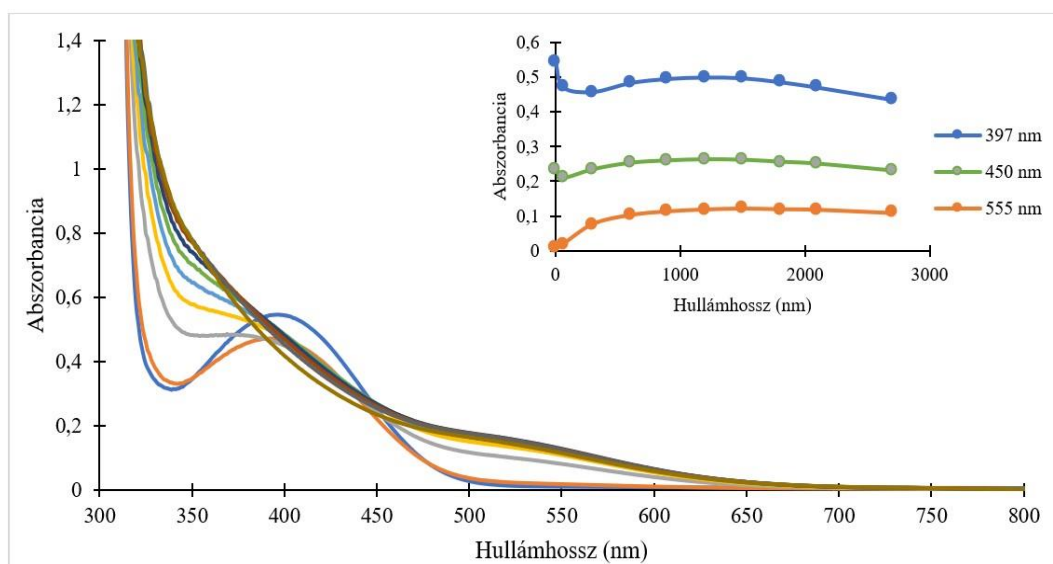
Azt is láthatjuk, hogy a 397 nm-en csúcsnál az idő előrehaladtával csak kismértékű spektrális változás detektálható annak ellenére, hogy az oldatban 300 nm alatt egyértelmű spektrumváltozások történnek, azaz a 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon vizes oldatban nem stabilis, sötétben is bomlik, de ennek a bomlásnak a kimutatására a távoli UV-tartományát is meg kell vizsgálni a spektrumnak.



46. ábra: A 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon abszorpciós spektrumának változása az idő előrehaladtával; $c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³



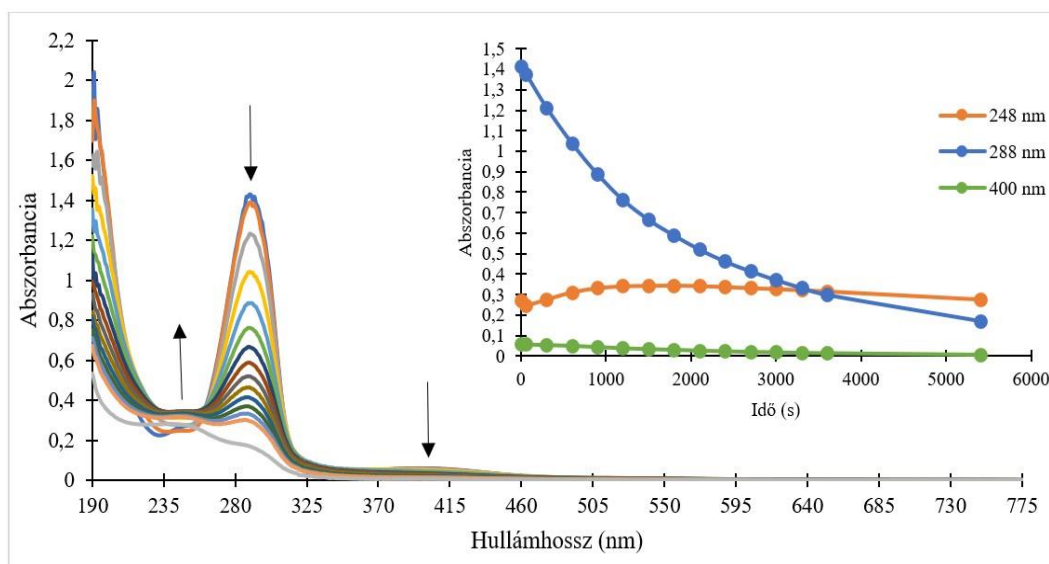
47. ábra: A 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon abszorpciós spektrumának változása az idő előrehaladtával; $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$



48. ábra: A 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 2700 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

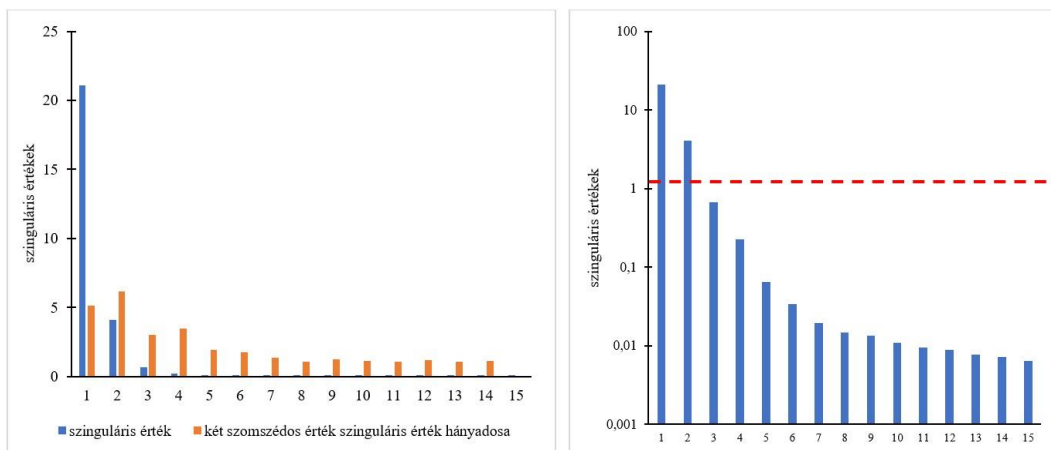
Ahhoz, hogy egy reakció kinetikáját követni tudjunk, ismernünk kell a megfelelő hullámhossza(ka)t, ahol a változás a legnagyobb mértékben detektálható. Ennek megtalálásához a $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú oldatot 2700 s megvilágítási időnek tettük ki LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással, ahol minden eltelt 5 perc után felvettük az oldat aktuális spektrumát (48. ábra). A mérésekből azonban az látszik, hogy 300 nm alatt is lehetnek abszorbancia változások, amiket azonban ilyen koncentrációnál nem lehet követni a túl nagy abszorbanciák miatt. Ezért végeztünk méréseket hígabb oldattal is.

A 49. ábrán látható az $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációjú oldatot 5400 s megvilágítási idővel, LED_{UV} hatása 100%-os fényintenzitással. A változások 248, 288 és 400 nm-en láthatóak, ezekből is a legintenzívebb a 288 nm-en mérhető változás. A 250 nm alatt látható csúcsokat figyelmen kívül hagytuk, ugyanis azok már a távoli UV-tartományban vannak, ahol az anyagok többségének (így valószínűleg a reakció termékeinek is) elnyelése van.



49. ábra: A 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és a 248, 288 és 400 nm-hez tartozó kinetikai görbéje a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 5400 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³

Mátrixrang-analízis segítségével meghatároztuk a 49. ábrához tartozó értékek segítségével az adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számát. Az általam 190-800 nm-en mért adatokból a vizsgált hullámhossztartomány 200 és 460 nm között volt, illetve 15 spektrumot vettem fel. Egy 261×15-ös mátrixot készítettünk 1 nm-es felbontásban, és ebből 15 db különböző szinguláris értéket (21,0822; 4,1029; 0,6688; 0,2236; 0,0643; 0,0337; 0,0185; 0,0147; 0,0135; 0,0109; 0,0095; 0,0088; 0,0076; 0,0072; 0,0064) számoltunk a MATLAB nevű program segítségével, melyből 2 kiugróan nagy és 13 kicsi érték, ami 2 színes részecske előfordulásaként értelmezhető. A 50. ábrán látható a szinguláris értékekhez tartozó oszlopdiagram.

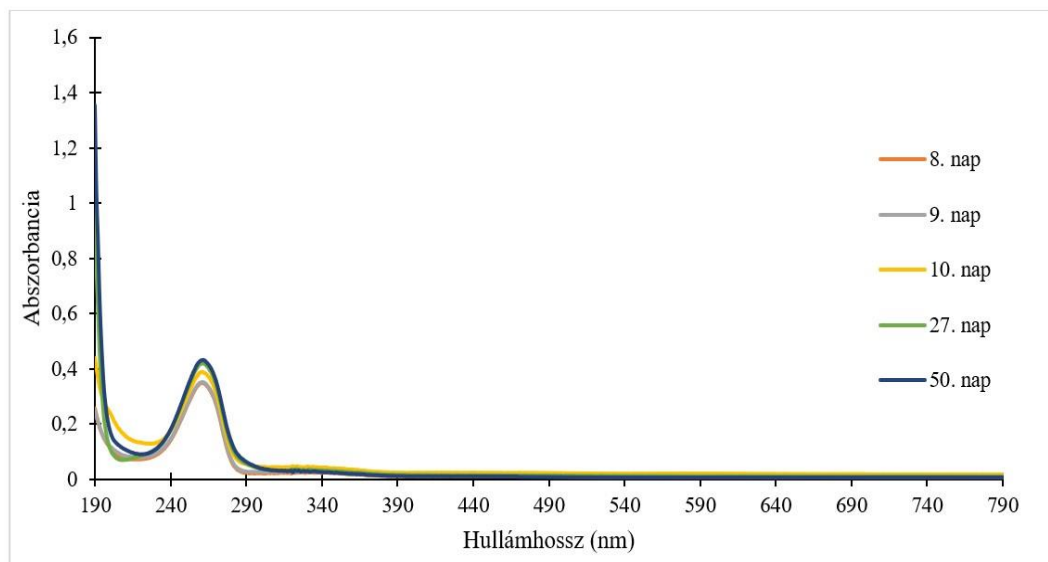


50. ábra: Adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számának meghatározása mátrixrang-analízis használatával a 49. ábrához tartozó értékek segítségével. A mátrixhoz tartozó 15 db különböző szinguláris érték látható az oszlopdiagrammon.

Az abszorpciós spektrum alapján ezen származéknál még a LED_{Violet} (395 nm) is jó választás lehet a fotoreakció iniciálására, mert a 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinonnak van egy abszorpciós maximuma ezen a hullámhosszon, azonban ilyen méréseket egyelőre még nem végeztünk.

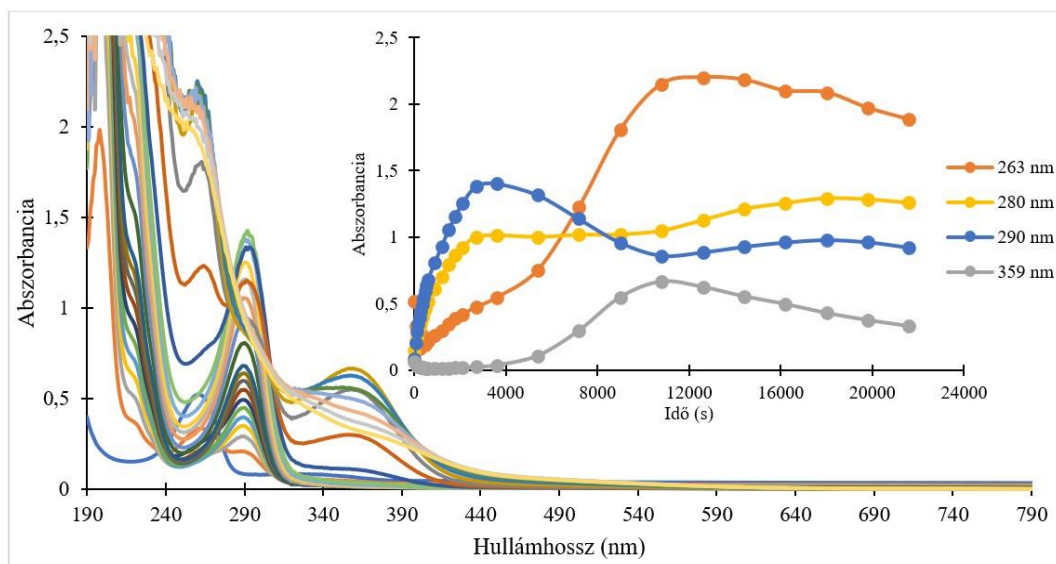
4.2.6. 2,6-di-terc-butil-1,4-benzokinon

A 2,6-di-terc-butil-1,4-benzokinon vízben kis koncentrációkban nagyon lassan oldódik szobahőmérsékleten, ezért szükség volt külső segítségre, esetemben ultrahangos keverésre. Bomlása az idő előrehaladtával pár nap után kimutatható (51. ábra).

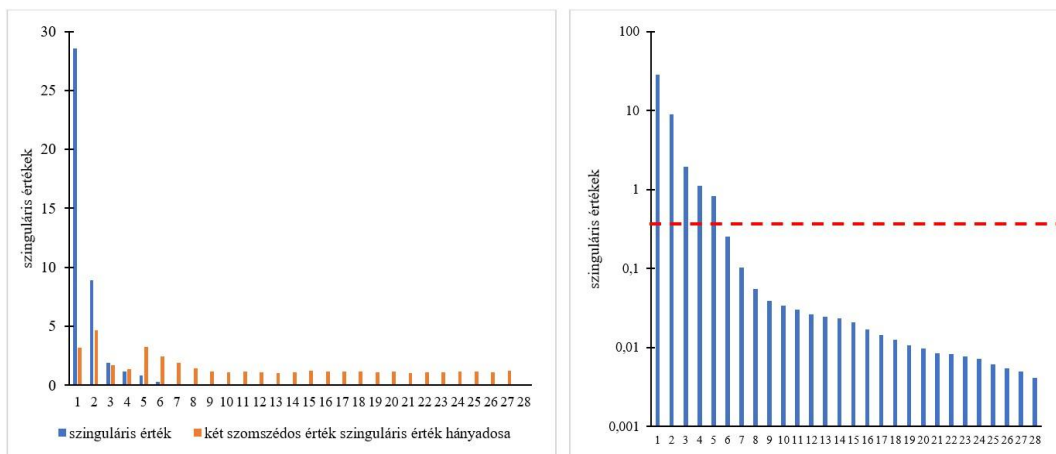


51. ábra: A 2,6-di-terc-butil-1,4-benzokinon abszorpciós spektrumának változása az idő előrehaladtával; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Mátrixrang-analízis segítségével meghatároztuk a 52. ábrához tartozó értékek segítségével az adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számát. Az általam 190-800 nm-en mért adatokból a vizsgált hullámhossztartomány 270 és 800 nm között volt, illetve 28 spektrumot vettem fel. Egy 531×28 -es mátrixot készítettünk 1 nm-es felbontásban, és ebből 28 db különböző szinguláris értéket (8,9055; 1,9249; 1,1226; 0,8246; 0,2522; 0,1032; 0,0548; 0,0391; 0,0334; 0,0304; 0,0260; 0,0244; 0,0233; 0,0210; 0,0170; 0,0144; 0,0124; 0,0107; 0,0097; 0,0085; 0,0083; 0,0077; 0,0071; 0,0061; 0,0054; 0,0050; 0,0041) számoltunk a MATLAB nevű program segítségével, melyből legalább 5 kiugróan nagy érték, ami minimum 5 színes részecske előfordulásaként értelmezhető. Az 53. ábrán látható a szinguláris értékekhez tartozó oszlopdiagram. A különböző hullámhosszokon felvett kinetikai görbék közül pedig (52. ábra belső ábrája: 263, 280, 290 és 359 nm-hez tartozó kinetikai görbék) azt láthatjuk, hogy soklépéses folyamatról van szó, ami indokolja a nagyszámú színes részecske megjelenését a rendszerben.



52. ábra: A 2,6-di-*tert*-butil-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és a 263, 280, 290 és 359 nm-hez tartozó kinetikai görbéi a LED_{UV} hatására 100%-os fényintenzitással; low-mód; 4 panel; megvilágítás ideje: 21600 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$



53. ábra: Adott hullámhosszon a fényelnyelő részecskék számának meghatározása mátrixrang-analízis használatával a 52. ábrához tartozó értékek segítségével. A mátrixhoz tartozó 28 db különböző szinguláris érték látható az oszlopdigrammon.

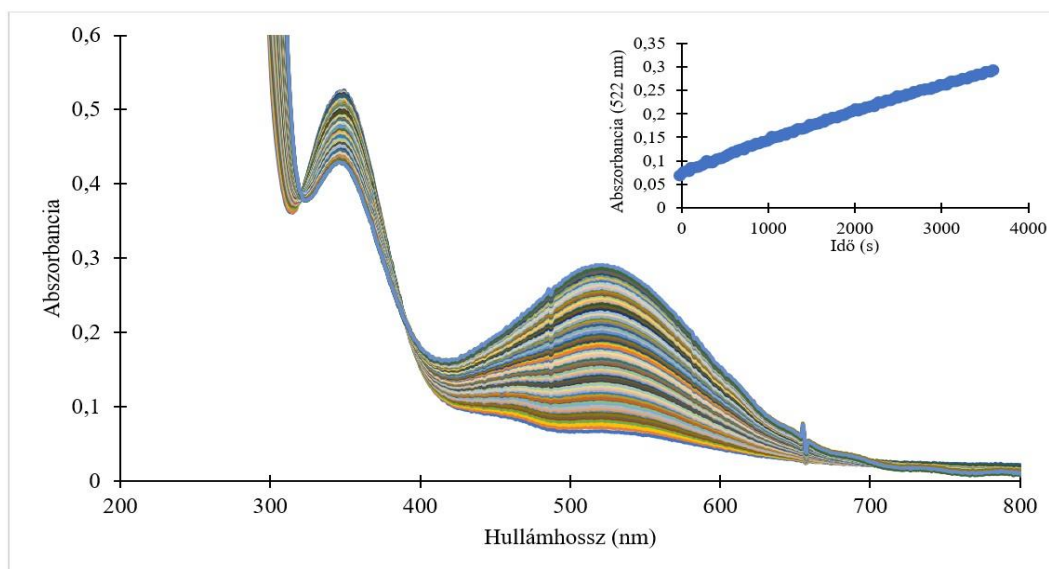
Érdeemes megjegyezni, hogy ezen származék esetében annak ellenére sikerült fotokémiai reakciót detektálni, hogy a törzsoldatnak csak 0,1-esnél kisebb abszorbanciája van 365 nm-nél. Ezen származék esetében tehát még az UV-LED hullámhossza sem ideális a fotoreakció iniciálására: a 2,6-di-*tert*-butil-1,4-benzokinon esetében egy 250 nm-nél emittáló fényforrás sokkal alkalmasabb lenne a fotokémiai vizsgálatokhoz.

4.3. A hőmérséklet változásának hatása a fotoreakció sebességére

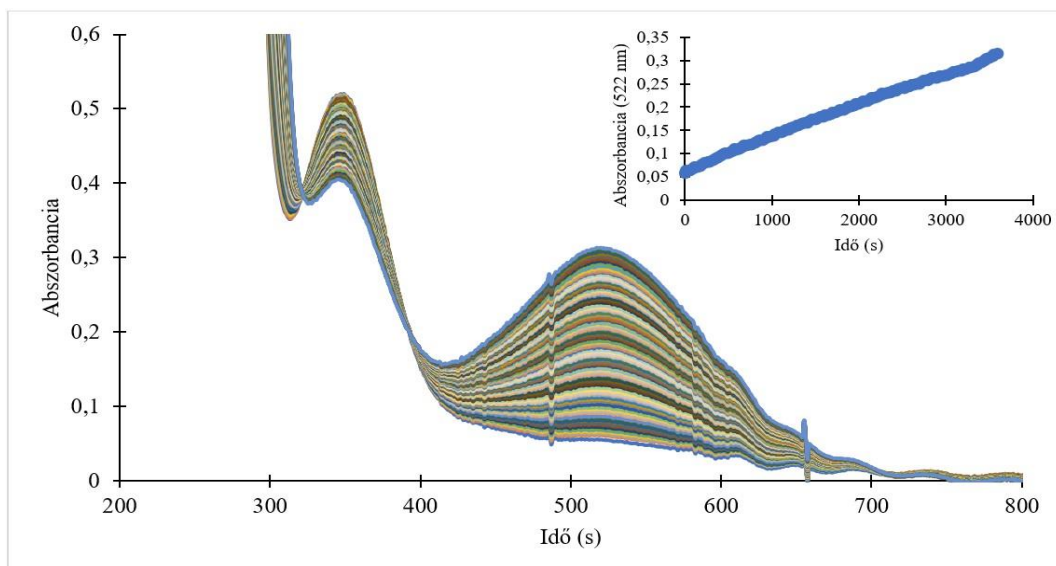
A PhotoCube™ fotoreaktorban végrehajtott, előző fejezetekben leírt kísérleteim során a hőmérséklet fokozott emelkedése volt tapasztalható, átlagosan 24-25 °C-ról indulva 60 perc elteltével akár a 42 °C-ot is elérte. Volt olyan származék is, melynél a mérés több órás volt. Ezért fontos kérdés, hogy a hőmérsékletváltozás mennyire is befolyásolja a reakciók kimenetelét, ha egyáltalán befolyásolja azokat.

Erre a célra friss, $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ koncentrációjú törzsoldatot készítettem a 2,6-diklór-1,4-benzokinon származékból. Vízen ez a származék jól oldódik ultrahangos keverés segítségével. A spektrumokat 190 és 1100 nm közötti tartományra vettem fel fél percenként, folyamatos megvilágítással, Analytik Jena SPECORD S600 diódasoros spektrofotométerrel, mely képes egyszerre iniciálni és követni a fotoreakciót, ugyanakkor jól termosztálható is a küvetta. A mintát 1,00 cm úthosszú kvarcküvetta-ban világítottam meg, mágneses keverés mellett. A mérések során a mintákat termosztáltam 25 °C- és 45 °C-on.

A 54. ábrán látható a 2,6-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és az 522 nm-hez tartozó kinetikai görbéje, ahol a termosztálás 25 °C-on történt. A 55. ábrán szintén a 2,6-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és az 522 nm-hez tartozó kinetikai görbéje látható, ahol a termosztálás 45 °C-on történt.

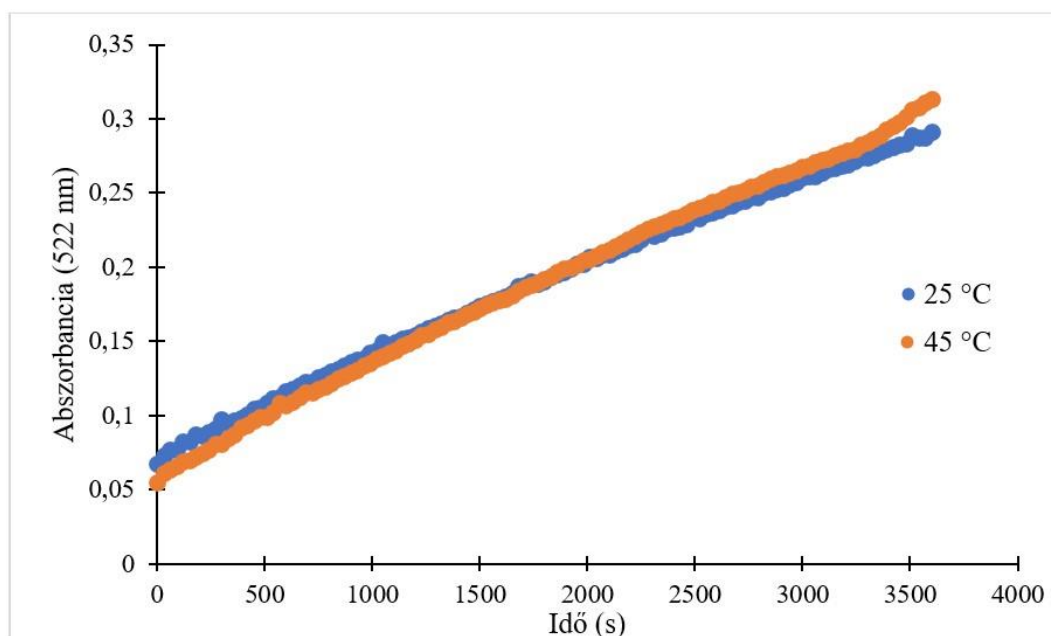


54. ábra: A 2,6-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és az 522 nm-hez tartozó kinetikai görbéje; termosztálás 25 °C; megvilágítás ideje: 3600 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³



55. ábra: A 2,6-diklór-1,4-benzokinon abszorpciós spektruma és az 522 nm-hez tartozó kinetikai görbéje; termosztálás 45 °C; megvilágítás ideje: 3600 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

A 56. ábrán a 2,6-diklór-1,4-benzokinon 522 nm-hez tartozó kinetikai görbéinek összehasonlítása látható, 25 °C- és 45 °C-on termosztálva. Az ábrából látható, hogy habár a reakció kis mértékben gyorsul a hőmérséklet növelésével, de a kiindulási- és a végspektrumok nem változnak, így a korábbi méréseimnél nem okozott problémát az, hogy a PhotoCube™ reaktort nem lehetett termosztálni.



56. ábra: A 2,6-diklór-1,4-benzokinon 522 nm-hez tartozó kinetikai görbéinek összehasonlítása 25 °C- és 45 °C-on termosztálva; megvilágítás ideje: 3600 s; $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

5. Összegzés

A biológiai rendszerekben fontos szerepet töltenek be a különféle kinonszármazékok. Az 1,4-benzokinonok nagyon jó modellvegyületek lehetnek olyan napenergia hasznosítási kísérletekben, melyekben a kinonok fényérzékenységét, valamint a redoxi tulajdonságait kell kihasználni (pl. átfolyásos galváncellákban).

Kísérleteim során vízben oldott 1,4-benzokinon származékokat vizsgáltam egy PhotoCube™ fotoreaktorban, 365 nm-es, illetve fehér fényel történő megvilágítás hatására. Különböző elektronszívó és elektronküldő szubsztituensekkel ellátott 1,4-benzokinon-származékokat alkalmaztam, név szerint: 2,5-diklór-1,4-benzokinon, 2,6-diklór-1,4-benzokinon, 2,6-dimetil-1,4-benzokinon, 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon és 2,6-di-terc-butil-1,4-benzokinon. Ismeretes az 1,4-benzokinonoldatok fényérzékenysége, ezért tárolásuk sötétben történt, bomlásuk azonban több származék esetében is az idő előrehaladtával pár nap után kimutatható volt. Ugyanakkor az is megfigyelhető volt, hogy az állás során másfajta termék képződött, mint megvilágítás hatására.

Mátrixrang-analízis segítségével sikeresen meghatároztuk minden fotokémiai reakcióban a fényelnyelő részecskék számát. Általánosan elmondható, hogy az egyik színes részecske a kinon, a másik a termékként képződő hidrokinon és hidroxikinon állandó arányú elegye, amelyek azonban gyenge savak, így az oldat pH-jának a változásával a protonálódásuk/deprotonálódásuk is megtörténik, növelve ezzel a színes részecskék számát. Ezt a hatást korábban pufferek alkalmazásával kerülték el, azonban a mi méréseinknél szerettük volna elkerülni a pufferek használatát, hogy a keletkező oldatok valóban csak a bomlástermékeket és az oldószert tartalmazzák.

A kinon hidrokinonná és hidroxikinonná való alakulását követően több származéknál további reakciókat detektáltunk, melyeknek a termékeit a későbbiekben különféle analitikai eljárásokkal (NMR, HPLC...) lehetne vizsgálni. Az általam alkalmazott PhotoCube™ fotoreaktor nagy előnye a korábbi mérésekhez képest, hogy a fényintenzitása nagyobb a diódasoros spektrofotométerénél, jobban szabályozható (mind az intenzitás, mind pedig a hullámhossz), így jóval rövidebb idő alatt, illetve tervezhetőbb módon lehet elérni a kívánt konverziókat.

A mérések során kimutattuk, hogy a két diklór-származék, a 2,5- és a 2,6-diklór-1,4-benzokinon bomlásának a kinetikája megegyezik. A fotoreakcióik egymáshoz viszonyított

sebességéről azonban nem nyerhetünk információt ilyen egyszerűen, ugyanis a két származék abszorpciós spektruma némileg különböző, és ezt a reakció sebességének a meghatározásánál figyelembe kell venni.

A PhotoCube™ fotoreaktorban végrehajtott kísérleteim során a hőmérséklet fokozott emelkedése volt tapasztalható, viszont termosztálásra nem volt lehetőség. Emiatt fontos kérdés volt, hogy a hőmérsékletváltozás vajon mennyire befolyásolja az általam vizsgált reakciók sebességét. A 2,6-diklór-1,4-diklór-benzokinon-származék esetében ennek eldöntésére termosztálható diódasoros spektrofotométerben végeztem fotokémiai kinetikai méréseket. Megvizsgáltam a fotokémiai bomlást 25 °C-on és 45 °C-on, 1,00 cm úthosszú kvarcküvetében, mágneses kevertetés mellett. Látható volt, hogy a reakció kis mértékben gyorsult a hőmérséklet növelésével, de ez a gyorsulás néhány %-on belül volt, illetve a kiindulási- és a végspektrumok sem változtak, így a korábbi méréseimnél nem okozott problémát az, hogy a PhotoCube™ reaktort nem lehetett termosztálni.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik lehetővé tették a kísérletsorozat megvalósulását, és akik segítségemre voltak jelen szakdolgozat megszületésében.

Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Ósz Katalin témavezetőmnek a szakdolgozatom elkészítésében nyújtott magas szakmai színvonalú segítségéért és türelmes támogatásáért. Az ő szakértelme, magyarázatai, tanácsai nélkül nem ölthetett volna ilyen formát a dolgozat.

Szintén köszönet illeti Dr. Lente Gábort, aki segített a száloptikás spektrofotométeres mérésekben és a mátrixrang-analízis számításokban.

Végül szeretném megköszönni a Fizikai Kémia és Anyagtudomány Tanszéknek, hogy a munkámhoz szükséges műszereket és eszközöket, valamint a méréshez szükséges teret és szakmai légkört biztosították.

7. Irodalomjegyzék

- ¹ P. Guin, S. Das, P. C. Mandal, Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review, *International Journal of Electrochemistry*, 1-22. (2011)
<https://doi.org/10.4061/2011/816202>
- ² S. Tsujimura, A. Wadano, K. Kano, T. Ikeda, Photosynthetic bioelectrochemical cell utilizing cyanobacteria and water-generating oxidase, *Enzyme and Microbial Technology* 29 (4-5), 225-231. (2001)
[https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(01\)00374-X](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00374-X)
- ³ D. G. Kwabi, K. Lin, Y. Ji, E. F. Kerr, M.-A. Goulet, D. De Porcellinis, D. P. Tabor, D.A. Pollack, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12, *Joule* 1894-1906. (2018)
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.005>
- ⁴ I. Abraham, R. Joshi, P. Pardasani, R.T. Pardasani, Recent advances in 1,4-benzoquinone chemistry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (3) 385-421. (2011)
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000300002>
- ⁵ R. H. Thomson, Distribution of naturally occurring quinones, *Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition*, 13 (2), 70-73 (1991)
<https://doi.org/10.1007/bf01974983>
- ⁶ F. Müh, C. Glöcker, J. Hellmich, A. Zouni, Light-induced quinone reduction in photosystem II, *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1817, 44-65 (2012)
<https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2011.05.021>
- ⁷ A. F. Brodie, M.M. Weber, C.T. Gray, The role of vitamin K₁ in coupled oxidative phosphorylation, *Biochimica et Biophysica Acta*, 25, 448– 449. (1957)
[https://doi.org/10.1016/0006-3002\(57\)90510-3](https://doi.org/10.1016/0006-3002(57)90510-3)

-
- ⁸ S. Butenas, K.G. Mann, Blood coagulation, *Biochemistry*, 67 (1), 3–12. (2002)
<https://doi.org/10.1023/A:1013985911759>
- ⁹ G. Lenaz, R. Fato, G. Formiggini, M.L. Genova, The role of coenzyme Q in mitochondrial electron transport, *Mitochondrion*, 7S, 8-33 (2007)
<https://doi.org/10.1016/j.mito.2007.03.009>
- ¹⁰ A. Eberhard, J.W. Hastings, A postulated mechanism for the bioluminescent oxidation of reduced flavin mononucleotide, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 47 (2), 348–353. (1972)
[https://doi.org/10.1016/0006-291X\(72\)90719-X](https://doi.org/10.1016/0006-291X(72)90719-X)
- ¹¹ M. Y. Okamura, M. L. Paddock, M. S. Greige, G. Feher, Proton and electron transfer in bacterial reaction centers, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1458 (1), 148–163. (2000)
[https://doi.org/10.1016/S0005-2728\(00\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0005-2728(00)00065-7)
- ¹² 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 (5), 803-824. (2010)
<https://doi.org/10.1016/j.jmb.2010.09.018>
- ¹³ V. I. Porhun, A. I. Rakhimov, Mechanism of the photochemical reactions of substituted benzoquinones, *Russian Journal of General Chemistry*, 5, 890-912. (2011)
<https://doi.org/10.1134/S1070363215010065>
- ¹⁴ 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)
<https://doi.org/10.1039/J29700000855>

-
- ¹⁵ M. Shirai, T. Awatsuji, M. Takana Photolysis of 1,4-benzoquinone in Aqueous solution. Possibility of a Polar Mechanism in the Primary Process, Buletin of the Chemical Society of Japan, 48, 1329-1330 (1975)
<https://doi.org/10.1246/bcsj.48.1329>
- ¹⁶ J. Q. Chambers, Electrochemistry of quinones. The Quinonoid Compounds: Vol. 1, Ch. 12, pp. 719–757, Wiley, New York (1988)
<https://doi.org/10.1002/9780470772119.ch12>
- ¹⁷ 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 I. 76, 2432-2436. (1980)
<https://doi.org/10.1039/F19807602432>
- ¹⁸ S. M. Beck, L. E. Brus Photooxidation of water by p-benzoquinone. Journal of the American Chemical Society, 104 (4) 1103–1104. (1982)
<https://doi.org/10.1021/ja00368a036>
- ¹⁹ 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, 169, 2889-2894. (2002)
<https://doi.org/10.1021/jp012856b>
- ²⁰ 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)
<https://doi.org/10.1039/CT9099500034>
- ²¹ 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)
<https://doi.org/10.1039/CT9119901079>

-
- ²² 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)
<https://doi.org/10.1021/ja01387a006>
- ²³ É. Józsa, V. Kiss, K. Ösz, Photochemical processes of 1,4-benzoquinones in aqueous medium, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 360, 166-173. (2018)
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.024>
- ²⁴ 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, 23, 6266-6270. (1986)
<https://doi.org/10.1021/j100281a039>
- ²⁵ 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, 23, 6270-6274. (1986)
<https://doi.org/10.1021/j100281a040>
- ²⁶ 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)
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1997.tb03170.x>
- ²⁷ 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)
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00138-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00138-0)

-
- ²⁸ 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 Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 249–258. (2004)
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.005>
- ²⁹ M. T. Huynh, C. W. Anson, A. C. Cavell, S. S. Stahl, S. Hammes-Schiffer, Quinone 1e⁻ and 2e⁻/H⁺ reduction potentials: identification and Analysis of deviation from Systematic Scaling Relationships, *Journal of the American Chemical Society*, 138, 15903-15910 (2016)
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b05797>
- ³⁰ J. E. Heffner, C.T. Wigal, O. A. Moe, Solvent dependence of the One-electron Reduction of Substituted Benzo and Naphtoquinones, *Electroanalysis*, 9, 629-632 (1997)
<https://doi.org/10.1002/elan.1140090810>
- ³¹ 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)
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80110-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80110-7)
- ³² M. Aguilar-Martinez, N. Macías-Ruvalcaba, I. Gonzáles, Traveling Through the Square Mechanism of the Quinone Reduction Pathways. Influence of the Proton Donor Addition on the Reaction Intermediaries in a Non-Aqueous Solvent. *Journal of the Mexican Chemical Society*, Vol. 44, Núm. 1 74-81 (2000)
<https://www.redalyc.org/pdf/475/47544117.pdf>
- ³³ S. Wawzonek, R. Berkey, E. W. Blaha, M. E. Runner, Polarographic Studies in Acetonitrile and Dimethylformamide: *Journal of the Electrochemical Society*, 103(8), 456. (1956)
<https://doi.org/10.1149/1.2430379>

-
- ³⁴ P. H. Given, M. E. Peover, 74. Polarographic reduction of aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in dimethylformamide in the presence of proton-donors, *Journal of the Chemical Society*, 385. (1960)
<https://doi.org/10.1039/JR9600000385>
- ³⁵ M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, Progress in Flow Battery Research and Development, *Journal of the Electrochemical Society*, 158, R55-R79 (2011)
<https://doi.org/10.1149/1.3599565>
- ³⁶ K. Lin, Q. Chen, M.R. Gerhard, T. Tong, S.B. Kim, L. Eisenach, A.W. Valle, D. Hardee, R.G. Gordon, M.P. Marshak, Alkaline quinone flow battery, *Science*, 349, 1529-1532 (2015)
<https://doi.org/10.1126/science.aab3033>
- ³⁷ B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, S. Krishnamoorthy, A. Murali, G.K.S. Prakash, S.R. Narayanan, High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 163, A1442 (2016)
<https://doi.org/10.1149/2.1371607jes>
- ³⁸ I. Fábíán, G. Lente, Light-induced multistep redox reactions: The diode-array spectrophotometer as a photoreactor, *Pure & Applied Chemistry*, 82, 1957-1973, (2010)
<https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-11-16>
- ³⁹ A. P. Oliveira, R.B. Faria, The Chlorate–Iodine Clock Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 18022-18023. (2005)
<https://doi.org/10.1021/ja0570537>
- ⁴⁰ M. Galajda, G. Lente, I. Fábíán, Photochemically Induced Autocatalysis in the Chlorate Ion-Iodine System, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (25), 7738-7739. (2007)
<https://doi.org/10.1021/ja0723611>

-
- ⁴¹ M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, [Cu(dap)₂Cl] As an Efficient Visible-Light-Driven Photoredox Catalyst in Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions, *Chemistry A European Journal*, 18, 7336-7340 (2012)
<https://doi.org/10.1002/chem.201200967>
- ⁴² I. Abdiaj, J. Alcázar, Improving the throughput of batch photochemical reactions using flow: Dual photoredox and nickel catalysis in flow for C(sp²) C(sp³) cross-coupling, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 25(23), 6190-6196 (2017)
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.12.041>
- ⁴³ <https://thalesnano.com/products-and-services/photocube/>
(Legutóbbi megtekintés: 2023. 12. 01.)
- ⁴⁴ R. M. Wallace, S. M. Katz, A Method for the Determination of Rank in the Analysis of Absorption Spectra of Multicomponent Systems¹. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(12), 3890-3892 (1964)
<https://doi.org/10.1021/j100794a511>
- ⁴⁵ G. Peintler, I. Nagypál, A. Jancsó, I. R. Epstein, K. Kustin, Extracting Experimental Information from Large Matrixes. 1. A New Algorithm for the Application of Matrix Rank Analysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(43), 8013-8020. (1997)
<https://doi.org/10.1021/jp970136s>
- ⁴⁶ C. F. Van Loan, Generalizing the Singular Value Decomposition. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 13(1), 76-83. (1976)
<https://doi.org/10.1137/0713009>
- ⁴⁷ Bolla Marianna: Mátrixok spektrálfelbontásának és szinguláris felbontásának módszerei, MTA Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézete, Tanulmányok 174/1985.
http://real-eod.mtak.hu/2127/1/SZTAKITanulmanyok_174.pdf
(Legutóbbi megtekintés: 2023. 12. 01.)

DU MELLÉKLET 6.5.

**NYILATKOZAT
az írásmű eredetiségéről**

(PTE SZMSZ 5. sz. mellékletének 14 1. számú melléklete alapján)

Alulírott

.....CSONKA KRISZTIANA.....(név)
.....FUZUBK.....(NEPTUN kód), büntetőjogi felelősségem tudatában
kijelentem, hogy1,4-benzokínon - származékok fotokémiai
.....bomlása vizes közegben.....
.....

című írásomban foglaltak saját, önálló munkám eredményei, ennek elkészítéséhez kizárólag a hivatkozott forrásokat (szakirodalom, eszközök stb.) használtam fel, írásomat a Pécsi Tudományegyetem vonatkozó szabályzatainak betartásával készítettem. Tudomásul veszem, hogy a szerzői jogi szabályok betartását a Pécsi Tudományegyetem plágiumkereső rendszeren keresztül ellenőrizheti.

Pécs, 2023 évdecember..... hó ...01... nap

.....Csonka Krisztina.....

hallgató aláírása