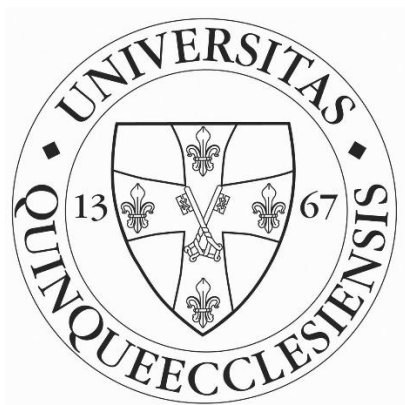


Pécsi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Szakdolgozat

A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon redoxi- és fotokémiai sajátosságai



Témavezető: Dr. Ósz Katalin

Készítette: Baracska Franciska

Pécs 2021

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések.....	3
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Az 1,4 -benzokinonok tulajdonságai, származékai.....	5
2.2. Az 1,4 -benzokinonok fotokémiai reakciója.....	7
2.3. Benzokinon-származék reakciója H ₂ O ₂ -dal.....	9
2.4. Hidroxikinonok lúgos polimerizációja	11
2.5. Spektrofotométer, mint fotoreaktor	12
3. Kísérleti körülmények	14
3.1. Felhasznált vegyszerek	14
3.2. Alkalmazott mérési módszerek.....	14
3.2.1. A UV-látható spektrofotometria.....	14
3.2.2. Nagy intenzitású UV-lámpa	14
3.2.2. pH-mérés	15
3.3. Eredmények számítógépes feldolgozása.....	15
4. Eredmények és értékelésük	16
4.1. A kinonoldat spektrális tulajdonságai, stabilitása.....	16
4.2. A kinonoldat oxidációja hidrogén-peroxiddal	20
4.3. A hidroxikinon lúgos polimerizációja	22
5. Összefoglalás.....	26
6. Köszönetnyilvánítás.....	28
7. Irodalomjegyzék	29

1. Bevezetés és célkitűzések

Manapság problémát jelent a fosszilis energiahordozók kimerülésének kezelése, mivel nincs újra képződő folyamata vagy olyan lassan játszódik le, hogy tekintélyes hosszúsága miatt nem mérhető emberi léptékkal. Ebből kifolyólag megoldást keresnek a megújuló energiahordozók segítségével, mely eredményesen biztosíthatja a folyamatosan növekvő népesség energiaigényét, valamint környezetkímélőbb eljárásnak bizonyul. Ilyen energiaforrás pl. a nap-, víz-, bio- vagy szélenergia. A napenergia hasznosításának alapja a Naptól származó elektromágneses sugárzás hasznosítása, melyet napelemekkel, mesterséges fotoszintézissel, elektrolízissel és más eljárások és eszközök segítségével valósítanak meg. Számos olyan vegyületet vizsgálnak, melyek figyelemreméltóak a napenergia hasznosítását illetően.

A természetben a kinonok létfontosságú szerepet játszanak az energiaátadás és -tárolás számos elektrokémiai reakciójában, ide tartozik a légzés és a fotoszintézis. A kinonok és származékaik egyedülálló tulajdonságainak megértése megoldásokat kínálhat az energiatermelésre és átalakításra szolgáló biológiai ihletésű rendszerek felépítésére.¹ A fotokémiai reakciót az energia fény formájában történő abszorpciója indítja el. Ez által a molekulák által elnyelt fény következtében olyan átmeneti gerjesztett állapotok jönnek létre, amelyek kémiai és fizikai tulajdonságai nagyban különböznek az eredeti molekuláétól. Ezen új alkotók elektronokat, hidrogénatomokat, protonokat vagy elektronikus gerjesztési energiájukat más molekulákba továbbíthatják.² Az 1,4-benzokinon származékok elektronabszorpciós spektrumait részletesen vizsgálva egy bomlási folyamatot követhettünk nyomon, mely során a hidrokinon, hidroxikinon és oxigén termékek keletkeznek. Az adatok kinetikai görbén való illesztésével meghatározták a termékeket és azok képződésének kvantumhasznosítási tényezőjét, valamint összefüggést találtak a reakció lejátszódásának sebessége és az alkalmazott spektrofotométer lámpájának a fényintenzitása között.

A lehetséges és valószínűleg a legkényelmesebb módszer a fotokémiai reakció vizsgálatára a diódasoros spektrofotométerben végzett kinetikai mérés, ugyanis a műszer fényforrása kémiai reakciókat vált ki, ezáltal fotoreaktorként működik, de emellett a szokványos módon detektálja a lejátszódó folyamatokat, így egyszerre két műveletet hajtunk végre a minta vizsgálata során.

Szakdolgozati témám feldolgozása során a 2,5-dihidroxil-1,4-benzokinon-származékkal végeztem méréseket vizes közegben. Először a kinon származék fotokémiai

bomlási reakcióját vizsgáltam. Ehhez egyrészt diódasoros spektrofotométert, másrészt egy intenzív UV-lámpát alkalmaztam. A reakció során azt vártuk, hogy a fotobomlásban kétféle termék képződik: hidroxikinon- és hidrokinon-származék. A következő vizsgálandó reakció a hidroxikinon előállítása volt tiszta formában, azaz a hidrokinon képződése nélkül. Ehhez egy, a korábbi vizsgálatoknál már használt oxidálószer, a hidrogén-peroxidot használtam. Végül a hidroxikinonnak a lúgos közegben végbemenő polimerizációs reakcióját szerettem volna tanulmányozni. Ennek a reakciónak a sebességét különböző pH-k esetében vizsgáltam. Minden tanulmányozott reakciónál kinetikai méréseket végeztem, melyek célja a reakciók mechanizmusának a felderítése.

Hasonló vizsgálatok több más szubsztituált származék esetében is történtek már korábban, így a munkám során összehasonlítottam az általam kapott eredményeket ezekkel az irodalomból ismert adatokkal. Ezek az összehasonlítások sokat segítenek a szubsztituensek hatásának a megértésében.

2. Irodalmi áttekintés

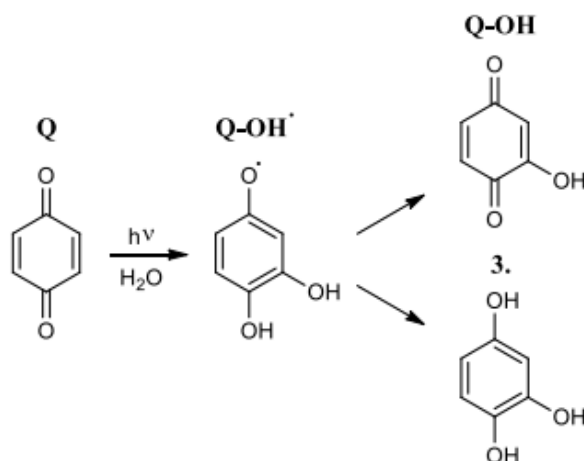
2.1. Az 1,4 -benzokinonok tulajdonságai, származékai

A kinonok az élő rendszerek számos területén jelen vannak, baktériumokban, növényekben, gombákban, beleértve a zuzmókat is. Kulcsszerepet játszanak biológiai funkciókban, ideértve az oxidatív foszforilezést és az elektrontranszfer folyamatokat. Elektrontranszfer ágensként betöltött szerepük meghatározó az anyagcsere folyamatokban, mint például a fotoszintézis és a mitokondriális légzés.³ Azonos szerepet tölt be az ubikinon a flavin-mononukleotid (FMN) mechanizmusában,⁴ valamint a fumarát szukcinát-dehidrogenáz a citrátkörben. Az ubikinon⁵ (koenzim Q₁₀) kofaktornak⁶ alapvető szerepe a mitokondriális légzési láncban van:⁷ hidrogén és elektronszállító, és fehérjekomplexeket köt össze.^{8,9,10,11} A fotoszintézisben a plasztokinon két enzimkomplex között teszi lehetővé az elektron és a hidrogén szállítást.¹² Az eumelanin egy fényvédő tulajdonságú természetes pigment, melynek (habár nem lehet egyetlen szerkezeti képlettel jellemezni) funkcionális egységei kinonokat tartalmaznak különféle oxidációs állapotban. Egy kísérletben a pirokatechin fotokémiáját vizsgálva az o-kinon heterodimert mint modellt használták az eumelanin fényvédő gyökereinek azonosítására. Ultragyors tranziens abszorpciós méréseket végeztek az UV-tól a közeli infravörösre terjedő spektrális tartományban. A cél annak a fotokémiai folyamatnak az azonosítása volt, amely a heterodimerben játszódik le, és az o-kinon 395 nm-en való szelektív gerjesztését követi. Megállapították, hogy mind a szingulett, mind a triplett kinon gerjesztett állapotok hidrogénatom transzfert indukálnak a pirokatechinből, és olyan szemikinon gyökpárokat képeznek, amelyek élettartama hosszabb mint 2,5 ns. Továbbá kiderült, hogy a hidrogénatom transzfer reakciója 1000-szer gyorsabban megy végbe szingletten keresztül. Az ilyen gerjesztett állapotú utak fontosak lehetnek az eumelaninban, ahol a pirokatechin és o-kinon funkciós csoportok között feltételezhetően hasonló, hidrogénkötéssel létrejövő felületek vannak.¹³ Az l-dopakinon az L-DOPA (L-dihidroxi-fenilalanin) metabolitja és a melanin képződésének a prekursora.^{14,15} A melanin bioszintézise során a tirozin átalakul DOPA-vá, majd dopakinonná, amely a további lépésekben feomelaninná vagy eumelaninná alakul.¹⁶

A benzokinonok nagy számú származékai elsődleges alegységek farmakológiai alkalmazásokban, például antibiotikumokban, továbbá daganatellenes gyógyszerek mellékhatásainak az enyhítésére is használják őket. A kinonok származékait széles körben alkalmazzák a szintetikus szerves kémia területén is.³

A kinonok szerves vegyületek, konjugált hattagú gyűrűs dionok, melyek 2 féle, karbonil ($-C=O$) és vinil ($-CH=CH-$) konjugált csoportot tartalmaznak. Rendszerint aromás vegyületek oxidált származékai a kinonok, ezért elő lehet állítani őket elektronküldő szubsztituenseket tartalmazó reakcióképes aromás vegyületekből, fenolokból, naftalinból.¹⁷ A kinonok biológiai pigmentek (biokrómok), ideértve a benzo-, nafto- és antrakinonokat, valamint a policiklusos kinonokat. Sokoldalú molekula, ugyanis a ketonok tulajdonságait mutatja: képes oximokat képezni, oxidálószer, amely képes dihidroxi származékokat képezni, valamint alkén, amely addíciós reakción megy keresztül – ez különösen jellemző az α,β -telítetlen ketonokra. A megvilágítás során triplett állapotú ($n-\pi^*$) 1,4-benzokinon képződik, melynek az abszorpciós sávja a látható fény hullámhossztartományába esik.

Fény, erős ásványi sav és lúg hatására érzékeny, instabil, így bomlási folyamatok játszódhatnak le, viszont sötétben stabil, így spektrofotometriásan vizsgálható.¹⁸ Elmondható, hogy az 1,4-benzokinon fotokémiai reakciója során elsődlegesen hidroxikinon keletkezik. Az 1,4-benzokinont nitrogénatmoszféra alatt vizsgálva Joschek megállapította, hogy állandó megvilágítás hatására 1,4-dihidroxi-benzol, 1,2,4-trihidroxi-benzol és hidroxikinon képződött.¹⁹ Kurien és munkatársai széles pH-tartományban a fotolízis fő termékeként az 1,2,4-trihidroxi-benzolt azonosították.²⁰

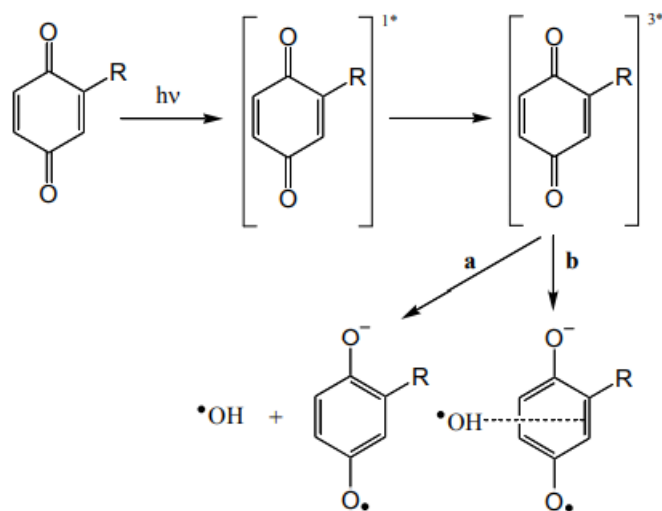


1. ábra: Kurien és munkatársai által meghatározott termékek az 1,4-benzokinon vizes közegben lejátszódó fotokémiai reakciójában.

2.2. Az 1,4 -benzokinonok fotokémiai reakciója

A kinonok fotokémiai reakcióit a megvilágítás során a triplett állapotú 1,4-benzokinon ($n-\pi^*$) képződésével magyarázta Bridge és Porter. A triplett 1,4-benzokinon felezési ideje vízben 0,5 μs -nél kevesebb, és az átalakulás kvantumhasznosítási tényezője megközelítőleg 1. Az 1,4-benzokinon vizes közegben a vízmolekulától egy elektron felvételével 1,4-benzoszemikinon-gyököt hoz létre. A hidroxil köztitermék gyökkel vagy kinonnal megannyi reakciót követően 1,2,4-trihidroxi-benzolt eredményez.¹²

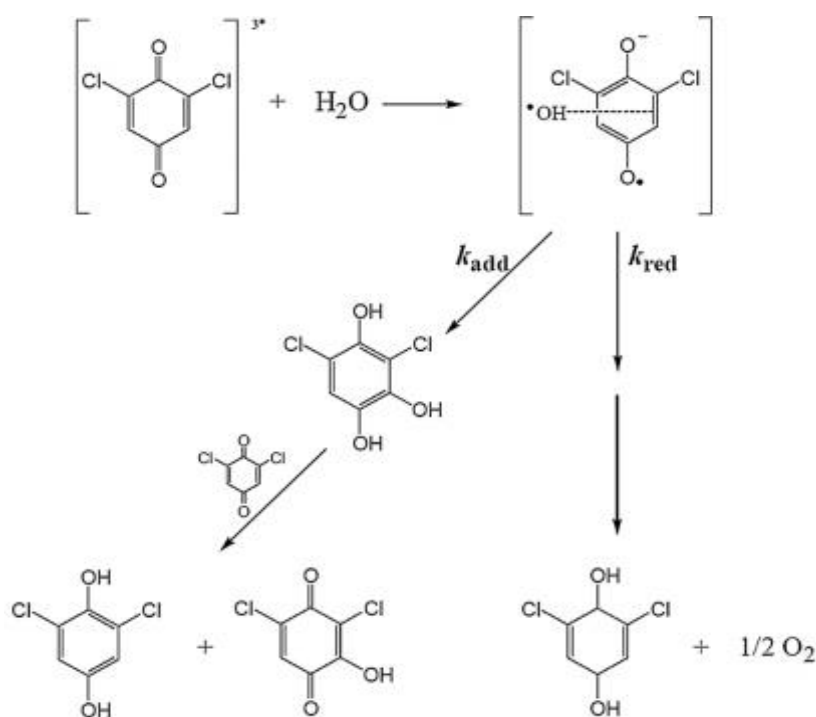
Onoye vizsgálatai alapján a fotokémiai reakcióban első lépésként az 1,4-benzokinon szingulett állapotú 1,4-benzokinonná alakul, melyből egy triplett állapotú 1,4-benzokinon képződik. A triplett állapotú 1,4-benzokinon vízzel reagál, így 1,4-benzoszemikinon gyök és hidroxilgyök keletkezett. Ezen reakciósémát folytatva a keletkezett hidroxilgyök tovább reagál az 1,4-benzokinonnal, ezáltal hidroxikinon-gyök jön létre. A hidroxikinon-gyök reagál 1,4-benzokinonnal, így 1,4-benzoszemikinon gyök és hidroxikinon képződik. A létrejött 1,4-benzoszemikinon-gyök egyensúlyi reakcióban 1,4-benzoszemikinon-gyökanionná és hidrogénionná alakul. Két mol hidrogénion és két mol 1,4-benzoszemikinon-gyökanion reakcióba lép egymással, így 1,4-benzokinon és 1,4-hidrokinon jött létre. Utolsó lépésként két mol hidroxikinon-gyök hidroxikinonná, 1,4-benzokinonná és vízzé alakul át. Ezen séma szerint elmondható, hogy számos más gyök is keletkezhet a vizes közegben lejátszódó reakció során.¹²



2. ábra: Az 1,4-benzokinonok lehetséges gyökös mechanizmusú fotoreakciói.

Tehát elsődleges termékként az 1,2,4-trihidroxi-benzol, másodlagos termékként pedig hidrokinon és 2-hidroxi-1,4-benzokinon keletkezett ekvimoláris mennyiségben savas és lúgos közegen egyaránt. Továbbá megfigyelték, hogy lúgos oldatban reaktívabb az 1,2,4-trihidroxi-benzol, így reakcióba lépve a légköri oxigénnel először 2-hidroxi-1,4-benzokinonná, majd 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinonná oxidálódik. A 2-hidroxi-1,4-benzokinon magas koncentrációnál polimerizálódik és huminsavvá alakul. 4-es és 6-os pH között az elsődleges fototermék az 1,2,4-trihidroxi-benzol a másodlagos reakció elnyomásának köszönhetően.²⁰

Lente és Espenson kutatásai bizonyították, hogy nem csak szubsztituátlan fototermékekkel játszódik le fotoreakció. A 2,6-diklór-1,4-benzokinon fotoreakcióját vizsgálva 2,6-diklór-1,4-hidrokinon, 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon, valamint oxigén keletkezésére lettek figyelmesek.²¹



3. ábra: A 2,6-diklór-1,4 benzokinon vizes közegen végbemenő fotokémiai reakciója. A redukciós út terméke a 2,6-diklór-1,4-hidrokinon és oxigén, a vízáddíciós útvonalon kapott termékek a 2,6-diklór-1,4-hidrokinon és a 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon.

Az előző bekezdésekben leírt eredményekhez egyrészt klasszikus fotokémiai méréseket alkalmaztak. Ezek a készülékek nem minden laboratóriumban állnak rendelkezésre, de vannak olyan, hagyományos laboratóriumi módszerek is, amelyekkel a fotoreakciók kinetikáját jól lehet vizsgálni. Az egyik ilyen a későbbiekben tárgyalandó

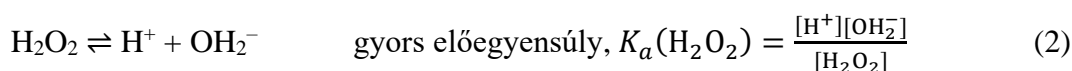
diódasoros spektrofotométer, melyet én is használtam a munkám során (lásd: 2.5. fejezet). Emellett, ha a képződő fototermekek savak (vagy bázisok), akkor a fotoreakció lejátszódását pH-stat módszerrel is jól lehet mérni.^{22,23}

2.3. Benzokinin-származék reakciója H₂O₂-dal

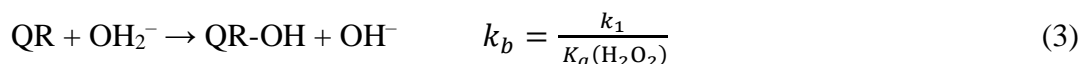
Az 1,4-benzokinin és a hidrogén-peroxid vizes közegben lejátszódó reakciója során hidroxilezett termék, hidroxikinin keletkezik, melyet spektrofotometriásan tanulmányoztak. Többféle származékot megvizsgálva kiderült, hogy kinetikailag elsőrendű a reakció az 1,4-benzokinin származékokra (QR) és a H₂O₂-ra, valamint negatív elsőrendű a hidrogénionra nézve. Különböző származékok H₂O₂-dal lejátszódó oxidációjának kinetikai görbéit vizsgálták pszeudo-elsőrendű körülmények között, azaz állandó pH (puffer) és állandó hidrogén-peroxid-koncentráció (felesleg) mellett, és ebből az (1) egyenletben szereplő k_{Ψ} pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót határozták meg.

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

A szubsztituált és szubsztituálatlan 1,4-benzokinin ugyanazt a hidrogénion-koncentráció függést mutatta. Ezen sebességi egyenlet alapján a (2) és (3) egyenletben megadott mechanizmussal játszódik le a hidrogén-peroxiddal való oxidációs reakció:



A reakciónak a sebességmeghatározó lépése és sebességi együtthatója (k_b) az alábbi módon adható meg a hidrogén-peroxid pK_a -értékének a segítségével:

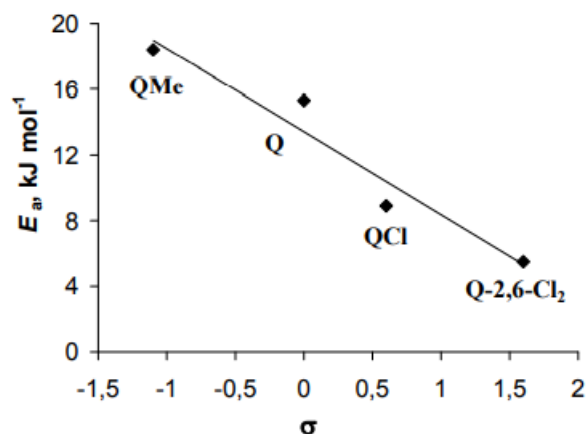


Az elektronküldő Q (1,4-benzokinin), Q-Me (2-metil-1,4-benzokinin) és elektronszívó Q-Cl (2-klór-1,4-benzokinin) szubsztituenseket tartalmazó 1,4-benzokinin-származékok, hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakciója során az elektronküldő és -szívó szubsztituensek jelentősen megváltoztatják az 1,4-benzokinin–hidrogén-peroxid reakció

sebességi együtthatóját, amelyet a QR-OH képződésére vonatkozó k_1 érték alapján következtettek ki. Valamint kiderült, hogy minél elektronszívóbb szubsztituenszt tartalmaz a származék, annál nagyobb a k_1 sebességi együtthatója, és kisebb a sebességmeghatározó lépés aktiválási energiája.²⁴ Hammett a benzoészav-származékokat vizsgálta elektronszívó és elektronküldő hatásuk alapján és ún. Hammett szubsztituensállandókat határozott meg. A kinon származékokra hasonló elv alapján Hammett-féle szubsztituensállandókat határoztak meg, melyek a QR-OH pK_s értékének és a Q-OH pK_s értékeinek különbségei. Ezeket mutatja be az 1. táblázat:

1. táblázat: Különböző szubsztituált 1,4-benzokinonok hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakciójának a sebességi állandói (k_1), a hidroxikinonok pK_s értékei, az 1,4-benzokinonok redoxipotenciáljai és a Hammett-féle szubsztituensállandók (σ)

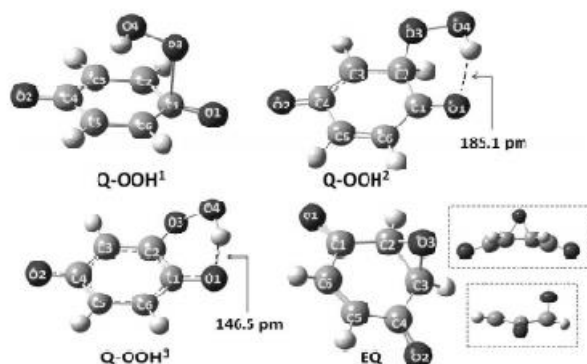
Származék	k_1 (s ⁻¹)	pK_s (QR-OH)	E^0 (V)	σ
2-metil-1,4-benzokinon	$3,46 \cdot 10^{-9}$	4,5	0,059	-1,1
1,4-benzokinon	$1,23 \cdot 10^{-8}$	3,4	0,120	0
2-klór-1,4-benzokinon	$1,49 \cdot 10^{-7}$	2,8	0,188	+0,6
2,6-diklór-1,4-benzokinon	$2,7 \cdot 10^{-7}$	1,8	0,244	+1,6



4. ábra: A QR-H₂O₂ reakció sebességmeghatározó lépésének aktiválási energiája és a QR-OH pK_s értékeiből számolt Hammett-féle állandó (σ) közötti lineáris összefüggés.

A hidroxikinonok képződésének mechanizmusát DFT számítással is tanulmányozták, különböző funkcionálok alkalmazásával. Ezen számítások eredménye szerint a hidrogén-peroxid és az 1,4-benzokinon reakciója nem eredményezett terméket, míg az OOH⁻ ion a kinon C1-es szénatomjához kapcsolódva adduktot (Q-OOH¹, 5. ábra) eredményezett.

Tovább tanulmányozva egy másik kapcsolódási helyet is találtak (Q-OOH^2 , 5. ábra), melyben a kinon gyűrű C2-es szénatomjához kapcsolódik az OOH^- -ion. Ebben az esetben intramolekuláris hidrogénkötés jön létre.²⁵



5. ábra: A H_2O_2 -vel képzett adduktok lehetséges szerkezete a DFT számítások alapján.

Mindkét formának további három féle kémiai reakciója lehetséges: a peroxo O-O kötés felhasadása, a külső oxigén atom protonálódása, valamint a C2-es atom deprotonálódása.

A DFT számításnak köszönhetően kiderül, hogy a hidroxikinon képződésének a mechanizmusa egy többlépcsős folyamat, ahol a sebességmeghatározó lépés az epoxi gyűrű felnyílása.²⁵

2.4. Hidroxikinonok lúgos polimerizációja

Ahogy az előző fejezetekben láthattuk, mind a fotoreakciónak, mind pedig a hidrogénperoxiddal lejátszódó oxidációs reakciónak az egyik terméke a hidroxikinon. A hidroxikinon izolálása nem egyszerű feladat, mert a koncentráció növelésével – főleg lúgos pH esetében – polimerizálódik, és vízben oldhatatlan formává alakul át. Kurien és Robins, akik a szubsztituátlan benzokinon fotolízisét vizsgálták, azt állapították meg, hogy a 2-hidroxi-1,4-benzokinon nagyobb koncentrációnál huminsavvá polimerizálódik. Emellett, ha a kinon fotolízisekor az oldatot nem zárjuk el a levegőtől (oxigéntől), valamint a pH nagyobb mint 7, akkor is megjelenik az oldhatatlan huminsav, a képződő hidroxikinon polimerizációja miatt.²⁰

A 2,6-diklór-1,4-benzokinon fotoreakciójának a vizsgálatánál szintén azt találták, hogy a termék (ami hidroxikinon és hidrokinon volt) nem nyerhető ki szilárd formában, hanem alacsony hőmérsékleten (10 °C, illetve 40-50 °C) végzett bepárlás hatására

polimerizálódik. Az ESI-MS mérések azt mutatták, hogy a termék moláris tömege nagy (>300). Ezzel szemben a híg oldatokban nem ment végbe hasonló polimerizációs reakció.²¹

Jenei vizsgálta a 2-*terc*-butil-1,4-benzokinon vizes oldatában lúgos közegben lejátszódó reakció kinetikáját is. A méréseket 291 nm hullámhosszon, a hidroxikinon-származék elnyelési maximumán végezte. A vizsgált pH-tartomány pH = 7-9 volt. Azt kapta, hogy az irreverzibilis polimerizációs reakció elsőrendű hidroxikinonra és elsőrendű hidroxidionra nézve. A reakció sebességi állandója szobahőmérsékleten $500 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$.¹⁸

2.5. Spektrofotométer, mint fotoreaktor

A spektrofotométerek a kémiai laborok standard felszereléséhez tartoznak. Ezen műszereket számos célra használhatjuk, széles körben alkalmazzák különféle vegyületek mennyiségi meghatározására és kémiai reakciók kinetikájának a követésére. Azonban a spektrofotométerek váratlan jelenségeket okozhatnak fényérzékeny rendszerekben, ugyanis fotokémiai reakciókat indukálhatnak a fény abszorpciója által. Ezeket a folyamatokat figyelembe kell venni, különben hamis eredményt kaphatunk. Azonban a spektrofotométerek eme tulajdonsága egy sor újabb lehetőséget kínál számos fotoreakció kinetikájának vizsgálatára. A műszer használatának alapkonceptiója gáz és folyadékfázisban egyaránt működik, a fotokémiai kísérletek azonban vizes oldatokban hajtották végre.

A pásztázó spektrofotométerben fénysugár halad át a mintán, és az áteresztett fényt mérjük a hullámhossz függvényében. A műszer a fényt különböző hullámhosszú komponensekre bontja, így halad át a mintán. Ebből az következik, hogy csak viszonylag kis intenzitású, keskeny sáv szélességű monokromatikus fény halad át a mintán, mikor egy spektrumot rögzítenek. Bármely hullámhosszú fényvel való sugárzás a berendezés pásztázási sebességtől és a sáv szélességtől függ. A műszer fényforrása egy deutérium- és egy halogénlámpából áll.

A diódasoros spektrofotométerben a detektor alacsony érzékenysége miatt a lámpák fényintenzitás nagy, és itt – a pásztázó spektrofotométertől eltérően – egy nagy intenzitású polikromatikus fény halad át a mintán a mérés alatt, mely lefedi a 190-1100 nm-es spektrumtartományt. A fényintenzitás közvetlen mérése alapján a legnagyobb fotonszám a rövidebb hullámhosszokon fordul elő, vagyis a nagy energiájú fotonok fluxusa viszonylag magas, így könnyen kiválthatók a fotokémiai reakciók ezen műszerekben, ha tartalmaz a minta fényérzékeny és reaktív anyagot. Annak érdekében, hogy teljes mértékben

kihasználhassuk a diódasoros spektrofotométert, mint fotoreaktort, a mintán áthaladó fotonok számát vagy közvetlen mérésekkel, vagy a megfelelő kalibrációs módszerrel kell meghatározni. Ha fotokémiai vizsgálatokhoz használjuk a spektrofotométert, akkor egyidejűleg történik a fotoaktív anyagok gerjesztése és fotokémiai reakciók előrehaladásának nyomon követése. Azonban hangsúlyozni kell, hogy ezen műszer nem képes elsődleges követést biztosítani fotokémiai reakciók esetében.

Mivel a spektrofotométerek beépített, nem mozgatható fényforrással rendelkeznek, ezért a fény intenzitásának változtatása első látásra nehéznek tűnik, de létezik rá áthidaló megoldás. Egyik lehetőség a vizsgált minta térfogatának megváltoztatása. Így nem változik a fényforrásból származó fotonáram, de minél nagyobb a térfogat, annál kisebb fény mennyiség nyelődik el egységnyi térfogatban. Fotokémiai célokra gyártott szűrőket és más, hasonló eszközöket alkalmazva a hasznos hullámhosszon tudjuk a fényt elnyelelni. Erre a célra megfelelő megoldás lehet az 1 vagy 2 mm úthosszú, nagy abszorbanciájú oldattal feltöltött kvarcküvetta alkalmazása, amely beilleszthető a szűrő helyére. Ebben az esetben bármely koncentrációjú minta vizsgálható, ezáltal a vizsgálat a kísérletező igényeihez szabható. Időfüggő üzemmódban is használható a műszer, ezáltal vagy folyamatosan, vagy csak a mérési időszakokra világítja meg a mintát. Egyszerű fotokémiai reakcióban, alacsony konverziónál a termék mennyisége arányos a megvilágítási idővel.²⁶

3. Kísérleti körülmények

3.1. Felhasznált vegyszerek

Az általam használt analitikai tisztaságú szilárd 2,5-dihidroxi-benzokinon a Sigma-Aldrich Kft-től származik. A mérések során alkalmazott törzsoldat koncentrációja 10^{-4} mol/dm³ nagyságrendű volt, amelyet a benzokinon-származék tömegéből és a készített oldat térfogatából számítottam ki. A benzokinon-származékok oldékonyságát a szubsztituensek befolyásolják: az elektronszívót csoportot tartalmazók oldódása több időt vesz igénybe, mint az elektronszívó csoportot tartalmazók. A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon elektronszívó csoportokat tartalmaz, emiatt ultrahangos fürdő segítségével gyorsítottam az oldódást. Az oldatot sötét helyen tároltam a kinonok fényérzékeny tulajdonsága miatt.

A puffereelt közeg biztosításához 0,10 mol/dm³ koncentrációjú foszfátpufferoldatot készítettem szilárd Na₂HPO₄ · 2H₂O és NaH₂PO₄ · H₂O-ból. A szilárd vegyszerek analitikai tisztaságúak voltak, és ezeket is a Sigma-Aldrich Kft-től vásároltuk. Ezen két pufferooldatból különböző térfogatokat kevertem össze, így készítve 7 féle pH-jú oldatot.

A kinon hidrogén-peroxiddal végbemenő oxidációjának a tanulmányozására 30 m/m %-os és 1,11 g/cm³ hidrogén-peroxidot használtam, melynek a pontos mennyiségét az oldat tömegének a lemérésével határoztam meg. A 30 m/m %-os hidrogén-peroxid a Molar Chemicals Kft-től származik. Ennél a reakciónál is használtam foszfátpufferoldatot.

3.2. Alkalmazott mérési módszerek

3.2.1. A UV-látható spektrofotometria

A kinetikai méréseket és a spektrumfelvételeket 23±1 °C-on végeztük UV-látható spektrofotometriás eljárással, diódasoros Analytik Jena SP S 600 spektrofotométerrel, amelyet a WinASPECT szoftver irányított. A mintát 1,00 cm³ úthosszú kvarcküvetében világítottam meg, melyet egy beépített küvetatartóba helyeztem, és azt mágneses keverővel kevertettem.

3.2.2. Nagy intenzitású UV-lámpa

A méréseim egy részéhez egy, a spektrofotométer lámpájánál nagyobb intenzitású UV-lámpát használtam. UVP UVGL-58-UV, 6 wattos, 254/365 nm-es hullámhosszon emittáló lámpát használtam a hidroxikinon fotokémiai úton való előállításához.

3.2.2. pH-mérés

Az általam vizsgált reakciók sebességi egyenletében szerepel az oxóniumion-koncentráció is, így fontos volt, hogy ismerjem a vizsgált vizes oldatoknak a pH-ját. Az oldatok pH-ját nem a puffert alkotó komponensek koncentrációiból számoltam ki, hanem egy Corning 430 pH-mérővel és a hozzá csatlakoztatott pH-szelektív kombinált üvegelektóddal mértem. Az elektród kalibrálására pH = 4,00, 7,00 és 10,00 standard Certipur® puffer oldatokat használtam, melyeket a Merck cégtől vásároltunk.

3.3. Eredmények számítógépes feldolgozása

A spektrofotometriás mérések eredményeit Microsoft Excel programmal értékeltem ki.

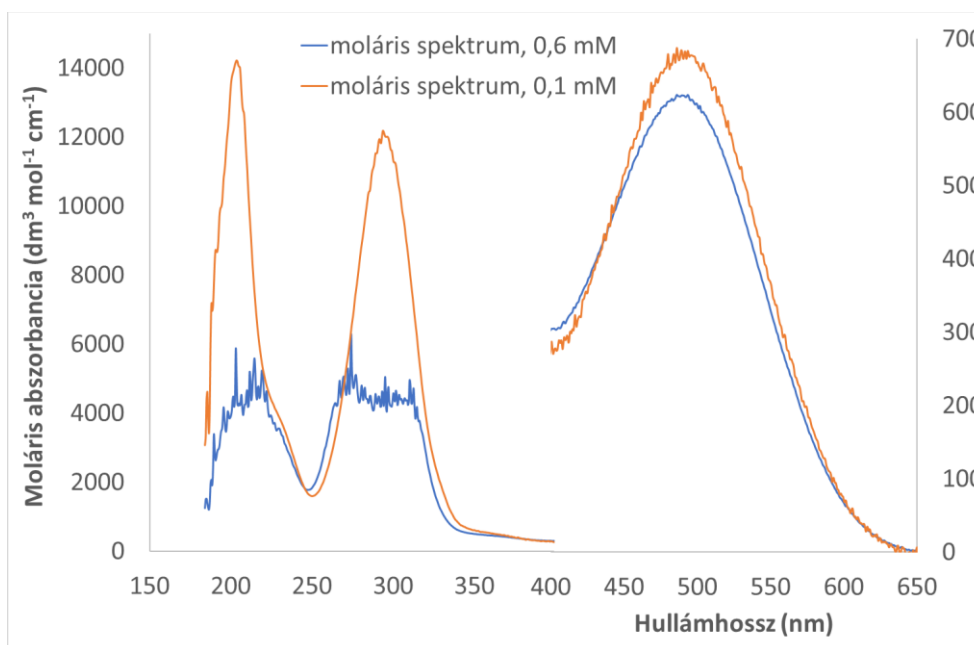
Az egy adott hullámhosszon kapott kinetikai görbék illesztéséhez a SciDAVis ingyenes illesztőprogramot használtam.²⁷

A mátrix-ranganalízis számolásokhoz a MathWorks MATLAB nevű programját alkalmaztam.²⁸

4. Eredmények és értékelésük

4.1. A kinonoldat spektrális tulajdonságai, stabilitása

A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon frissen elkészített vizes oldatában egy intenzív abszorpciós sáv figyelhető meg 490 nm-es hullámhossznál, aminek a moláris abszorbanciája $623 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ez a csúcs alkalmas arra, hogy az általam vizsgált oldatoknál a kinon koncentrációt meghatározzuk, és így pl. az oldat sötétben vagy fény hatására végbemenő bomlását vizsgáljuk. Az oldatnak az UV-tartományban is van több elnyelési sávja is 205 nm-en ($\epsilon = 14000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) és 295 nm-en ($\epsilon = 12000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), de ezek jóval intenzívebbek, így a méréseim során használt koncentrációknál már nagyobb 2-nél az abszorbancia érték. Ez okozza azt, hogy a 6. ábrán a kézzel jelölt görbe esetében a két UV-sávnál „cakkos” a spektrum, itt ugyanis már túl nagy volt az abszorbancia ($A > 2$). Ezeket koncentráció meghatározásra emiatt nem használtam.



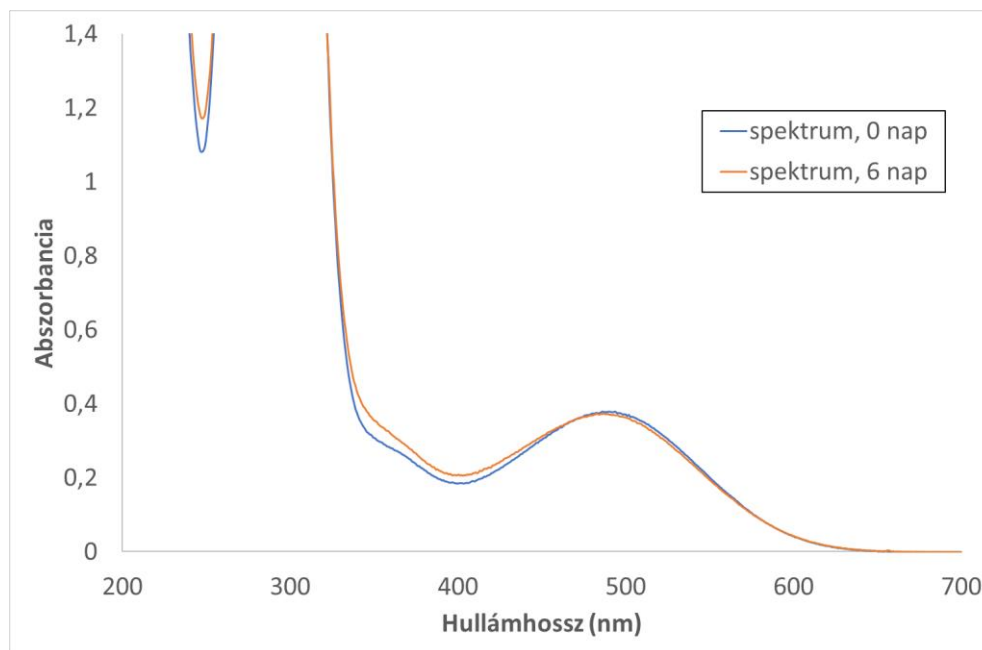
6. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinonoldat moláris spektruma. $c = 6,07 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, illetve $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

A moláris spektrumok számolásához a Lambert–Beer-törvényt használtam:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot \ell \quad (4)$$

ahol A az abszorbancia, ϵ a moláris abszorbancia. A méréseim során az optikai úthossz (ℓ) 1,00 cm volt.

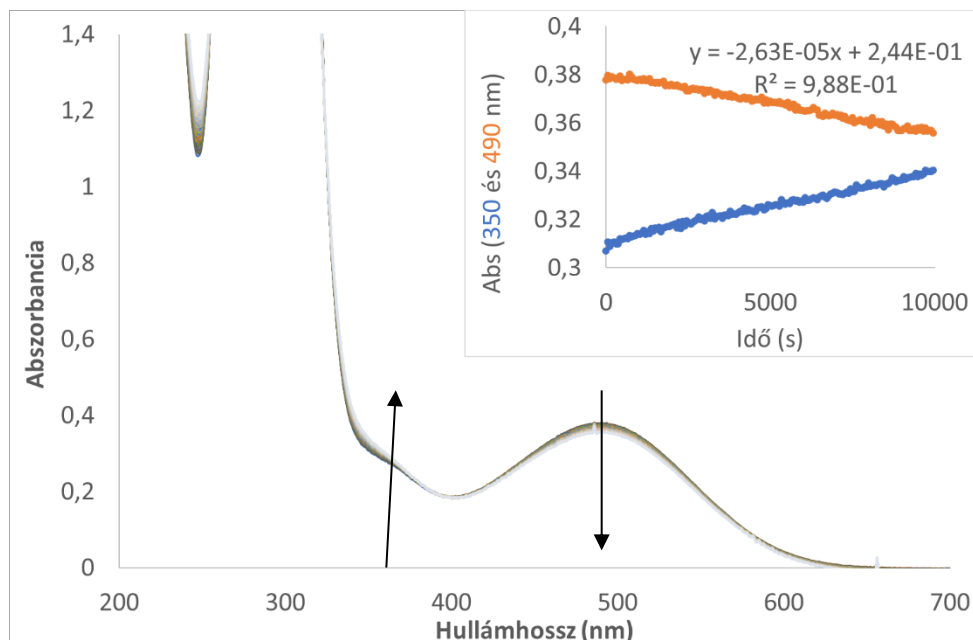
Vizsgáltam azt is, hogy az oldataim sötétben, illetve fény jelenlétében mennyire stabilak. Erre azért volt szükség, mert ismert az irodalomból, hogy az 1,4-benzokinonok vizes oldatban fényérzékenyek, és a fényérzékenyséjük függ a szubsztituensek kémiai minőségétől.



7. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon bomlása vizes oldatban, sötétben. $c = 6,07 \cdot 10^{-4}$ M

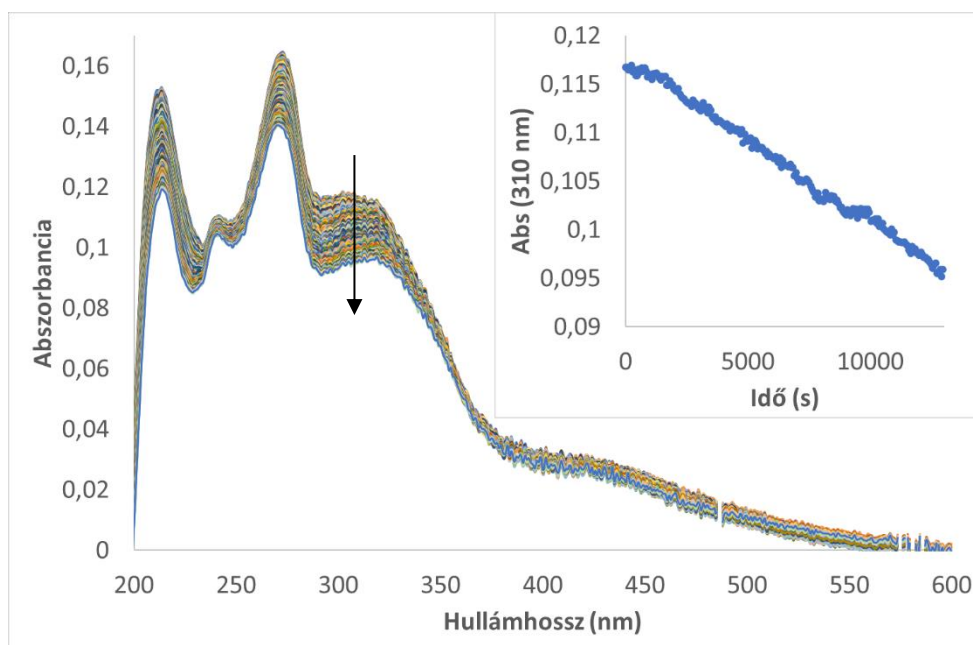
A 7. ábráról az látszik, hogy az oldat még sötétben tárolva is bomlik néhány nap alatt. A bomlás eredményeként a spektrumok alapján hidrokinon- és hidroxikinon származék keletkezik, azaz ugyanazok a termékek, amik a fotokémiai bomlás során is keletkeznek, de fotokémiai reakció esetében jóval nagyobb sebességgel. Ennek a fotokémiai bomlásnak a kinetikáját mutatja a 8. ábra. Az ábráról láthatjuk, hogy 490 nm-nél csökken az abszorbancia, ami a kinon bomlását mutatja, 350 nm-nél pedig a termékeknek nagyobb az elnyelése, így ott az abszorbancia növekszik az idő előrehaladásával. A kinetikai görbék egyenesek (lásd: 8. ábrába): itt még csak a reakció kezdeti sebességét mérjük ez alatt az időtartam alatt.

Mivel a fotokémiai reakciók esetében a reakció sebessége függ a megvilágított oldat térfogatától is, ezért meghatároztam, hogy az általam is használt spektrofotométerben mennyi az a minimális oldattérfogat, amely esetében már a teljes fénynyaláb a mintán megy keresztül. Ehhez 10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú fluoreszcein-oldatot használtam (nátrimsó), ami egy intenzív neonsárgás oldat. A legkisebb oldattérfogat, amit használni lehetett az általunk alkalmazott spektrofotométerben, 1,5 cm³ volt. A későbbi fotokémiai méréseimnél minden esetben megadom, hogy mekkora oldattérfogatot világítottam meg a küvétámban.



8. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinonoldat fotokémiai bomlása diódasoros spektrofotométerben követve közel 3 óráig, illetve a kinetikai görbék 350 és 490 nm hullámhossznál.

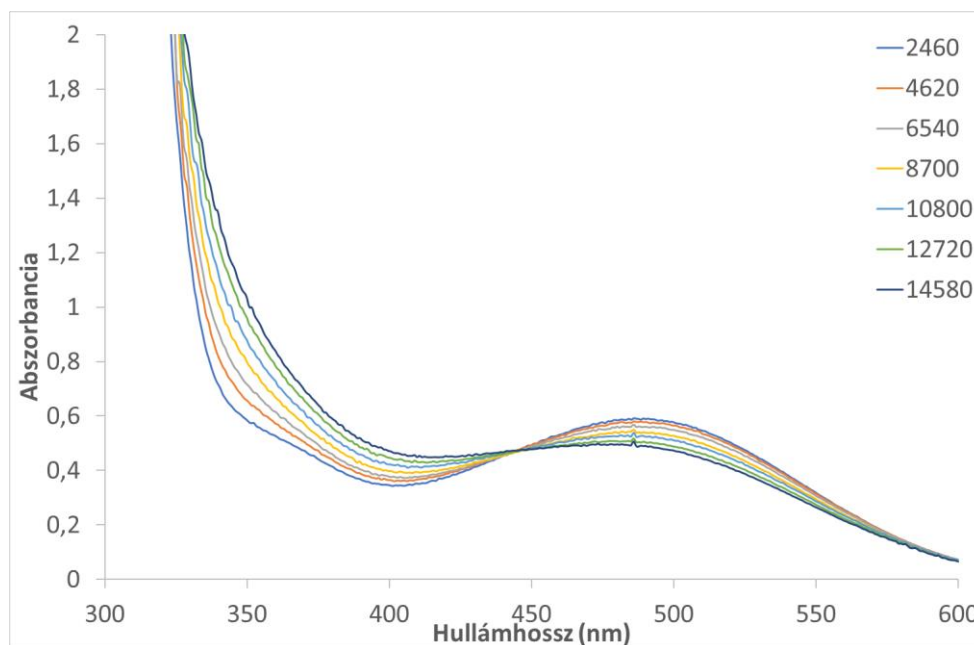
$$c = 6,07 \cdot 10^{-4} \text{ M}, V = 1,5 \text{ cm}^3, t_{\text{max}} = 9960 \text{ s}$$



9. ábra: 26 napos állás után a 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinonoldat spektruma, illetve a bomlástermékek további fotokémiai bomlása diódasoros spektrofotométerben követve közel 2 óráig. Az ábrába beszúrva a kinetikai görbe látható 310 nm hullámhossznál. $c = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ M}, V = 2,4 \text{ cm}^3, t_{\text{max}} = 6420 \text{ s}$

Abban az esetben, ha a 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinonoldat még hosszabb ideig áll sötétben, akkor teljesen lejátszódik a bomlása (azaz 490 nm-nél már egyáltalán nem figyelhető meg a kinonra jellemző abszorpciós maximum), de a képződött hidrokinon- és hidroxikinon sem

stabilis, hanem sötétben is és fény hatására is tovább alakul, és a reakció végén valószínűleg a teljes szervesanyag tartalom szén-dioxiddá bomlik. Ezt mutatja az, amikor egy 26 napos állás utáni mintának a spektrumát vettük fel, és azután ennek a további fotokémiai bomlását vizsgáltuk diódasoros spektrofotométerben (9. ábra). Ezen a spektrumsoron már minden hullámhossznál az abszorbancia csökkenése figyelhető meg.



10. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinonoldat fotokémiai bomlása UVP UVGL-58-UV lámpával való megvilágítás hatására. A jelmagyarázatban a megvilágítás ideje van megadva másodpercben.

$$c = 6,07 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

A 10. ábrán is az oldatban megvilágítás hatására bekövetkező spektrális változásokat mutatom be, ebben az esetben azonban egy UVP UVGL-58-UV lámpával történt a megvilágítás. Az oldatot egy főzőpohárban tettem be a lámpa alá, azaz más volt a geometriai elrendezés is, és a fényintenzitás is, mint az előző kísérleteknél (8. ábra). A két ábra összehasonlításából látszik, hogy a UVP UVGL-58-UV lámpa hatására sokkal gyorsabban ment végbe a fotoreakció.

A 10. ábrán izoszbesztikus pont figyelhető meg 446,5 nm-nél. Izoszbesztikus pont(ok) akkor jelennek meg a spektrumsoron, ha két kémiaiilag elkülöníthető anyagfajta moláris abszorbanciája egyenlő, és ez a két anyagféle közvetlenül, köztitermék nélkül alakul át egymásba.²⁹

Szinguláris érték felbontás (SVD) módszerét alkalmaztunk a mérésünk adatait felhasználva.

Egy $A \in \mathbb{C}^{n \times m}$, ($n, m \in \mathbb{N}^+$) mátrix szinguláris felbontásán egy

$$A = UDV^* \quad (5)$$

szorzattá bontást értünk, ahol $U \in \mathbb{C}^{n \times n}$, $V \in \mathbb{C}^{m \times m}$ unitér, $D \in \mathbb{C}^{n \times m}$ diagonális mátrixok. A D mátrix főátlójában lévő $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_n \geq 0$ elemeket szinguláris értékeknek nevezzük.

$$\sigma_i = \sqrt{\lambda_i(A \times A)} \quad i = (1 \dots n) \quad (6)$$

ahol tetszőleges $B \in \mathbb{C}^{n \times m}$ mátrixra a $\lambda_i(B)$ a B mátrix i . legnagyobb abszolút értékű sajátértékét jelenti.³⁰

Egy egyszerű struktúrájú négyzetes mátrix szinguláris értékei a sajátértékek abszolút értékei, szinguláris felbontásának ortonormált mátrixai pedig megegyeznek a mátrix spektrálfelbontásában szereplő ortonormált mátrixszal. Egyszerű struktúrájú négyzetes mátrixoknál a szinguláris felbontás a spektrálfelbontásból következik, így itt elegendő a sajátértékek és sajátvektorok meghatározása. Így először néhány speciális sajátérték, majd az egész sajátérték-sajátvektorrendszer meghatározásával foglalkozunk egyszerű struktúrájú mátrixok esetében amikor az eredeti mátrixot vagy közvetlenül vagy először egyszerűbb alakra hozva hasonlósági transzformációnak vetjük alá.³¹

Az általam 330-600 nm-en mért adataimból egy 271×7 -es mátrixot készítettünk 1 nm-es felbontásban, és ebből 7 db különböző szinguláris értéket (22,9723, 2,4138, 0,1237, 0,0560, 0,0410, 0,0287, 0,0209) számoltunk a MatLab program segítségével, melyből 2 kiugróan nagy, és 5 kicsi érték, ami 2 színes részecske előfordulásaként értelmezhető. Az egyik színes részecske a kinon, a másik a terméként képződő hidrokinon és hidroxikinon megfelelő arányú elegye.

4.2. A kinonoldat oxidációja hidrogén-peroxiddal

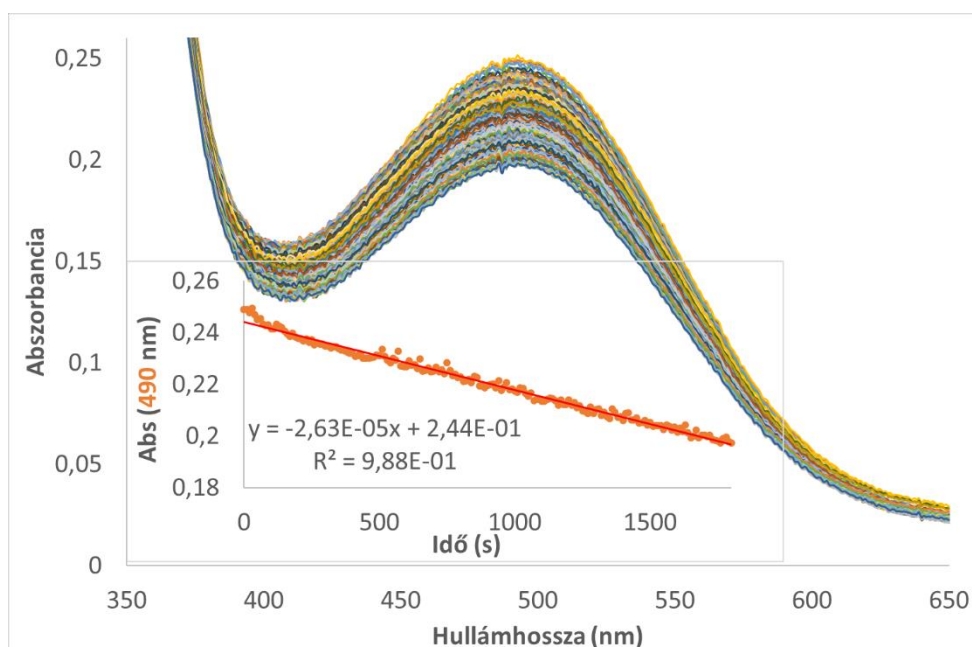
A szakdolgozatom célja a hidroxikinon polimerizációjának a vizsgálata volt, és ehhez a hidroxikinont nem csak fotokémiai úton, hanem hidrogén-peroxiddal való oxidációban is megpróbáltam előállítani.

Korábbi irodalmi adatokból azonban ismert, hogy ez a reakció sem áll meg a hidroxikinon képződésénél, hanem a bomlás továbbmegy. A reakcióról az is ismert, hogy a

sebessége függ a pH-tól, ezért a méréseknél az oldat pH-ját állandó értéken tartottam puffer alkalmazásával. A mérések során kapott spektrumsort, illetve a kinetikai görbét mutatja a 11. ábra. Az ábráról látható, hogy ebben a mérésben még a kinetikai görbe egyenes, és az egyenes meredeksége, valamint a kinon 490 nm-hez tartozó moláris abszorbanciája ($\varepsilon = 623 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ismeretében a reakció kezdeti sebességét ki lehet számolni:

$$v_0 = k_1[Q][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^{-1} = -\frac{dA}{dt \varepsilon \cdot \ell} \quad (7)$$

A reakció kezdeti sebessége a 11. ábrán látható, 490 nm-en mért meredekség alapján: $v_0 = 2,63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} / (623 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm}) = 4,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Mivel $\text{pH} = 5,81$, így $[\text{H}^+] = 1,548 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. A többi koncentrációt a minta összeállításából ismerjük (ezek szerepelnek a 11. ábra címében). Ezen koncentrációk alapján a reakció kísérletileg meghatározható sebességi együtthatója: $k_1 = 9,7 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. Ez jó egyezésben van a két, korábban már vizsgált származékra kapott sebességi együtthatóval: a 2-*terc*-butil-1,4-benzokinon esetében a sebességi együttható $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$,¹⁸ a 2-metil-1,4-benzokinon esetén pedig $3,46 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ volt.²⁵



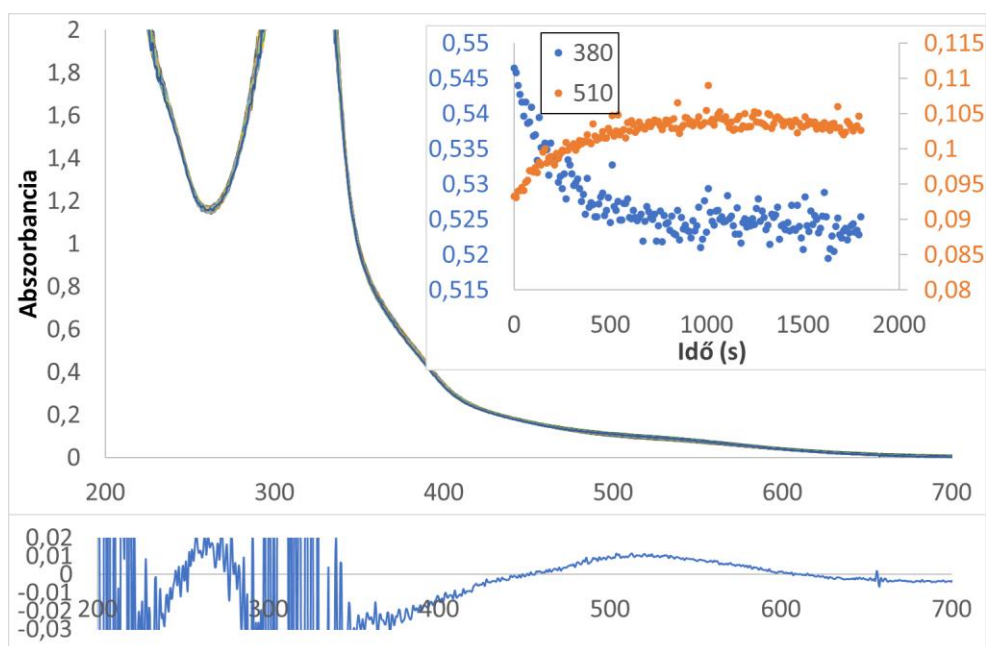
11. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon és H_2O_2 között lejátszódó reakció kinetikai vizsgálata 490 nm hullámhossznál. $c_{2,5\text{-dihidroxi-1,4-benzokinon}} = 3,93 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,171 \text{ M}$, $\text{pH} = 5,81$, $t_{\text{max}} = 1800 \text{ s}$

Ugyanakkor az is látszott a mérésből, hogy a minta abszorbanciája 350 nm-en is csökkent, azaz 350 nm-en valószínűleg nem a hidroxikinonnak, hanem a hidrokinon-származéknak

van nagyobb elnyelése. Ha ennél is kisebb hullámhosszon próbáljuk követni a reakciót, akkor az abszorbancia már nagyobb 2-nél, azaz nem mérhető. Ezt okozhatja a H_2O_2 vagy a puffer nagy moláris abszorbanciája ezeken a hullámhosszakon. A másik probléma a hidrogén-peroxidos oxidációval, hogy az nem áll meg a hidroxikinon képződésénél, hanem a reakció továbbmegy, viszonylag gyorsan bomlik a hidroxikinon. Bár ez a továbbalakulás a fotokémiai reakciónál is megfigyelhető, de ott sokkal lassabb, csak több hetes mintákban figyelhető meg. Így arra jutottunk, hogy a hidroxikinon-oldat előállítását fotokémiai úton érdemes végezni, mégpedig az UVP UVGL-58-UV lámpával történő megvilágítással.

4.3. A hidroxikinon lúgos polimerizációja

A fotokémiai módszerrel, UV-lámpával való megvilágítás segítségével készített hidroxikinon-oldatokat (melyek hidrokinont is tartalmaztak, de ennek a jelenléte más származékoknál¹⁸ nem zavarta a méréseket) különböző pH-jú pufferekkel reagáltattam, és a reakció kinetikáját diódasoros spektrofotométerben követtem. A korábbi mérések már mutatták, hogy a fotoreakció ezzel a készülékkel kellőképpen lassú, így a polimerizációs reakció kinetikája vizsgálható volt.



12. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon és foszfátpuffer között lejátszódó lúgos polimerizáció vizsgálata. Az ábrába beszurva a kinetikai görbe látható 380 és 510 nm hullámhossznál. Az ábra alján a kiindulási és a végső spektrum különbsége látható.

$$c_{2,5\text{-dihidroxi-1,4-benzokinon}} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ M, pH} = 7,59$$

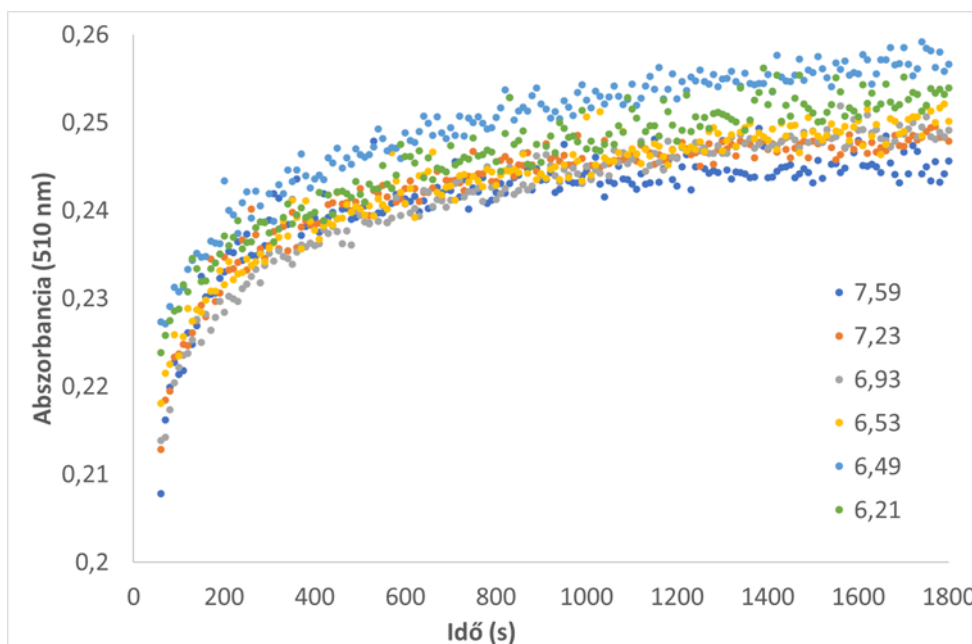
A mérések során a teljes spektrumokat vettem fel az idő függvényében spektrofotométerrel, és többféle hullámhosszon is ábrázoltam a kinetikai görbéket. Ezeket a hullámhosszakot úgy választottam ki, hogy megnéztem, hogy milyen hullámhosszknál kapunk mérhető abszorbanciát, és ugyanakkor viszonylag nagy abszorbancia változást. Egy ilyen mérést mutat be a 12. ábra.

A méréseket a pH = 5,81-7,59 tartományban végeztem. Minden mérésnél háromféle hullámhosszon volt jól mérhető abszorbancia-változás: 350 nm-nél, 380 nm-nél és 510 nm-nél. Az első két hullámhosszon a kinetikai görbéket exponenciális csökkenő függvénnyel jól lehetett illeszteni ((8) egyenlet), míg az 510 nm-en mért adatokat egy exponenciális növekedés és egy egyenes összegével lehetett leírni ((9) egyenlet, 13. ábra). Az illesztéshez használt egyenletek tehát a következők voltak:

$$A = A_f + A_0 \exp(-k_\psi \cdot t) \quad (8)$$

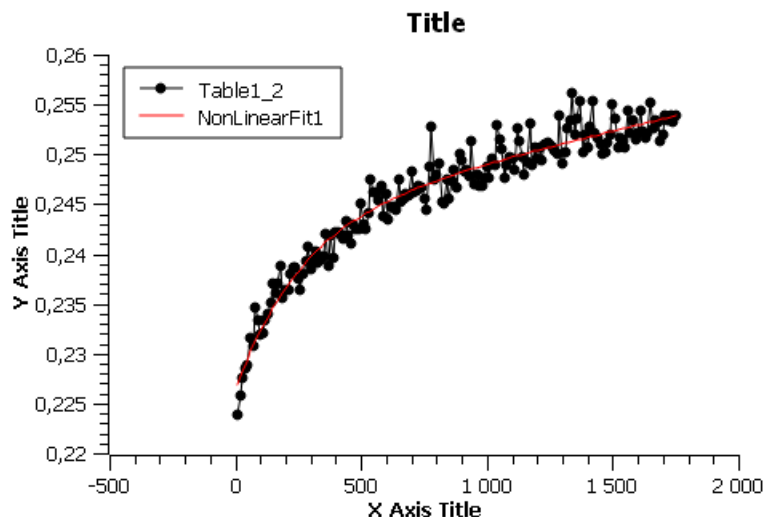
$$A = A_f + m \cdot t + A_0(1 - \exp(-k_\psi \cdot t)) \quad (9)$$

A (8) és (9) egyenletben A a mért abszorbancia, A_0 az exponenciális függvény amplitudója, A_f a végső abszorbancia, t az idő, k_ψ a pseudo-elsőrendű sebességi együttható, m az egyenes meredeksége.



13. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon és foszfátpuffer között lejátszódó lúgos polimerizáció kinetikai görbéi 510 nm-en, különböző pH-értékeken (pH a jelmagyarázatban).

$$C_{2,5\text{-dihidroxi-1,4-benzokinon}} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



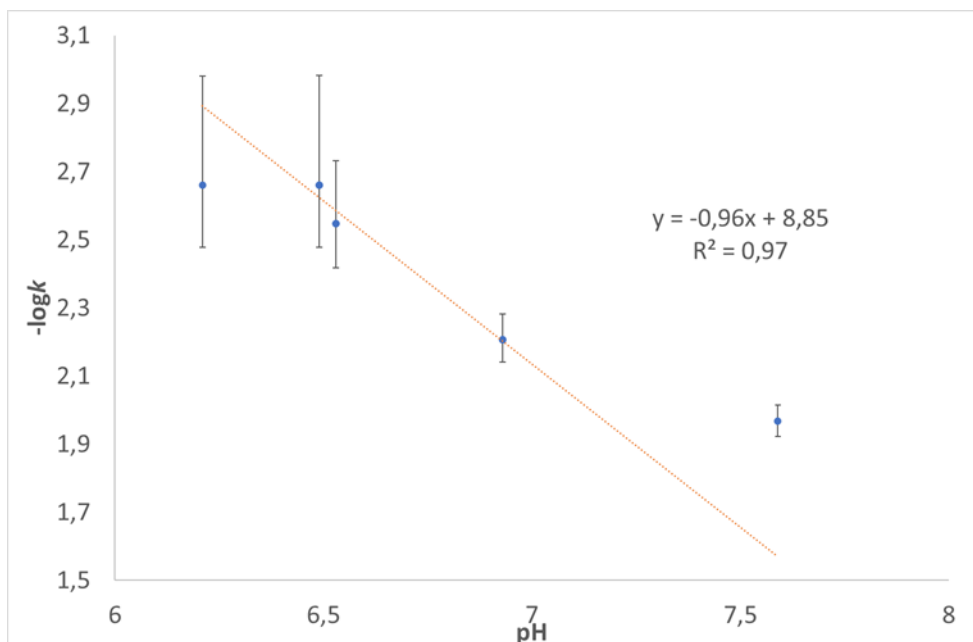
14. ábra: A pH = 6,21 esetén 510 nm-en mért kinetikai görbe illesztése, a kapott paraméterek a következők: $A_f = 0,2263(7)$, $m = 5,98(7) \cdot 10^{-6}$, $A_0 = 0,017(9)$, $k_\psi = 0,0038(4)$. $\chi^2 = 0,000408$, $R^2 = 0,9480$

Abból, hogy 510 nm-nél az illesztendő görbe nem exponenciális, látható, hogy ezen a hullámhosszon többféle egymást követő folyamatot is detektálunk. Emellett az is látható a 2. táblázatban szereplő adatokból, hogy a különböző hullámhosszak esetében nem ugyanazt a pseudo-elsőrendű sebességi együtthatót határozzuk meg. Ez arra utal, hogy a reakció több lépésben játszódik le, és a különböző hullámhosszakon különböző lépések követhetőek. Ezt mutatja a 16. ábra is, azaz hogy a különböző hullámhosszakon meghatározott sebességi együtthatók nem egyeznek meg, a pontok nem a szaggatott átlón helyezkednek el.

2. táblázat: A (8) és (9) egyenlettel való illesztésben kapott pseudo-elsőrendű sebességi állandók a 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinin és foszfátpufferek között lejátszódó lúgos polimerizációs reakcióban, különböző hullámhosszaknál.

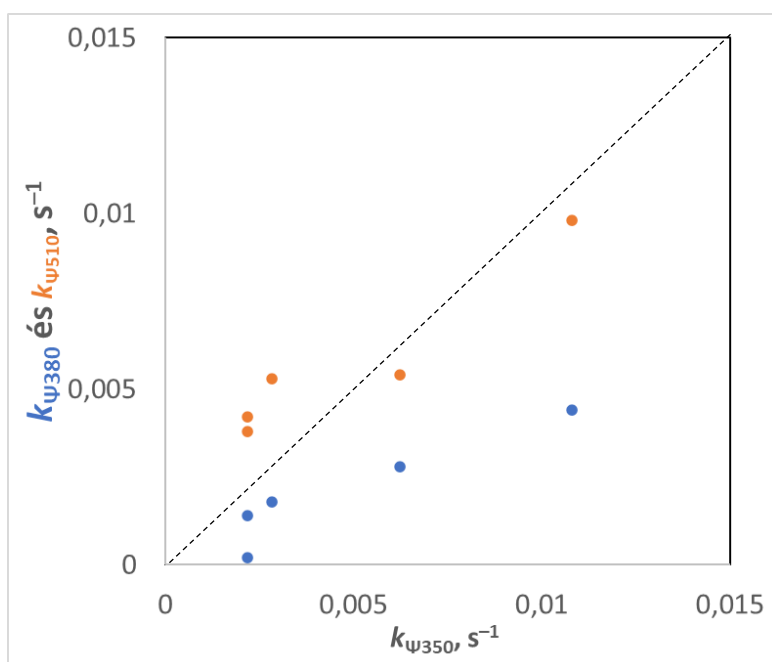
pH	$k_{\psi 350}, s^{-1}$	$k_{\psi 380}, s^{-1}$	$k_{\psi 510}, s^{-1}$
7,59	0,0108(11)	0,0044(2)	0,0098(6)
7,23	—	0,0038(8)	0,0062(3)
6,93	0,0062(9)	0,0028(3)	0,0054(3)
6,53	0,0028(9)	0,0018(2)	0,0053(4)
6,49	0,0022(11)	0,0014(1)	0,0042(3)
6,21	0,0022(11)	0,0002(3)	0,0038(4)
5,81	0,0017(12)	—	—

A méréseim alapján annyi azért egyértelműen látható, hogy a pH növelésével a reakció sebessége nő (lásd: 15. ábra), de azt nem mondhatjuk egyértelműen ezekből a mérésekből, hogy a reakció elsőrendű lenne a hidroxidionra nézve.



15. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokion és foszfátpuffer között lejátszódó lúgos polimerizációs reakció kinetikai vizsgálata 350 nm hullámhosszon.

$$C_{2,5\text{-dihidroxi-1,4-benzokion}} = 4,9968 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



16. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokion és foszfátpuffer között lejátszódó lúgos polimerizációs reakcióban különböző hullámhosszakon megállapított pseudo-elsőrendű sebességi együtthatók korrelációja.

5. Összefoglalás

Számos kinon származék található a természetben, melynek biológiai és kémiai jelentősége egyaránt nagy, ezáltal az 1,4-benzokinonok kiváló modellvegyületnek lehetnek olyan napenergia hasznosítási kísérletekben, melyekben a kinonok fényérzékenységét, valamint a szubsztituensekkel jól „hangolható” redoxi tulajdonságait kell kihasználni. A megújuló energiaforrások remek alternatívát kínálnak a fosszilis energiahordozók kiváltására.

Munkám folyamán a 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon származékkal végeztem elsősorban UV-Vis spektrofotometriás méréseket, mely során a kinon/hidrokinon/hidroxikinon redoxirendszer tulajdonságai és a lezajlott reakciók jól nyomon követhetőek. Spektrofotometriásan követtem végig a 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon számos reakcióját: az oldat spektrális tulajdonságait és stabilitását (fényben és sötétben), a hidrogén-peroxidos oxidációját, valamint a hidroxikinon lúgos polimerizációját.

A kinon származék vizes oldatbeli stabilitását vizsgálva azt kaptam, hogy 490 nm-en az abszorbancia csökkenése, 350 nm-en pedig a növekedése látható. A csökkenés a hidroxikinon bomlását, a növekedés pedig a termékek (hidrokinon és hidroxikinon) képződését mutatja. Hosszabb ideig sötétben tárolva az oldatot teljes mértékben lejátszódik a bomlási reakció, így 490 nm-en eltűnik az abszorpciós maximum, viszont a fotoreakcióban keletkezett termékek sem stabilisak, és a szerves anyag tartalom végül elbomlik széndioxidá. Ugyanazon hidro- és hidroxikinon termékek keletkeznek sötétben is, mint a fotokémiai reakciók során.

A hidroxikinon terméket nem csak fotokémiai úton, hanem hidrogén-peroxiddal lejátszódó oxidációval is elő lehet előállítani. A reakció sebessége függ a pH-tól (a korábbi irodalmi adatok alapján, melyeknél más szubsztituált származékokkal végeztek méréseket), így a mérést én is pufferelt közegben végeztem el. A korábban kapott sebességi egyenlete érvényességét feltételezve meghatároztam a reakció bruttó elsőrendű sebességi együtthatóját ($k_1 = 9,7 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$), és az nagyságrendileg jó egyezést mutatott a két, korábban már vizsgált származékra kapott sebességi együtthatóval: a 2-*terc*-butil-1,4-benzokinonéval és a 2-metil-1,4-benzokinonéval.

A méréseim alapján alapján megállapítható volt, hogy a hidroxikinon lúgos polimerizációjához a hidroxikinon-oldatot fotokémiai úton ajánlott előállítani, mégpedig UV-lámpával, nem pedig diódasoros spektrofotométerrel való megvilágítással.

A hidroxikinon lúgos polimerizációja során az UV-lámpával való megvilágítással előállított hidroxikinon-oldatot különböző pH-értékű foszfátpufferekkel reagáltattam, és a reakció kinetikáját követtem nyomon spektrofotométerrel. Azt kaptam, hogy a reakció összetett, valószínűleg több lépésben játszódik le. Habár többféle hullámhossznál is jól mérhető abszorbancia növekedést (510 nm) vagy abszorbancia csökkenést lehetett detektálni (350 és 380 nm), de a kinetikai görbék nem egy folyamathoz rendelhetőek, így pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókkal nem lehetett leírni a reakciót. A reakció mechanizmusának a felderítése így még további vizsgálatokat igényel. Azt azonban egyértelműen láttuk a mérésekből, hogy a polimerizációs reakció sebessége nő a pH növelésével.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Dr. Ósz Katalinnak, aki példanélküli odaadással segítette munkámat, mint szakmailag, mint emberileg. Hálával tartozom mindazért, amit a szakdolgozatom létrejöttéért tett. Mindig a rendelkezésemre állt mikor szükségem volt rá, időt és energiát nem kímélve segítette munkámat szaktudásával.

Valamint köszönetet szeretnék mondani Dr. Lente Gábornak, aki rám szánta az idejét és matematikai segítséget nyújtott a mátrix rang analízis számításban, továbbá Dr. Csekő Györgynek, aki szakértelmével mindig megoldást kínált a technikai problémákra.

Végezetül köszönöm az Szervetlen Kémia, és az Általános és Fizikai Kémiai Tanszéknek, hogy biztosították a munkámhoz szükséges eszközöket, anyagokat és műszereket.

7. Irodalomjegyzék

- ¹ E.J. Son, J.H. Kim, K. Kim, C.B. Park: **Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials**, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **29**, 11179-11202. <https://doi.org/10.1039/C6TA03123D>
- ² Encyclopedia Britannica: <https://www.britannica.com/science/photochemical-reaction/additional-info#history>
- ³ I. Abraham, R. Joshi, P.Pardasani, R.T. Pardasani: **Recent advances in 1,4-benzoquinone chemistry**, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2011, **22**, 385-421. https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532011000300002
- ⁴ A. Eberhard, J.W. Hastings: **A postulated mechanism for the bioluminescent oxidation of reduced flavin mononucleotide**, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1972, **47**, 348-353. [https://doi.org/10.1016/0006-291x\(72\)90719-x](https://doi.org/10.1016/0006-291x(72)90719-x)
- ⁵ M. Kawamukai: **Biosynthesis, Bioproduction and Novel Roles of Ubiquinone**, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2002, **94**, 511-517. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(02\)80188-8](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(02)80188-8)
- ⁶ 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*, 2010, **403**, 803-824. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2010.09.018>
- ⁷ G. Lenaz, R. Fato, G. Formiggini, M.L. Genova: **The role of Coenzyme Q in mitochondrial electron transport**, *Mitochondrion*, 2007, **7**, S8-S33. <https://doi.org/10.1016/j.mito.2007.03.009>
- ⁸ F.L. Crane: **Electron transport and cytochromes of sub cellular particles from cauliflower buds**, *Plant Physiology*, 1957, **32**, 619-625. <https://doi.org/10.1104/pp.32.6.619>
- ⁹ A. Kroger, M. Klingenberg, S. Sckweidl: **The Kinetics of the Redox Reactions of Ubiquinone Related to the Electron-Transport Activity in the Respiratory Chain**, *European Journal of Biochemistry*, 1973, **34**, 358-368. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1973.tb02767.x>
- ¹⁰ R.L. Lester, F.L. Crane: **The Natural Occurrence of Coenzyme Q and Related Compounds**, 1959, **234**, 2169-2175. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)69886-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)69886-2)
- ¹¹ L.R. Lester, F.L. Crane, Y. Hatef: **Coenzyme Q I. Structure studies on the Coenzyme Q group**, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 4752-. <https://doi.org/10.1021/ja01550a096>

- ¹² L.K. Thompson, A.-F. Miller, J.C. De Paula, G.W. Brudvig: **Electron Donation in Photosystem II**, *Israel Journal of Chemistry*, 1988, 121-128. <https://doi.org/10.1002/ijch.198800021>
- ¹³ C. Grieco, J.M. Empey, F.R. Kohl, B. Kohler: **Probing eumelanin photoprotection using a catechol:quinone heterodimer model system**, *Faraday Discussions*, 2019, **216**, 520-537. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/FD/C8FD00231B#!divAbstract>
- ¹⁴ S. Ito, K. Wakamatsu: **Chemistry of mixed melanogenesis – pivotal roles of dopaquinone**, *Photochemistry and Photobiology*, 2008, **84**, 582-592. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18435614/>
- ¹⁵ V.J. Hearing: **Determination of melanin synthetic pathways**, *Journal of Investigative Dermatology*, 2011, **131**, E8–E11. <https://doi.org/10.1038/skinbio.2011.4>
- ¹⁶ D.I. Schlessinger, J. Schlessinger: **Biochemistry, Melanin**, StatPearls Publishing, 2020. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK459156/>
- ¹⁷ Bruckner Győző: **Szerves kémia**, II-1. kötet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1979, 419-467.
- ¹⁸ Jenei Laura Barbara: **2-Terc-butil-1,4-benzokinin redoxi- és fotokémiai sajátságai**, TDK dolgozat, Pécsi Tudományegyetem, 2021.
- ¹⁹ H.I. Joschek, S.I. Miller: **Photooxidation of Phenol, Cresols, and Dihydroxybenzenes**, *Journal of the American Chemical Society*, 1966, **88**, 3273-3281. <https://doi.org/10.1021/ja00966a019>
- ²⁰ K.C. Kurien, P.A. Robins: **Photolysis of Aqueous Solutions of p-Benzoquinone: a Spectrophotometric Investigation**, *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1970, 855-859. <https://doi.org/10.1039/J29700000855>
- ²¹ 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*, 2004, **163**, 249-258. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.005>
- ²² Kiss Virág: **1,4-benzokininok fény és kén(IV) jelenlétében lejátszódó reakciói**, egyetemi doktori PhD értekezés, Debreceni Egyetem, 2018. <https://dea.lib.unideb.hu/dea/handle/2437/256598>
- ²³ V. Kiss, G. Lehoczki, K. Ósz: **Mathematical description of pH-stat kinetic traces measured during photochemical quinone decomposition**, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2017, **16**, 519-526. <https://doi.org/10.1039/C6PP00333H>

- ²⁴ Józsa Éva: **1,4-Benzokinon-származékok fotokémiai és redoxisajátságai**, egyetemi doktori PhD értekezés, Debreceni Egyetem, 2014.
<https://dea.lib.unideb.hu/dea/handle/2437/196547>
- ²⁵ É. Józsa, M. Purgel, M. Bihari, P.P. Fehér, G. Sustyák, B. Várnagy, V. Kiss, E. Ladó, K. Ósz: **Kinetic studies of hydroxyquinone formation from water soluble benzoquinones**, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 588-597.
<https://doi.org/10.1039/C3NJ01274C>
- ²⁶ I. Fábián, G. Lente: **Light-induced multistep redox reactions: The diode-array spectrophotometer as a photoreactor**, *Pure and Applied Chemistry*, 2010, **82**, 1957-1973. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-11-16>
- ²⁷ <http://scidavis.sourceforge.net/>
- ²⁸ <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>
- ²⁹ S. E. Braslavsky: **Glossary of terms used in photochemistry, 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006)**, *Pure and Applied Chemistry*, 2007, **79**, 293-465.
<http://publications.iupac.org/pac-2007/2007/pdf/7903x0293.pdf>
- ³⁰ Réti Attila: **A szinguláris érték felbontás alkalmazásai a jel- és képfeldolgozásban**, szadolgozat, ELTE, 2016.
https://web.cs.elte.hu/blobs/diplomamunkak/bsc_alkmat/2016/reti_attila.pdf
- ³¹ 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

**NYILATKOZAT
az írásmű eredetiségéről**

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

Alulírott

BARACSKAI FRANCISKA

.....(név)

..HVV.HXX.....(NEPTUN kód), büntetőjogi felelősségem tudatában

kijelentem, hogyA 2,5-DIHDROXI-1,4-BENZOKINON.....

.....REDOXI- ÉS FOTOKÉMIAI SAJÁTSÁGAI.....

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, 20²¹ év⁰⁵..... hó⁰³..... nap

Baracska Franciska

hallgató aláírása