

Pécsi Tudományegyetem

Természettudományi kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

**Szubsztituált 1,4-benzokinon- és antrakinonszármazékok
spektrális és redoxisajátságai**



Témavezető: Dr. Ósz Katalin

Készítette: Illés Gergely

Pécs 2021

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés és célkitűzés	3
II. Elméleti összefoglaló	5
II.1. 1,4-benzokinon és antrakinon származékai, általános jellemzői	5
II.1.1. 1,4-benzokinonszármazékai, jelentőségük	5
II.1.2. Antrakinonszármazékok, jelentőségük	6
II.1.3. Kinonok fotokémiája	8
II.2. Spektrofotometria	10
II.3. Abszorpciós spektrumok Gauss-görbék összegeként való megadása	10
II.4. A kinonok elektrokémiája.....	11
II.4.1. Átfolyásos galvánecellák (Flow battery).....	12
II.5. Hammett-féle szubsztituens állandó.....	13
III. Eszközök, anyagok, módszerek	15
III.1. Felhasznált anyagok	15
III.2. Méréshez használt eszközök	16
III.2.1. Spektrofotometriás mérések	16
III.2.2. Ciklikus voltammetriás mérések	16
III.3. Kiértékeléshez alkalmazott módszerek.....	16
III.3.1. Spektrofotometriás mérések kiértékelése	16
III.3.2. Ciklikus voltammetriás mérések kiértékelése	17
IV. Mérési eredmények és kiértékelésük	18
IV.1. Spektrofotometriás mérések	18
IV.1.1. Oldószerek hatása a moláris spektrumra, alapvonal korrekciója	20
IV.1.2. Szubsztituensek moláris spektrumának összehasonlítása	24
IV.1.3. Hammett-féle szubsztituens állandók és a spektrum összefüggése.....	28
IV.2. Ciklikus voltammetriás mérések	29
V. Összefoglalás.....	34
VI. Köszönetnyilvánítás	36
VII. Függelék	37
VIII. Felhasznált irodalmak	40

I. Bevezetés és célkitűzés

Az emberiség számára nagyon fontos, főleg az utóbbi időben, hogy a megnövekvő energiaigényt valahogyan biztosítani tudjuk a technikai fejlődéshez. Ez alapvetően kétféle forrásból történhet: a korlátos mennyiségben előforduló fosszilis energiahordozókból, vagy a korszerűbb megoldást jelentő megújuló energiaforrásokból. Mivel az előbbi véges mennyiséget jelent, így az utóbbinak a kutatása egyre szélesebb körűvé válik. A megújuló energiaforrásoknál fontos, hogy azok minél inkább környezetbarát megoldásokat alkalmazzanak.

A megújuló energiaforrások (napenergia, vízenergia, szélenergia, geotermikus energia és biomassza) közül az a kutatás, amellyel kapcsolatban a szakdolgozatom méréseit végeztem, a napenergia lehetséges hasznosítását tűzi ki célul.

A napfény kémiai energiává történő átalakítására számos módszer ismeretes (napelemek, fotocellák), de az utóbbi években egyre több kísérlet folyik az úgynevezett átfolyásos galvánelemek fejlesztésére is. Ezekben a kinonok mint oldott állapotú energiátárolók szerepelnek. A kinonok alkalmazhatóságát ilyen rendszerekben az teszi lehetővé, hogy reverzibilis redoxireakciókban vesznek részt, vízben oldhatóak, valamint könnyen, a szubsztituenseik változtatásával változtathatóak a fizikai és kémiai tulajdonságaik. A kinonok jól használhatók elektrontranszfer folyamatokban, mert reverzibilisen hidrokinonná redukálódnak kételektronos, kétprotonos folyamatban. A fényenergia elektromos árammá alakításának kitűnő eszközei lehetnek a kinontartalmú újratölthető akkumulátorok, melyek ezt a reverzibilis redoxireakciót használják ki. Emellett a bioelektrokémiai cellákban 1,4-benzokinon-származékot használhatunk redoximediátorként is. A kinonszármazékok vizes oldatainak a fotoreakciója is ismert, ami szintén ezekben az energiatermelő folyamatokban való felhasználásukat teszi lehetővé.

Az utóbbi időben ígéretes fizikai tulajdonságai, valamint költséghatékonysága miatt fontos kutatási terület lett a kinonok vizes oldatát tartalmazó átfolyásos galvánelemek (*flow battery*) építése, amelyben a fotokatalizált kinon/hidrokinon átalakuláson alapul az áramtermelése. A cella tulajdonságainak hangolása viszonylag egyszerű, a kinonok szubsztituenseinek a változtatásával a vízoldhatóságát, a redoxipotenciált, az elektródreakció sebességét és a cella energiasűrűségét is befolyásolhatjuk. Kutatásunk célja, hogy a megfelelő kinon alkalmazásával, megfelelő megvilágítással a cella hatékonyságát is növeljük, vagy akár azt teljes egészében fényrel tölthetővé tesszük.

Szakedolgozatom célja ezek alapján az volt, hogy számos, kereskedelmi forgalomban kapható 1,4-benzokinon- és antrakinon származék esetében megvizsgáljuk, hogy a vegyületek vizes oldatának a spektrális tulajdonságait, valamint a redoxisajátságokat hogyan befolyásolják a szubsztituensek. A napenergia hasznosítás szempontjából az lenne kívánatos, ha a származék a látható tartományban nyelné el a fényt.

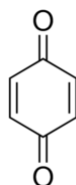
Próbáltunk összefüggést keresni a spektrális sajátságok és a redoxitulajdonságok, valamint az elektronszívó- és -küldő szubsztituensek Hammett-állandói között. Ezek ismeretében ugyanis a későbbiekben tervezhető lenne a kinonok szerkezete az átfolyásos galvánecellákban való ideális felhasználáshoz.

II. Elméleti összefoglaló

II.1. 1,4-benzokinon és antrakinon származékai, általános jellemzői

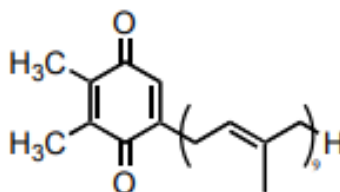
II.1.1. 1,4-benzokinonszármazékai, jelentőségük

A benzokinonok családjába tartozó vegyületek alapjául az 1,4-benzokinon, másnéven *p*-benzokinon szolgál (1. ábra). A természetes kinonok fő lelőhelye a gombák, zuzmók, és baktériumok. Kisebb mennyiségben megtalálhatóak algákban, harasztokban, szivacsokban, tüskésbőrűekben, illetve többféle tengeri állatban és ízeltlábúban.¹



1. ábra: 1,4-benzokinon szerkezete

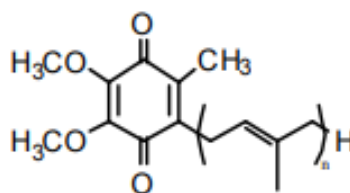
Az élő szervezetek számára fontos vegyületek, legfőképp a zöld növények, cianobaktériumok számára. A fotoszintetikus elektrontranszport láncban több kinonszármazék is fontos szerepet tölt be. Az egyik ilyen az 1,4-benzokinon alapvázra épülő plasztokinon (2. ábra). Ugyancsak fontos az elektrontranszportban a naftakinonok vegyületcsaládjába tartozó fillokinon, más néven K₁-vitamin.²



2. ábra: Plasztokinon szerkezete

A sejtekben található koenzim Q fontos szerepet tölt be a terminális oxidációban. Az elektrontranszport láncban biztosítja az elektron áramlás a citokrómok és a NADH, valamint a FADH között. Ez a koenzim Q más néven az ubikinon, ami egy 1,4-

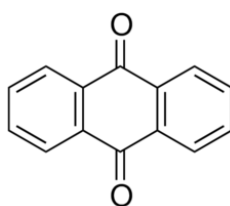
benzokinonszármazék (3. ábra). A képletben szereplő n érték emlősök esetében 9 és 10, rágcsálóknál csak 9.³



3. ábra: Ubikinon szerkezete

II.1.2. Antrakinonszármazékok, jelentőségük

Az antrakinonok antracénből származnak, kettő ketocsoportot tartalmaznak, amelyek többségében a 9. és 10. pozícióban helyezkednek el. A vegyületcsalád alap eleme az antrakinon más néven 9,10-dioxoantracén (4. ábra). Többféleképpen is szubsztituálható, ennek következtében az így keletkezett szerkezetek is sokfélék lehetnek. Az antrakinonok több növényi részből is izolálhatók, hiszen megtalálhatóak többek között a növények leveleiben, szárában, gyökerében is.⁴ Ilyen növények például a buzérfélék (Rubiaceae). Ezeken a növényeken vizsgálták meg az antrakinonok bioszintézisének a lehetséges folyamatát.⁵



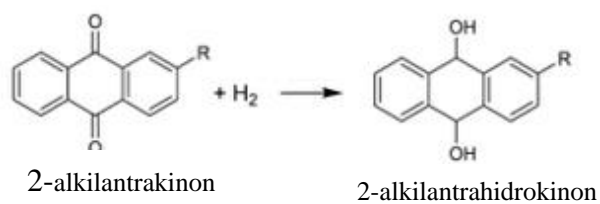
4. ábra: Antrakinon szerkezete

Az antrakinonok a természetben előforduló kinonok legnagyobb csoportját alkotják. Származékai közül megközelítőleg 700 vegyület fordul elő a természetben festékanyagként. Az antrakinon használata festékanyagok alapvegyületeként elég előnyös, hiszen a molekula kiváló stabilitással és fényállósággal rendelkezik. Szintetikus festékeket, mint például az alizarin (ami egy vörös színű festékanyag), antrakinonból állítanak elő.⁷ A legtöbb antrakinon alapú festék megfelelő hőstabilitással rendelkezik ahhoz, hogy akár

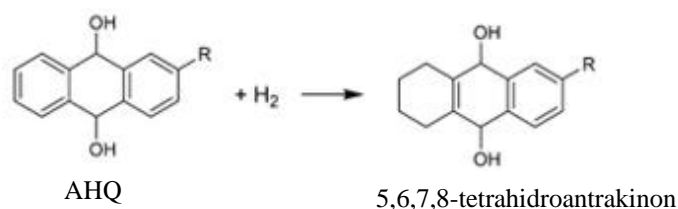
hőre lágyuló poliészterekben is használhatóak legyenek. Néhány ilyen festékanyag még arra is alkalmas, hogy poliamid gyanták keverékéhez hasznosítsák színezőanyagként.⁶

Színanyagként való alkalmazásuk mellett az antrakinonok számos biológiai hatással is rendelkeznek, többek között gátolják vagy megakadályozzák baktériumok, illetve gombák növekedését, valamint antioxidáns, rákellenes és gyulladáscsökkentő tulajdonságokkal is bírnak.⁷

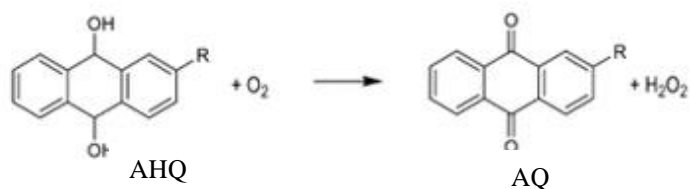
a, alkilantrakinon hidrogénezése



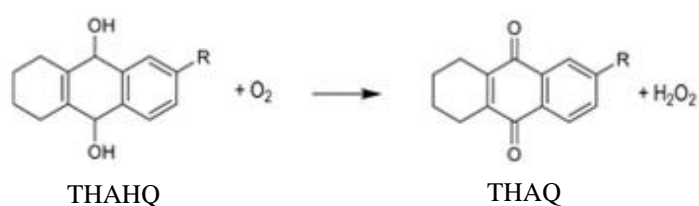
b, aromás gyűrű hidrogénezése



c, hidrogén-peroxid képződése



d, hidrogén-peroxid képződése



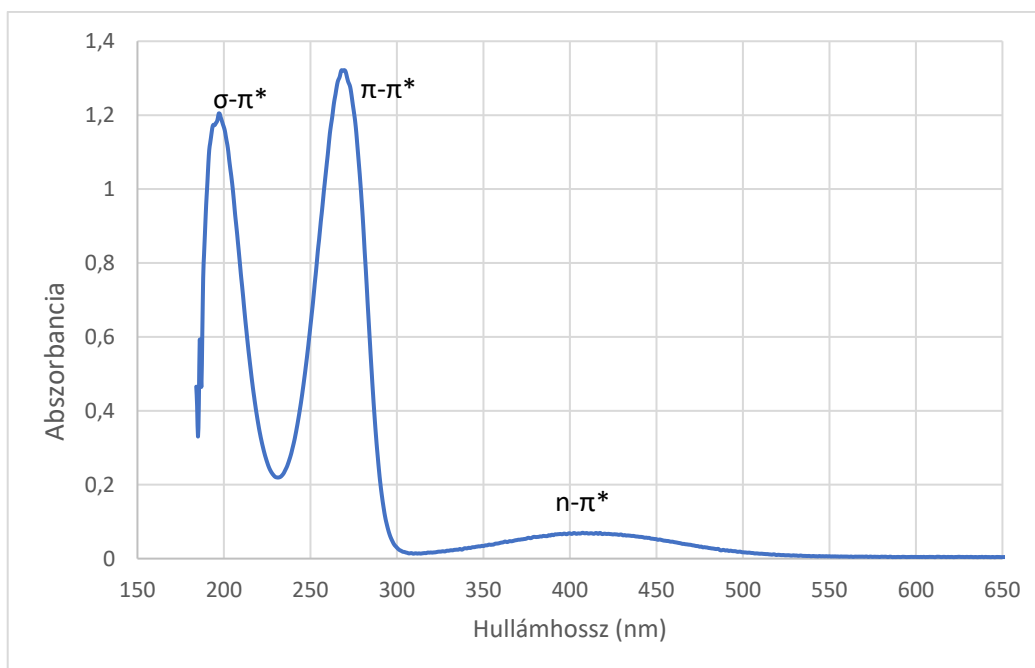
5. ábra: Antrakinon autooxidációjának lépései.⁸

Az antrakinonszármazékokat napjainkban felhasználják még hidrogén-peroxid ipari előállítására. Az első antrakinon autooxidációs eljárást 1940-ben vezette be az IG Farbenindustrie Németországban. Ezzel a módszerrel képesek voltak napi 1 tonnát előállítani. A módszer lényege, hogy egy 2-alkilantrakinon (AQ) oldatot katalitikusan hidrogénezzék a megfelelő antrakinollá vagy antrahidrokinonná (AHQ) (a). Azonban egy

mellékreakció is elindul, mely során egy szubsztituátlan aromás gyűrű is hidrogént vesz fel, így 5,6,7,8-tetrahidroantrakinon keletkezik (THAHQ) (b). A reakció lejátszódása után eltávolítják a hidrogénező katalizátort, majd levegőt vezetnek át az oldaton, hogy a termékeket visszaoxidálják az eredeti antrakinonszármazékká (c, d). Az oxidáció során hidrogén-peroxid keletkezik (5. ábra).⁸

II.1.3. Kinonok fotokémiája

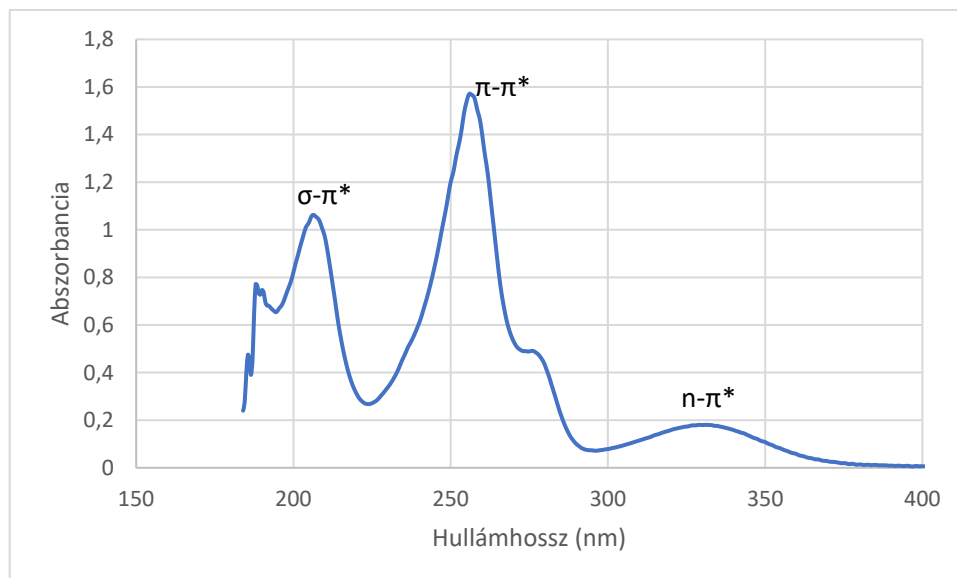
Az 1,4-benzokinon- és antrakinonszármazékok konjugált kromofór csoportokat tartalmaznak, ilyenek a C=C és C=O kötések. Ezek miatt σ , π , illetve n típusú molekulapályák találhatóak a molekulában. Fény hatására ezek a molekulaorbitálok gerjesztett állapotba kerülnek. Ezek az elektron átmenetek másképpen zajlanak le a különböző hullámhossz tartományokban. Vákuum UV-tartományban a σ - π^* , UV tartományban π - π^* , a látható fény tartományában pedig az n- π^* átmenet a jellemző.⁹ Ez a jelenség a 1,4-benzokinon és az antrakinonszármazékoknál is megfigyelhető:



6. ábra: 2,3-dimetoxi-5metil-1,4-benzokinon spektruma.

A mérés diódasoros spektrofotométerrel történt, vizes közegben, $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

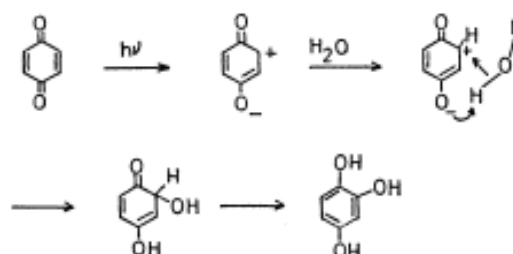
(mérést végezte: Imre Erik)



7. ábra: N-nátrium-antrakinon-2-szulfonát (saját mérés)

A mérés diódasoros spektrofotométerrel történt, vizes közegben $c = 3,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

A vizes 1,4-benzokinin oldatban UV-fény hatására egy fotoreakció játszódik le. Ezen reakció során fő termékként izolálható a hidrokinon, ezen felül átmeneti termékként kimutatható volt a reakció során 1,2,4-trihidroxi-benzol és 2-hidroxi-1,4-benzokinin. Ezekből arra lehet következtetni, hogy ennek a reakciónak két fő lépése van, az első a 1,2,4-trihidroxi-benzol kialakulása a 1,4-benzokinin és víz UV-fény által katalizált reakciójából. A második lépés a 1,2,4-trihidroxi-benzol reakciója az 1,4-benzokinnal, amelynek eredménye a hidrokinon, illetve a 2-hidroxi-1,4-benzokinin, amely vízben instabil. A reakció első lépését a 8. ábra szemlélteti.^{10,11}



8. ábra: Vízben oldott 1,4-benzokinin fotoreakciójának első lépése¹⁰

Az antrakinonszármazékok stabilisak vízben, de a 9,10-antrakinon-szulfonátok képesek a vízmolekulát bontani UV-fény hatására. A reakció során $\text{OH}\cdot$ képződik.¹¹

II.2. Spektrofotometria

A spektrofotométer mára már alapvető eszköze lett a legtöbb laboratóriumnak. Számos méréshez használhatóak, példaképpen: mennyiségi meghatározásokhoz, vegyületek spektrumának jellemzésére, kémiai folyamatok kinetikájának megfigyelésére. Azonban a spektrofotométerek néha váratlan jelenségeket idézhetnek elő, különösen fényérzékeny rendszerekben. Előfordulhatnak olyan esetek, ahol az anyagok fényelnyelése miatt fotoreakció indul meg a mérés közben. Ha ezeket a folyamatokat nem vesszük észre, akkor egy fotokémiai reakció könnyen tűnhet termikus reakciónak is. Ez történt például a klorátion és jód reakciójánál¹² is, ahol végül kiderül, hogy a reakció fotokémiai, és a mérési módszer során használt diódasoros spektrofotométer fénye indította be a folyamatot.¹³A legtöbb 1,4-benzokinon vizes oldata is fényérzékeny, azonban mivel ezek származékoknak a fotokémiai reakcióját is tanulmányozták többen is a kutatócsoportunkban, és azt kapták, hogy a reakció nem túl gyors (általában órák alatt van csak jól mérhető konverzió), és az én méréseim rövid ideig tartottak, ezért a dolgozatomban eltekintek attól, hogy fotoreakció játszódhatott volna le.

A mért spektrumokat át kellett alakítanom a Gauss-görbékkel való illesztés előtt. Ennek első lépése volt a moláris abszorbanciák kiszámítása. A számoláshoz a Lambert-Beer törvényt alkalmaztam. A a mért abszorbancia, ε a moláris abszorbancia, c a koncentráció, l az optikai úthossz.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

II.3. Abszorpciós spektrumok Gauss-görbék összegeként való megadása

Jellemző, hogy az abszorpciós spektrumokat jól le lehet írni Gauss-görbével (jelen esetben Gauss-görbék összegével), mivel az energiaátmenetek általában normális eloszlást követnek.^{14,15,16} Emiatt a spektrumok vízszintes tengelyén energiát vagy azzal arányos mennyiséget kell ábrázolni hullámhossz helyett. Ezt a következő egyenlet írja le:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2)$$

E a beérkező foton energiája, h a Planck-állandó ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s), c pedig a fény sebessége vákuumban ($2,9979 \cdot 10^8$ m/s). Mivel h és c is konstans, ezért az energia a hullámhossz reciprokával arányos.

Egy Gauss-görbét három paraméter ír le, ezek az m intenzitás (mértékegysége megegyezik a moláris abszorbanca mértékegységével, azaz $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), p a Gauss-görbe pozíciója (mértékegysége nm^{-1}), w a görbe félértékszélessége (mértékegysége nm^{-1}). Ha egy spektrumot fel szeretnénk bontani Gauss-görbék összegére, akkor $3n$ darab paraméterünk lesz, ahol n a Gauss-görbék száma.¹⁷ A Gauss-görbék illesztéséhez a következő egyenletet használtam:

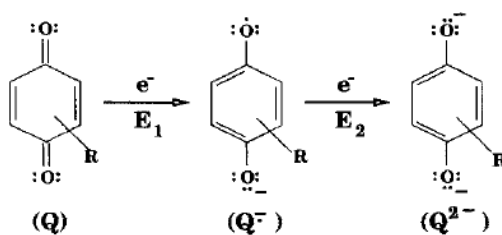
$$y = \sum_{i=1}^n m_i \cdot e^{-\frac{(x-p_i) \cdot 4 \cdot \ln 2}{w_i^2}} + y_0 \quad (3)$$

II.4. A kinonok elektrokémiája

A kinonok mindenütt előforduló redoxaktív szerves vegyületek, amelyek fontos szerepet játszanak a fotoszintézisben, a sejtlégzésben (lásd **II.1.1. 1,4-benzokinonszármazékai, jelentőségük** fejezet), és a hidrogén-peroxid ipari előállításában (Lásd

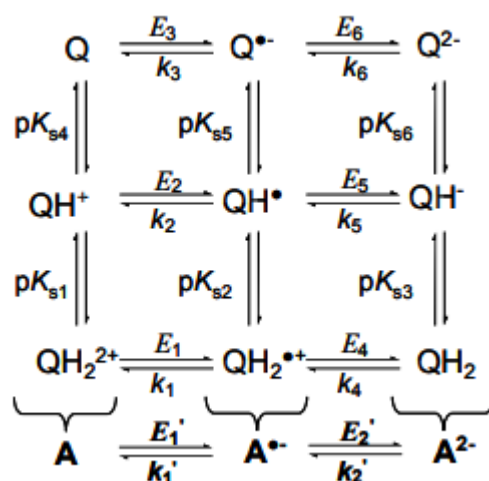
II.1.2. Antrakinonszármazékok, jelentőségük fejezet). Egyre nagyobb figyelmet kapnak az energiaraktározás és -átalakítás területén, mint például a redox átfolyásos galvancellák (*redox flow battery*), festékekkel érzékenyített napelem cellák (*dye-sensitized solar cells*), vízbontó készülékek. Számos redoxifolyamatban vesznek részt, ezek az egyelektronos transzfer, protonkapcsolt elektronátvitel (*proton-coupled electron transfer*).¹⁸

A 1,4-benzokinonok redukciója során első lépésben egy egyszeresen töltött átmeneti anion keletkezik, amely tovább redukálódik, a reakció végterméke a hidrokinon dianion. Ezt a folyamatot szemlélteti a 9. ábra.¹⁹



9. ábra: Benzokinon redukciója¹⁹

A 1,4-benzokínok elektrokémiaja valójában nagyban függ a környezettől, például a pH-tól, ezért a 9. ábrát igazából egy kilenc tagú négyzetes ábrára lehet kiegészíteni, amit a 10. ábra szemléltet. Az ábrából is látszik, hogy gyökös reakció is lejátszódik. Az ábrán az E -vel jelöltek az adott reakció elektródpotenciálját jelölik, k -val pedig az adott reakció sebességi együtthatója van jelölve.⁹



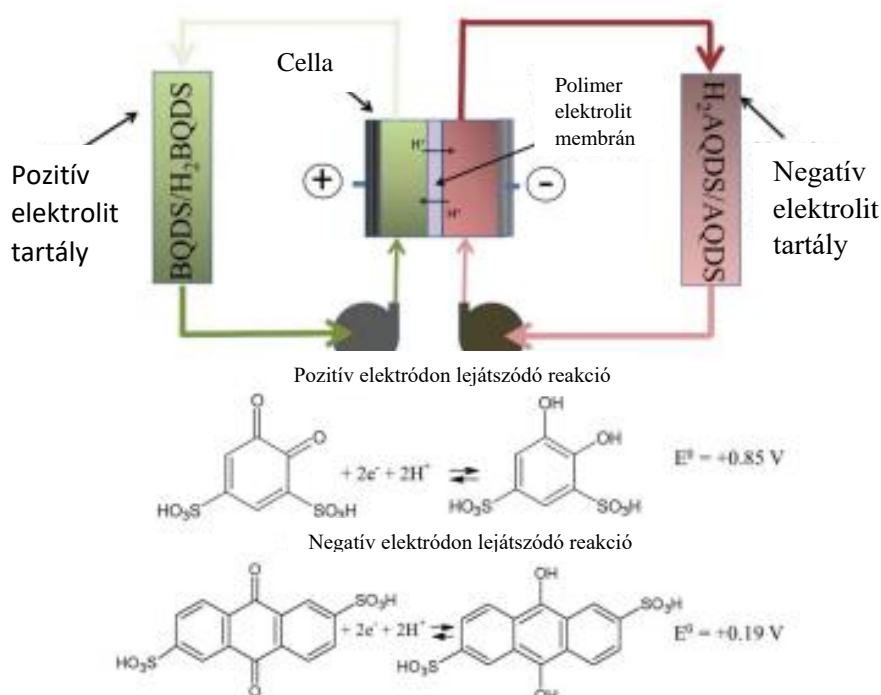
10. ábra: 1,4-benzokín redukcióját szemléltető bővített ábra⁹

II.4.1. Átfolyásos galvancellák (Flow battery)

Az átfolyásos galvancellák (*flow battery*) lényege, hogy a redoxaktív komponensek a cella aktív részétől elkülönített tartályokban vannak, ezért nagy mennyiségű energiát képes tárolni aránylag kis helyen. Az ilyen akkumulátorok előnye, hogy mentesek a toxikus átmenetifém-ionoktól és emiatt környezetkímélőbbek. Kaixiang Lin és munkatársai bemutatták, hogy ha lúgos közegben kinonokat reagáltatunk ferricianidokkal, akkor létre lehet hozni átfolyásos galvancellák. Ez a módszer lehetőséget ad az átfolyásos galvancellák fejlesztésére nagyon alacsony költségek, nagy hatékonyság és kezelhető biztonság mellett.²⁰

Egy ilyen akkumulátorban két különböző szerves redoxipár – ami jelen esetben kinon, illetve antrakinonszármazék – egy elektrokémiai cellában grafit elektródok körül keringetnek. A 11. ábrán szemléltetett esetben a pozitív elektród 4,5-dihidroxy-benzo-1,3-diszulfonsavval (az ábrán H_2BQDS) a negatív elektród pedig antrakinon-2,6-diszulfonsav. A két elektród proton átengedő polimer membránnal van elválasztva egymástól. Töltés, illetve kisütés esetén a redoxipárok gyors protonkapcsolt elektronátvitelen (*proton-coupled*

electron transfer) mennek keresztül, hogy tárolják vagy éppen leadják az elektromos energiát. Az ilyen akkumulátorok nem igényelnek nehézfémeket, mint például a vanádium, cink, króm, illetve nincs szüksége illékony és gyúlékony szerves oldószerekre sem, mint amilyeneket a lítium alapú akkumulátorokban használnak. Ezekon kívül használatához nincs szükség drága katalizátorokra sem. A tulajdonságainak köszönhetően jó kilátásokat nyújt, hogy megfeleljen a jövő teljesítménykövetelményének, alacsony gyártási költség és megfelelő biztonságosság mellett.²¹



11. ábra: Kinonszármazékokon alapuló átfolyós galvancia működési elve²¹

II.5. Hammett-féle szubsztituens állandó

Az 1930-as években Hammett kapcsolatot fedezett fel a benzooesav, valamint szubsztituált benzooesav-származékok bizonyos reakcióinak a sebességi állandói, valamint a benzooesav és -származékok deprotonálódási pK -értékei között. Az alap ötlete az volt, hogy két olyan reakciónál, ahol két aromás reagens csak a szubsztituens típusában különbözik, az aktiválási energia változása arányos a Gibbs-féle szabadentalpia változásával. Erre az összefüggésre írta fel a (4) egyenletet, ahol k_0 a szubsztituálatlan alapvegyülettel lejátszódó reakció

sebességi állandója, k a szubsztituált vegyület reakciójának a sebességi állandója, σ csak a szubsztituensektől függ, ρ pedig a vizsgált reakciótól függ.²²

$$\log \frac{K}{K_0} = \log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma \quad (4)$$

A szubsztituens állandók meghatározásának kiindulópontja tehát egy deprotonálódási egyensúly, ahol a σ értékét 0-nak, illetve a ρ értékét 1-nek vesszük. Ha K_0 értéke ismert, akkor meg kell határozni egy sor egyensúlyi állandót, külön a para-, illetve a meta-szubsztituensekét. Ha ezeket az értékeket beírjuk a Hammett-egyenletbe, illetve figyelembe vesszük, hogy a deprotonálódásra $\rho = 1$, megkapjuk az adott vegyületre a para- vagy metaszubsztituens σ állandóit. Ez a módszer nem használható ortoszubsztituensek esetében, mivel ott sztérikus hatás is felléphet.^{22,23}

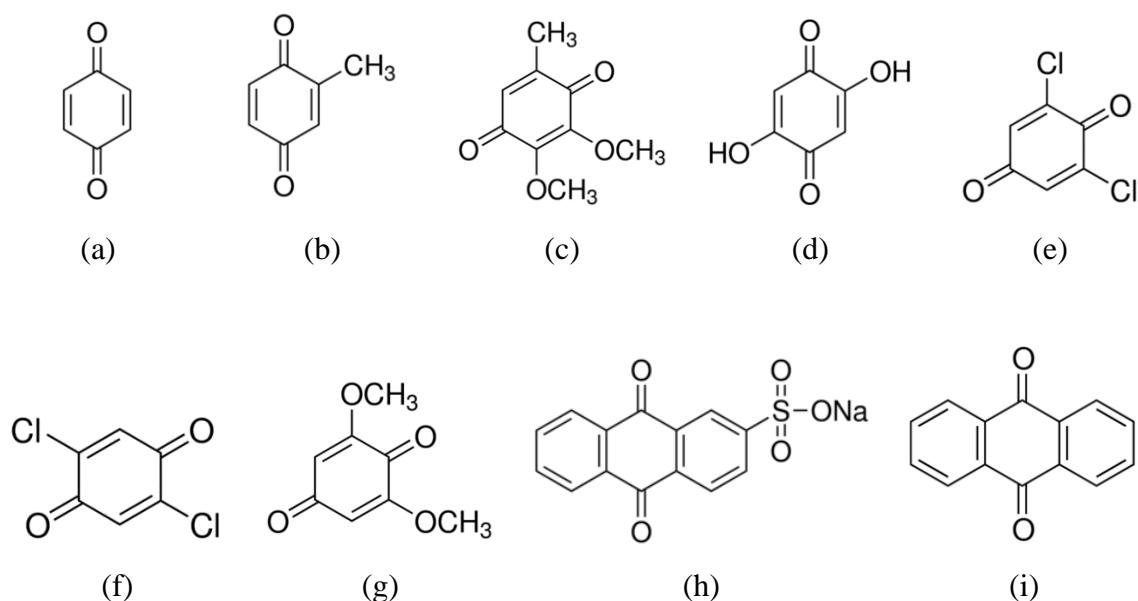
A reakcióállandó vagy érzékenységi állandó, ρ , a reakció szubsztituensekre való érzékenységét írja le. Megadható a Hammett-ábrázolás meredekségeként, és információt ad a reakció mechanizmusáról is:

- Ha $\rho > 1$, a reakció érzékenyebb a szubsztituensekre, mint a benzooesav, mert a reakció során negatív töltés keletkezik (vagy pozitív töltés veszít).
- Ha $0 < \rho < 1$, a reakció kevésbé érzékeny a szubsztituensekre, mint a benzooesav, és negatív töltés keletkezik (vagy a pozitív töltés elveszik).
- Ha $\rho = 0$, a reakció nem érzékeny a szubsztituensekre, és nem alakul ki töltéssel rendelkező köztitermék.
- Ha $\rho < 0$, a reakcióban pozitív töltés alakul ki (vagy negatív töltést veszít).

III. Eszközök, anyagok, módszerek

III.1. Felhasznált anyagok

A dolgozatom elkészítéséhez használt vegyszerek, név szerint: 1,4-benzokinon (a), 2-metil-1,4-benzokinon (b), 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinon (c), 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon (d), 2,6-dikloro-1,4-benzokinon (e), 2,5-dikloro-1,4-benzokinon (f), 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon (g), N-nátrium-antrakinon-2-szulfonát (h) és az antrakinon (i) a Sigma-Aldrich Kft.-től származnak, illetve mindegyik analitikai tisztaságú.



12.ábra: A dolgozatban szereplő származékok szerkezeti ábrázolása²⁴

A méréshez használt törzsoldatok jellemzően 10^{-4} mol/dm³-es koncentrációjúak voltak. Több esetben szükséges volt a hígítás a pontos abszorbancia meghatározásához. Ezeknél az eseteknél lemértem az üres kuvetta tömegét, majd a tömegét a törzsoldattal együtt, végül pedig a kívánt mennyiségű víz hozzáadása után, így pontosan meg tudtam határozni a hígítás mértékét.

Az oldatok elkészítéséhez desztillált vizet alkalmaztam oldószerben, néhány esetben szükséges volt ultrahangos keverő és melegítés használatára. Az ehhez használt eszköz az SW1H típusú ultrahangos fürdő volt a származék, amelynél ezt a technikát alkalmaztam a 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon volt. Az antrakinon esetében az oldószer acetonitril volt, illetve az N-nátrium-antrakinon-2-szulfonát esetében készült propanolos oldat is. Minden más esetben víz volt az oldószer.

III.2. Méréshez használt eszközök

III.2.1. Spektrofotometriás mérések

A mintákat 1,00 cm úthosszú küvettában mértem, melynek az anyaga kvarcüveg. A mérésekhez Analytik Jena SPECORD S600-as diódasoros spektrofotométert, illetve SPECORD 210 PLUS kétfényutas spektrofotométert használtam a hozzájuk tartozó WinASPECT programmal. A spektrumokat a kétfényutas spektrofotométerrel 200 és 600 nm közötti tartományra vettem fel, a spektrofotométert úgy állítottam be, hogy 300 nm-nél váltson UV-lámpáról a látható fény tartományában emittáló lámpára. Néhány esetben ezt korrigálni kellett 320 nm-re, hogy a spektrum pontosabban megmérhető legyen. A diódasoros spektrofotométernél a teljes (200-1100 nm) hullámhossztartományban vettem fel a spektrumokat.

III.2.2. Ciklikus voltammetriás mérések

A ciklikus voltammetriás mérésekhez glassy carbon munkaelektrodot, platina segédelektrodot, illetve Ag/AgCl referencia elektrodot használtam. A háttélektrod 1,0 mol/dm³-es koncentrációjú NaCl oldat volt. Az alkalmazott mérőeszköz cDAQ ER466 típusú potenciosztát volt.

III.3. Kiértékeléshez alkalmazott módszerek

III.3.1. Spektrofotometriás mérések kiértékelése

Az adatok feldolgozásához először a spektrofotométerhez tartozó programban elmentettem a spektrumot .csv fájlként, amit ezután a Microsoft Excel program segítségével dolgoztam fel.

Miután kiszámítottam a moláris abszorbanciákat, amelyet részletesen a dolgozatom

II.3. Abszorpciós spektrumok Gauss-görbék összegeként való megadása fejezetében kifejtettem, az adatok további kiértékelését a SciDAVis illesztőprogramban folytattam.²⁵ A

készített moláris spektrumokra Gauss-görbék összegét illesztettem az említett fejezetben leírt módon.

Ezt minden csúcsra elvégeztem a spektrumban. A legtöbb esetben egy Gauss-görbe elegendő volt egy csúcs leírásában ($n = 1$), azonban néhány esetben szükséges volt több (n) görbe használata a pontos illesztéshez. Esetenként korrigálni kellett a spektrofotométer által meghatározott alapvonalat, amit A jelöl mértékegysége $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ahol ez nincs külön jelezve, ott A értéke 0. Az illesztésre azért volt szükség, hogy könnyebben össze lehessen hasonlítani a moláris spektrumokat egymással, mivel így elegendő spektrumonként 12-24 adattal dolgozni, nem kell a teljes spektrumhoz dolgozó adatokkal, ami könnyedén lehet akár több ezer adatpár is.

Minden illesztett paraméterhez az alkalmazott illesztőprogram kiszámította a standard deviációját (továbbiakban SD vagy Hiba).

III.3.2. Ciklikus voltammetriás mérések kiértékelése

A mért voltammogramokról leolvastam az anódos, illetve a katódos csúcspotenciált, majd az alábbi egyenlettel kiszámítottam a féllépcsőpotenciált.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (5)$$

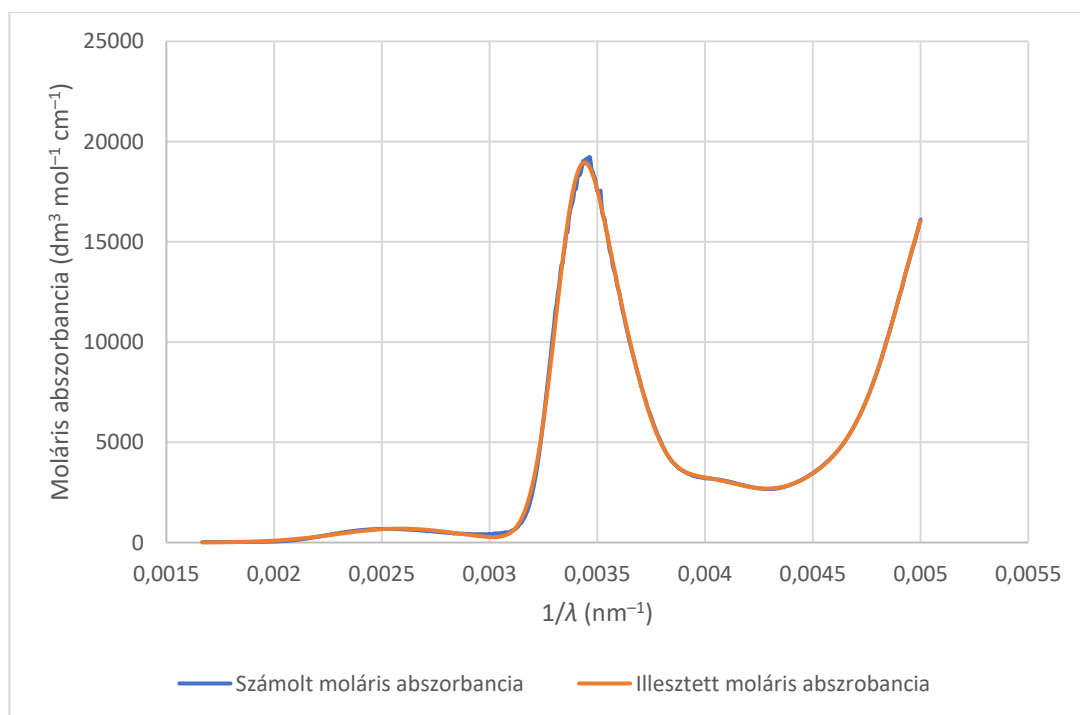
ahol E_{pa} az anódos csúcspotenciál, E_{pc} a katódos csúcspotenciál, $E_{1/2}$ a féllépcsőpotenciál. Ezt követően kiszámítottam a hidrogén elektródra vonatkoztatott elektródpotenciált, amit úgy kaptam meg, hogy a féllépcsőpotenciálhoz hozzáadtam a referencia elektród normál hidrogénelektrodra vonatkoztatott potenciálját. Ez az Ag/AgCl referencia elektródra 25,0 °C-on 0,209 V.

IV. Mérési eredmények és kiértékelésük

IV.1. Spektrofotometriás mérések

Ahogy a **II.2. Spektrofotometria** fejezetben leírtam, a moláris abszorbancia kiszámításához a Lambert-Beer törvényt alkalmaztam. Mivel 1,000 cm úthosszú kuvettát alkalmaztam a méréshez, ezért a moláris abszorbancia értékeit megkaptam úgy, hogy a mért abszorbancia adatokat elosztottam az oldat koncentrációjával. Ez egy Excel fájlban könnyedén és gyorsan elvégezhető volt az egész spektrumra. Ezt követően a vízszintes tengelyen ábrázoltam a hullámhossz reciprokát, a függőleges tengelyen pedig a moláris abszorbanciát. Ezt követően ezeket az adatokat a **III.3.1. Spektrofotometriás mérések kiértékelése** fejezetben leírt módon kiértékeltem.

A folyamat végén a spektrum így néz ki:



13. ábra: 2,6-dimetoxi-1,4-benzokionon mért és illesztett abszorpciós spektruma^a

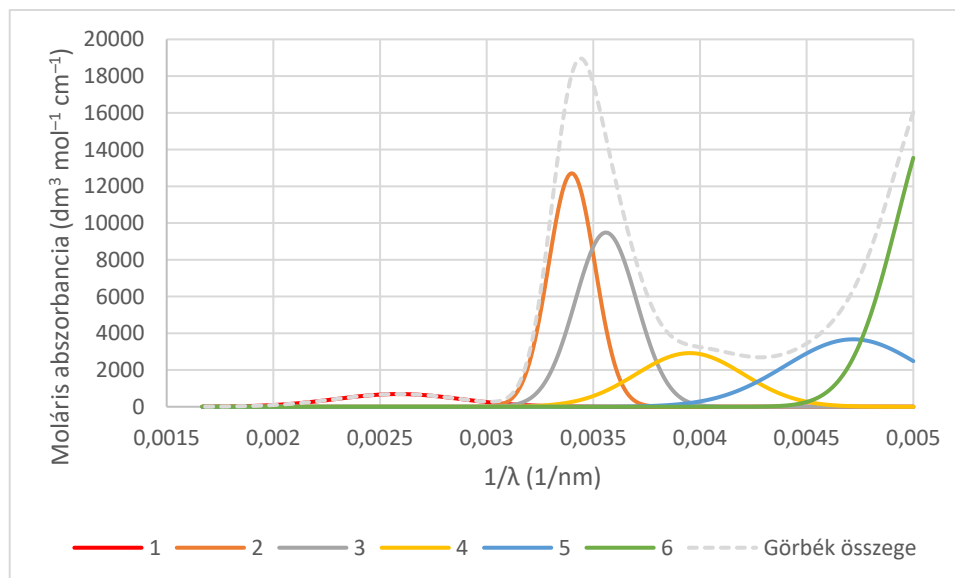
Látszólag úgy tűnhet, hogy mivel az ábrán 4 csúcs található, ezért 4 Gauss-görbére volt szükség az illesztésére, azonban a fő csúcsot, illetve azt a csúcsot, ami a spektrum kis

^a Saját mérés és ábra.

hullámhosszainál (azaz nagy $1/\lambda$ értékeknél) látható félig, valójában két Gauss-görbe összegeként lehet csak pontosan leírni. Ez azt jelenti, hogy az ábrán látható 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon moláris spektruma hat Gauss-görbe összege írja le pontosan. A Gauss-görbék paramétereit az 1. táblázat mutatja. Az egyes Gauss-görbékét külön-külön, illetve az összegüket a 14. ábrával szemléltetem.

1. táblázat: A 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon illesztésénél kapott hat Gauss-görbe paramétereit, valamint a paraméterek standard deviációit (SD)

Paraméter	Érték	SD
$m_1 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	692	11
p_1 / nm^{-1}	$2,586 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$
w_1 / nm^{-1}	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$m_2 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	12704	47
p_2 / nm^{-1}	$3,398 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$
w_2 / nm^{-1}	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$m_3 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	9481	40
p_3 / nm^{-1}	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
w_3 / nm^{-1}	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
$m_4 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	2920	19
p_4 / nm^{-1}	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$
w_4 / nm^{-1}	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
$m_5 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	3671	36
p_5 / nm^{-1}	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
w_5 / nm^{-1}	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$m_6 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	17115	17
p_6 / nm^{-1}	$5,15 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
w_6 / nm^{-1}	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$



14. ábra: A 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon spektrumának felbontása Gauss-görbékre

IV.1.1 Oldószer hatása a moláris spektrumra, alapvonal korrekciója

A méréseim kezdetén megvizsgáltam azt, hogy a különböző oldószer miképpen befolyásolják a kinonoldatok abszorbanciáját. Ehhez a N-nátrium-antrakinon-2-szulfonátból készült oldatokat használtam.^b Ennek oka az volt, hogy ez a származék jól oldódott mind vízben, mind pedig víz-propanol elegyekben. Négy oldószerrel, illetve oldószerrelgyel készült oldatoknak hasonlítottam össze a moláris spektrumát. Ez a négy oldószer a víz, az 1:3 propanol:víz elegy, az 1:1, propanol:víz elegy, illetve a tiszta propanol. Az anyag minden esetben teljesen feloldódott az oldószerben. Az oldatok koncentrációját a 2. táblázat szemlélteti. Mivel az abszorbanciák 300 nm és 600 nm között voltak legjobban mérhetőek, ezért a spektrumnak csak azt a részét használtam.

2. táblázat: A vizsgált oldatok koncentrációja

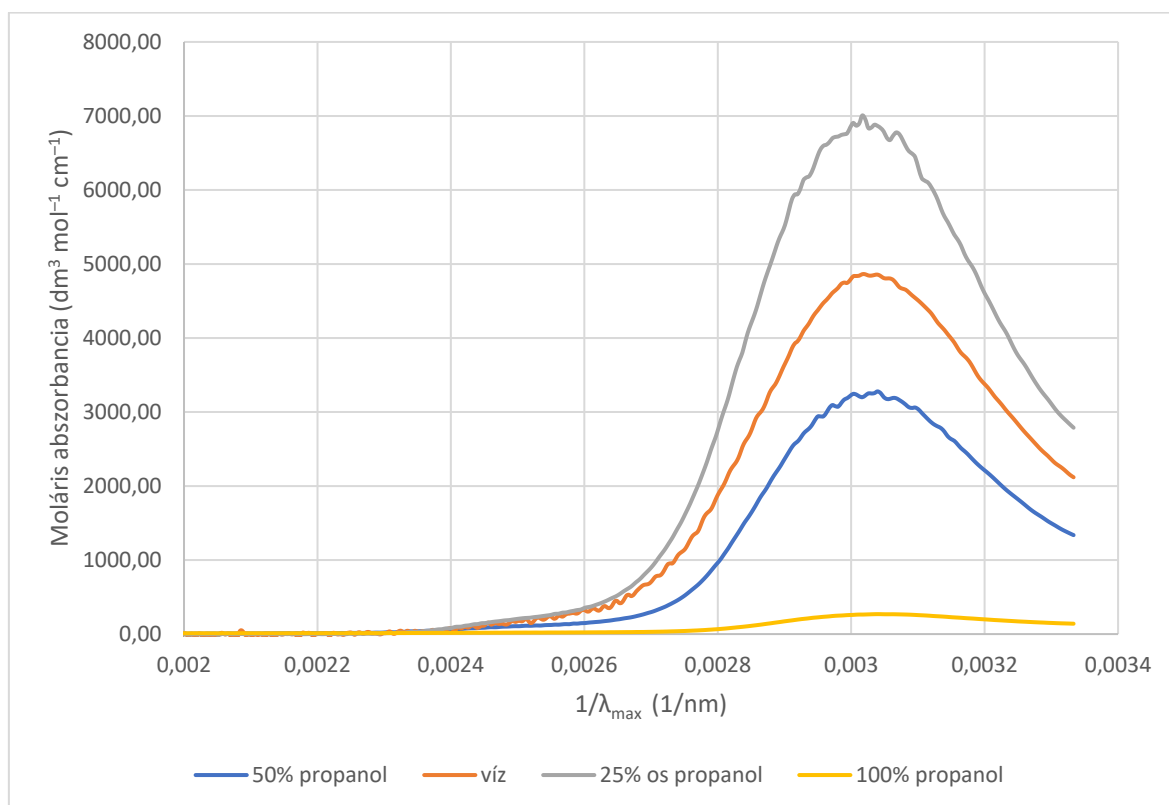
Oldószer	Koncentráció (mol/dm ³)
víz	$3,7 \cdot 10^{-5}$
1:3 propanol:víz elegy	$2,5 \cdot 10^{-4}$
1:1 propanol:víz elegy	$5,0 \cdot 10^{-4}$
propanol	$3,0 \cdot 10^{-3}$

^b A N-nátrium-antrakinon-2-szulfonát propanolos oldatának spektrofotometriás mérését Lukács Panna végezte.

Ahogy az a 15. ábrából és az 3-as táblázatból is látszik, a különböző oldószerek nem befolyásolták lényegesen a moláris spektrumban a csúcs pozícióját (az adatok szórása $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$), csak a görbék intenzitását. Ennek következtében összehasonlítottam a szerves oldószerekkel készült oldatok adatait a vizes oldatok adataival.

3. táblázat: Különféle oldószerek hatása a spektrumra

Oldószer	Csúcsok paraméterei	
	$1/\lambda_{\text{max}} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	Intenzitás, $\epsilon_{\text{max}} \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$
víz	0,0030395	4856
1:3 propanol-víz elegy	0,0030349	6881
1:1 propanol-víz elegy	0,0030395	3278
propanol	0,0030395	269



15. ábra: Különféle oldószerek hatása a spektrumra

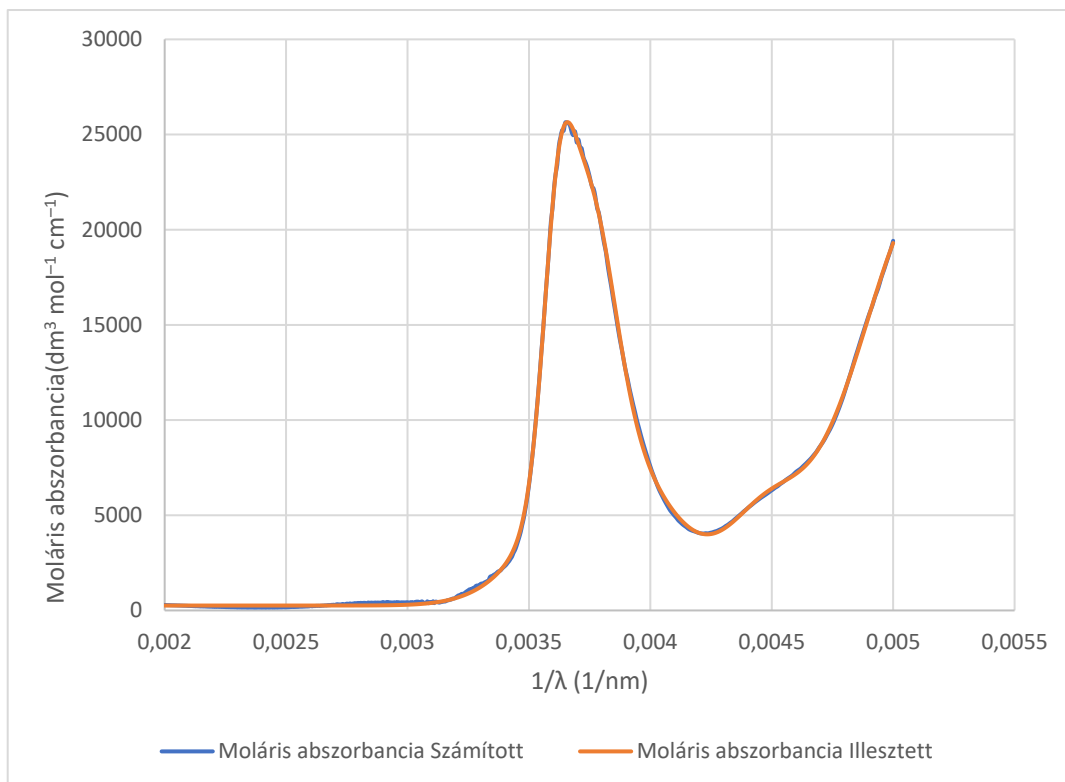
A diódasoros spektrofotométerrel történő mérés során néhány esetben elengedhetetlen volt az illesztett spektrum alapvonalát korigálni. Ennek oka mérési

pontatlanság, ugyanis a diódasoros spektrofotométer felépítése miatt nem annyira pontos ebben, mint a kétfényutas spektrofotométer. Ez a korrigálás úgy történt, hogy az illesztőprogramban a Gauss-görbék összegén kívül beírtam egy y_0 konstans is. Ezeknek az y_0 konstansoknak az értékét, illetve a hozzájuk tartozó származékokat mutatja a 4. táblázat.

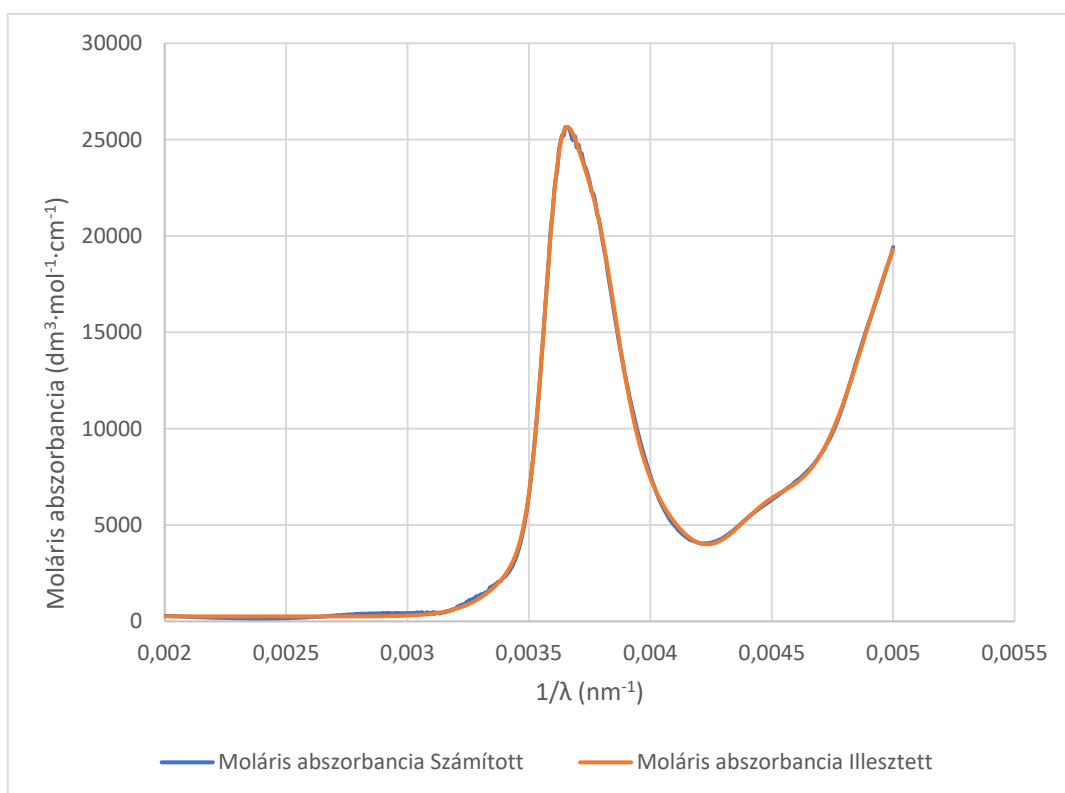
4. táblázat: Alapvonal korrekció

Származékok	y_0 (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Antrakinon	19,911
2-metil-1,4-benzokinon	326,884
2,6-dikloro-1,4-benzokinon	189,234
2,5-dikloro-1,4-benzokinon	258,452

A következő két ábrán szemléltetem ennek a korrekciónak a fontosságát. Az első ábrán (16. ábra) a 2,5-dikloro-1,4-benzokinon moláris spektruma látható, illetve az alapvonallal korrigált függvény. A második ábrán (17. ábra) pedig ugyanezen származék moláris spektruma, illetve az alapvonallal nem korrigált Gauss-ábrázolás látható. Amint az az ábrákról is látszik, ahol az alapvonal is bele van számítva az illesztésbe, sokkal jobb az illeszkedés, mint ahol nincs. Ugyanakkor ez az abszorbancia értékeknél nem jelent nagy pontatlanságot: a spektrumok alapvonal értéke mindössze max. 0,01 abszorbancia egységgel tolódik el, ami megfelel a diódasoros spektrofotométerek pontosságának, főleg azt is figyelembe véve, hogy ezeknél a méréseknél az alapvonal felvétele és a spektrum felvétele között időnként több órányi különbség is volt.



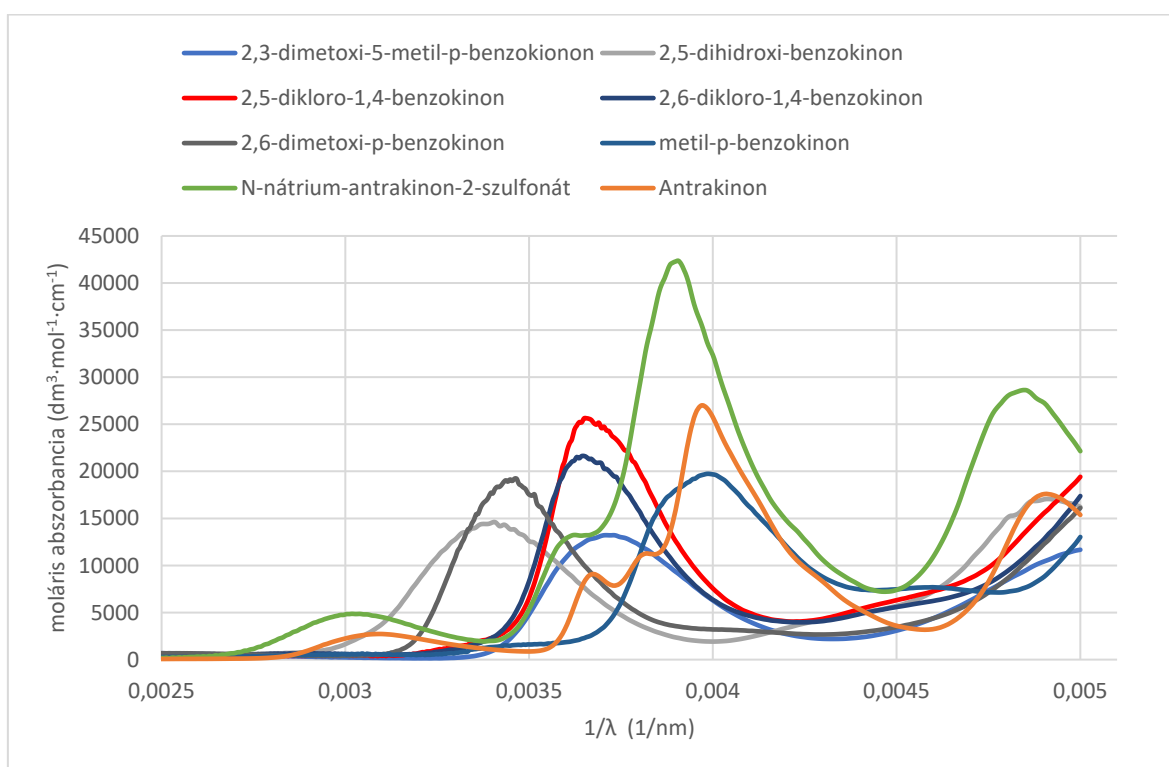
16. ábra: 2,5-dikloro-1,4-benzokionon spektrumának az illesztése alapvonal korrekcióval



17. ábra: 2,5-dikloro-1,4-benzokionon spektrumának az illesztése alapvonal korrekció nélkül

IV.1.2 Szubsztituensek moláris spektrumának összehasonlítása

A 18. ábrán az összes általam illesztett spektrumot ábrázoltam, a diagrammon jól láthatóak, hogy a különböző szubsztituensek módosítják a csúcsok helyzetét a spektrumban. A további 6 ábra, ami a moláris spektrumokat tartalmazza a VII. Függelék részben található. Azokon az ábrákon pedig külön-külön ábrázoltam a származékokat, illetve a hozzájuk tartozó mért és illesztett moláris abszorbanciákat ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). két származék illesztett moláris spektrumát már bemutattam korábban ezek a 2,5-dikloro-1,4-benzokinon és a 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon. Az előbbi a IV.1.1 Oldószeres hatása a moláris spektrumra, alapvonal korrekciója fejezetben, az utóbbi a IV.1. Spektrofotometriás mérések fejezetben található. Az ábrázolt származékok közül a pásztázó spektrofotométerrel az N-nátrium-antrakinon-2-szulfonát lett mérve. A többi esetben a diódasoros spektrofotométerrel történt a mérés. Az alkalmazott oldószer, ahol nincs külön jelezve, víz volt.



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

5 táblázat: 1,4-Benzokinon-származékok spektrumainak Gauss-görbékkel való illesztésekor kapott paraméterek. Zárójelben a paraméterek hibája (SD) található. A paraméterek mértékegységei a következők: m $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; p , w $1/\text{nm}$. Zöld színnel van(nak) jelölve a fő csúcst leíró Gauss-görbé(k) paramétere(i).

Paraméterek	2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinon	2,5-dihidroxil-1,4-benzokinon	2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon	metil- benzokinon	2,5-dikloro-1,4-benzokinon	2,6-dikloro-1,4-benzokinon
m_1	705(30)	832(6)	691(9)	683(65)	10351(52)	335(9)
p_1	0,002480(7)	0,002053(3)	0,002585(6)	0,003455(5)	0,0036190(4)	0,0287(3)
w_1	0,00075(2)	0,000465(5)	0,00068(1)	0,00022(2)	0,000145(2)	0,00029(2)
m_2	8268(64)	575(27)	12704(47)	5676(37)	13656(47)	10661(36)
p_2	0,003657(2)	0,00280(3)	0,003399(8)	0,0038644(7)	0,003738(3)	0,0036139(7)
w_2	0,000282(7)	0,00059(5)	0,00025(1)	0,000174(5)	0,000253(6)	0,000196(3)
m_3	8173(35)	9070(18)	9481(40)	14016(25)	8123(27)	13106(23)
p_3	0,00385(1)	0,003343(3)	0,00355(5)	0,004014(5)	0,003824(5)	0,003748(3)
w_3	0,00044(1)	0,00037(1)	0,00033(7)	0,000334(5)	0,00059(1)	0,000340(3)
m_4	15966(59)	7257(12)	2920(19)	7287(22)	3934(24)	6053(51)
p_4	0,00535(3)	0,00353(4)	0,00395(9)	0,004551(7)	0,004474(5)	0,0050(1)
w_4	0,00113(3)	0,00050(3)	0,00059(4)	0,00113(2)	0,00038(5)	0,00202(9)
m_5		4263(19)	3671(72)	10755 (10)	22028(61)	25768(66)
p_5		0,004362(2)	0,0047(1)	0,00509(2)	0,00516(2)	0,005355(8)
w_5		0,000530(8)	0,00075(2)	0,000277(1)	0,00071(5)	0,00064(7)
m_6		17003(20)	17115(17)			
p_6		0,0049335(6)	0,00515(6)			
w_6		0,000497(2)	0,00053(2)			
R^2	0,9985	0,9997	0,9994	0,9993	0,9997	0,9990

6 táblázat: Antrakinonszármazékok spektrumára illesztett Gauss-görbék paraméterei. A paraméterek mértékegységei a következők: m $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; p , w $1/\text{nm}$. Zöld színnel van(nak) jelölve a fő csúcsot leíró Gauss-görbé(k) paramétere(i).

Paraméterek	N-nátrium-antrakinon-2-szulfonát	Antrakinon acetonitril oldószerben
m_1	4840(18)	2671(9)
p_1	0,003043(1)	0,00308(2)
w_1	0,000426(2)	0,00035(8)
m_2	6665(13)	625(5)
p_2	0,003593(9)	0,00336(6)
w_2	0,000147(2)	0,00024(1)
m_3	22064(40)	7035(53)
p_3	0,0038851(7)	0,003669(4)
w_3	0,000185(2)	0,00010(3)
m_4	21672(351)	5543(67)
p_4	0,003984(6)	0,003799(3)
w_4	0,000575(6)	0,000104(8)
m_5	3349(15)	9504(15)
p_5	0,004030(5)	0,003957(5)
w_5	0,000114(6)	0,000104(7)
m_6	1818(18)	11674(13)
p_6	0,00440(4)	0,0040(2)
w_6	0,00021(1)	0,000237(4)
m_7	28865(35)	9619(55)
p_7	0,0048558(4)	0,004130(3)
w_7	0,000417(1)	0,00060(5)
m_8		17646(50)
p_8		0,00492(5)
w_8		0,00032(4)
R^2	0,9996	0,9997

Az 5. táblázatban az elektronküldő és elektronszívó szubsztituenssel rendelkező 1,4-benzokinon vegyületek spektrumára illesztett Gauss-görbék paraméterei láthatóak, a 6. táblázatban pedig az antrakinonszármazékok spektrumára illesztett Gauss-görbék paramétereit foglaltam össze. Az általam vizsgált spektrumok közül jól látszik, hogy az

antrakinon spektruma volt a legösszetettebb, hiszen amint a táblázatból is látszik, az illesztéséhez 8 Gauss-görbére volt szükség.

Egy másik módja egy spektrum elemzésének, a fő csúcshoz (azaz a legintenzívebb csúcshoz) tartozó λ_{\max} és ε_{\max} értékének megadása. Mivel a különböző oldószerek befolyásolják az ε_{\max} értékét, viszont nem befolyásolják a λ_{\max} értékét (IV.1.1 Oldószerek hatása a moláris spektrumra, alapvonal korrekciója), ezért az illesztett paramétereket csak a λ_{\max} értékével hasonlítottam össze. Több helyen is előfordult, hogy kettő görbe írta le a fő csúcsot pontosan, ilyenkor ezeknél a csúcsoknak a pozícióját átlagoltam. Ezeket az összehasonlításokat tartalmazza a 7. táblázat:

7. táblázat: A Gauss-illesztéssel kapott p paraméter, valamint a spektrumról leolvasott $1/\lambda_{\max}$ értékének összehasonlítása

Származék	$1/\lambda_{\max}(\text{nm}^{-1})$	Illesztett p paraméter(ek átlaga)
2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinon	0,003711	0,003757
2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon	0,003407	0,003439
2,5-dikloro-1,4-benzokinon	0,003656	0,003678
2,6-dikloro-1,4-benzokinon	0,003650	0,003681
2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon	0,003460	0,003479
metil-1,4-benzokinon	0,004000	0,004014
antrakinon	0,003968	0,004026
N-nátrium-antrakinon-2-szulfonát	0,003906	0,003906

A számolásaimból az is látszik, hogy egy-egy származék abszorpciós spektrumát az általam alkalmazott, Gauss-görbékre való felbontás után mindössze maximum $8 \cdot 3 = 24$ paraméterrel le lehet írni a teljes, 200-1100 nm-ig terjedő hullámhossztartományban. Ez jóval kevesebb paraméter, mintha minden egyes hullámhosszat és a hozzá tartozó abszorbanciaértéket adnánk meg: ez utóbbi módon 1 nm-es felbontásnál 1802 adatra (901 adatpárra) lenne szükségünk. Amennyiben fél nm-es felbontást használunk (mint ahogyan a méréseim egy részében is tettük), akkor ennek kétszerese az adatok száma. Így tehát az általam alkalmazott, Gauss-görbékkel való felbontás nagyban segíti azt, hogy egy spektrumot tetszőleges hullámhossz felbontással, és széles hullámhossztartományban pontosan megadjunk, mégpedig viszonylag kevés paraméter segítségével.

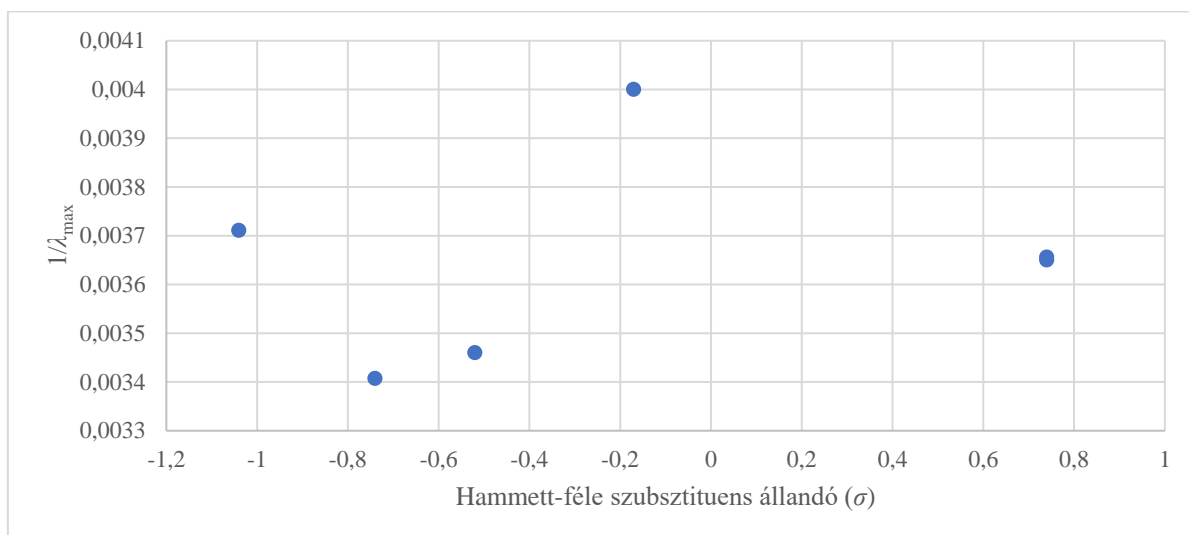
IV.1.3. Hammett-féle szubsztituens állandók és a spektrum összefüggése

Megvizsgáltam, hogy van-e összefüggés egy szubsztituens moláris spektrumának $1/\lambda_{\max}$ értékei és a vegyülethez tartozó Hammett-állandó¹⁸ között. Ezeket az értékeket a 8. táblázat szemlélteti. Ezt az összefüggést a dolgozatomban szereplő 1,4-benzokinonra vizsgáltam, antrakinonból ugyanis kevés származék adatai álltak csak rendelkezésre.

8. táblázat: σ és $1/\lambda_{\max}$ értékek

Származék	Hammett-féle szubsztituens állandó (σ)	$1/\lambda_{\max}$
2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinon	-1,04	0,003711
2,5-dihidroxi-benzokinon	-0,74	0,003407
2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon	-0,52	0,003460
metil-1,4-benzokinon	-0,17	0,004000
2,5-dikloro-1,4-benzokinon	0,74	0,003656
2,6-dikloro-1,4-benzokinon	0,74	0,003650

Az irodalomból ismert Hammett-állandókat,¹⁸ illetve a moláris spektrumok $1/\lambda_{\max}$ értékeiket ábrázoltam úgy, hogy a vízszintes tengelyen a Hammett-állandó, a függőleges tengelyen pedig az $1/\lambda_{\max}$ értékek szerepelnek. Ezt szemlélteti a 19. ábra:



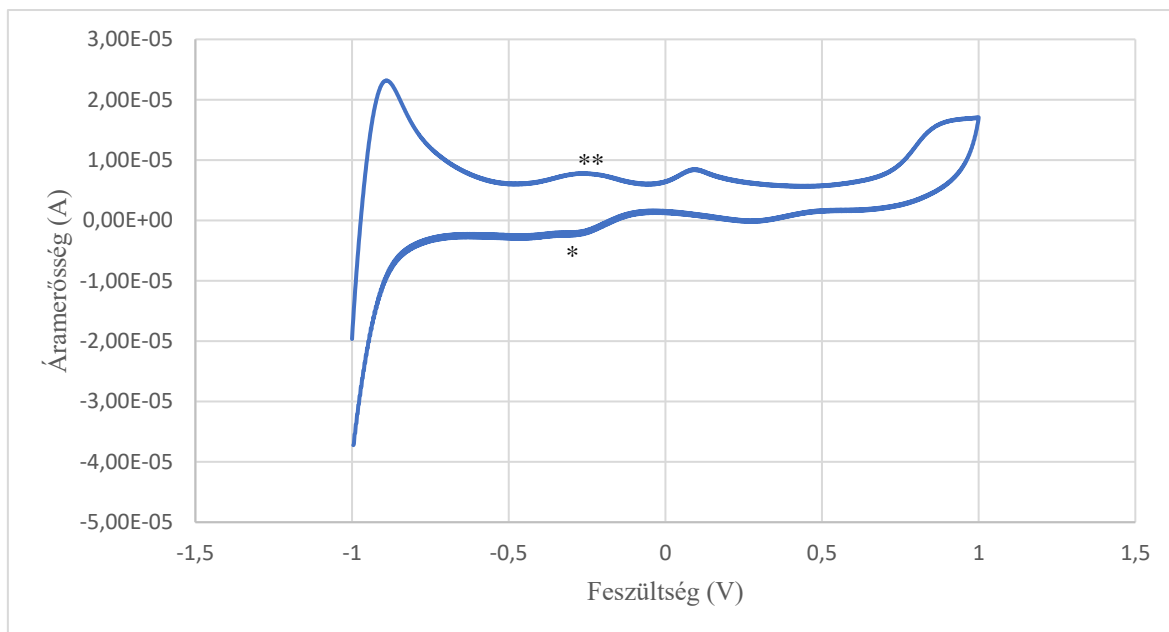
19. ábra: Hammett-állandó és $1/\lambda_{\max}$ érték kapcsolatának a vizsgálata

Amint az a 19. ábráról is jól látszik a $1/\lambda_{\max}$ érték és a σ között nem áll fent korreláció, hiszen a pontok szórása meglehetősen nagy, valamint a pontokra nem illeszthető semmiféle kapcsolatra utaló függvény. Ez alapján elmondhatjuk, hogy a szubsztituenseknek a moláris spektrumra gyakorolt hatását elsősorban nem azoknak az elektronszívó vagy elektronküldő sajátsága határozza meg. Ez nem meglepő, mert a spektrumok kialakulásában sokkal inkább a kromofor csoportok szerepét várjuk. Azaz, ha egy kinonszármazékot a látható hullámhossztartományban szeretnénk színessé tenni, akkor egy megfelelő kromofor csoport szubsztituensként való rákapcsolásával lehet ezt elérni. Ez olyan szempontból előnyös is a számunkra, hogy egy a redoxi- és kinetikai sajátságokat (melyek a Hammett-állandótól függenek) a spektrális sajátságoktól függetlenül lehet majd „hangolni”.

IV.2. Ciklikus voltammetriás mérések

A ciklikus voltammetriás mérések célja az volt, hogy meghatározzam a vegyületek redoxipotenciálja (E) és a Hammett-féle szubsztituens állandó (σ) közötti kapcsolatot. Több származéknál is találtam a szakirodalomban adatokat, ezeket a 9. táblázatban foglalom össze. Elsőre furcsa lehet, hogy miért van két redoxipotenciál érték a metil-1,4-benzokinon esetében. Erre a válasz az, hogy amint a **II.4. A kinonok elektrokémiája** fejezetben is kifejtettem, a benzokinon redoxirendszerek összetettek, többféle redukciós folyamat is lejátszódik, és a pH is befolyásolja az értékeket, mivel a hidrokinon gyenge sav.

A 9. táblázatban is látszik, hogy a 2,5-dihidroxi-benzokinonhoz tartozó redoxipotenciál érték saját adat: ennek a mérését elvégezték a Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszéken, majd a mérés eredményét tartalmazó fájlt én értékeltem ki.



21. ábra: A 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon CV görbéje.

Az anódos csúcs jelölése *, a katódos csúcs jelölése **^c

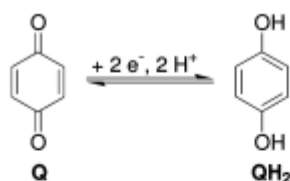
A 21. ábrán bemutatott voltammogram egy érdekes és főképpen nem várt CV görbe, ugyanis mivel a víz egy protikus oldószer, ezért azt feltételeztük, hogy az ábrán két csúcs lesz: az egyik csúcs megadja az anódos a másik pedig a katódos csúcsáramot. Sajnos nem ez történt, és ezen a spektrumon egyből feltűnik, hogy -1,0 V feszültség értéknél látható egy csúcs, ami nem megszokott. Ennek az oka valószínűleg az lehet, hogy vagy az elektród mérete nagyobb volt a kelleténél, vagy a referencia Ag/AgCl elektród nem működött megfelelően. További érdekesség ezzel a voltammogrammal, hogy külön csúcson látszódik az első, illetve a második elektron leadása, illetve felvétele. Ennek oka az lehetett, hogy nem pufferelt közeget alkalmaztunk, vagyis a pH változott a mérés során. Ebből kifolyólag a kinonmolekula az első elektron leadása után nem tudott protont felvenni, így lett egy negatív töltése a molekulán belül. További elektron hozzáadása a molekulához emiatt további energiával járt. Érdekes még említést tenni arról is, hogy a második elektronátmenetes reakciónál a katódos csúcsáram nagyobb, mint az anódos. Ennek következtében erre az utóbbi reakcióra ez alapján a mérés alapján nem számolható redoxipotenciál, csak az első

^c A mérést végezte: Muhammad Zahid Nazir, az adatok grafikus kiértékelését és a számolásokat viszont én végeztem. A vizes oldat 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon-koncentrációja $9 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, NaCl-koncentrációja pedig 1,0 mol/dm³ volt.

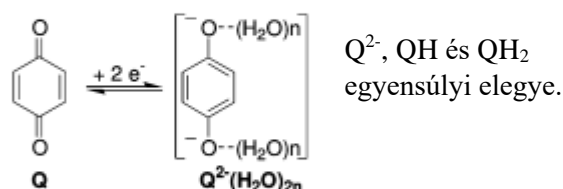
elektronátmenetre. Ennek az oka feltehetően az volt, hogy a mérés közben megváltozott pH miatt más volt az oldat összetétele, amikor a redukciós görbét mértük.

Az ilyen eseményeket puffereált közeggel, illetve kisebb elektród használatával lehet kiküszöbölni. Megállapításaimat a 22. ábra és a hozzá tartozó forrás alapján tettem.

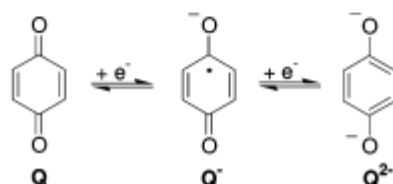
(a) puffereált vizes oldat, vagy puffereletlen, ahol $[H^+] > [Q]$



(b) nem puffereált vizes oldat, ahol $[H^+] < [Q]$



(c) aprotikus oldószer



22. ábra: 1,4-benzokín redoxireakciói különböző közegekben²⁶

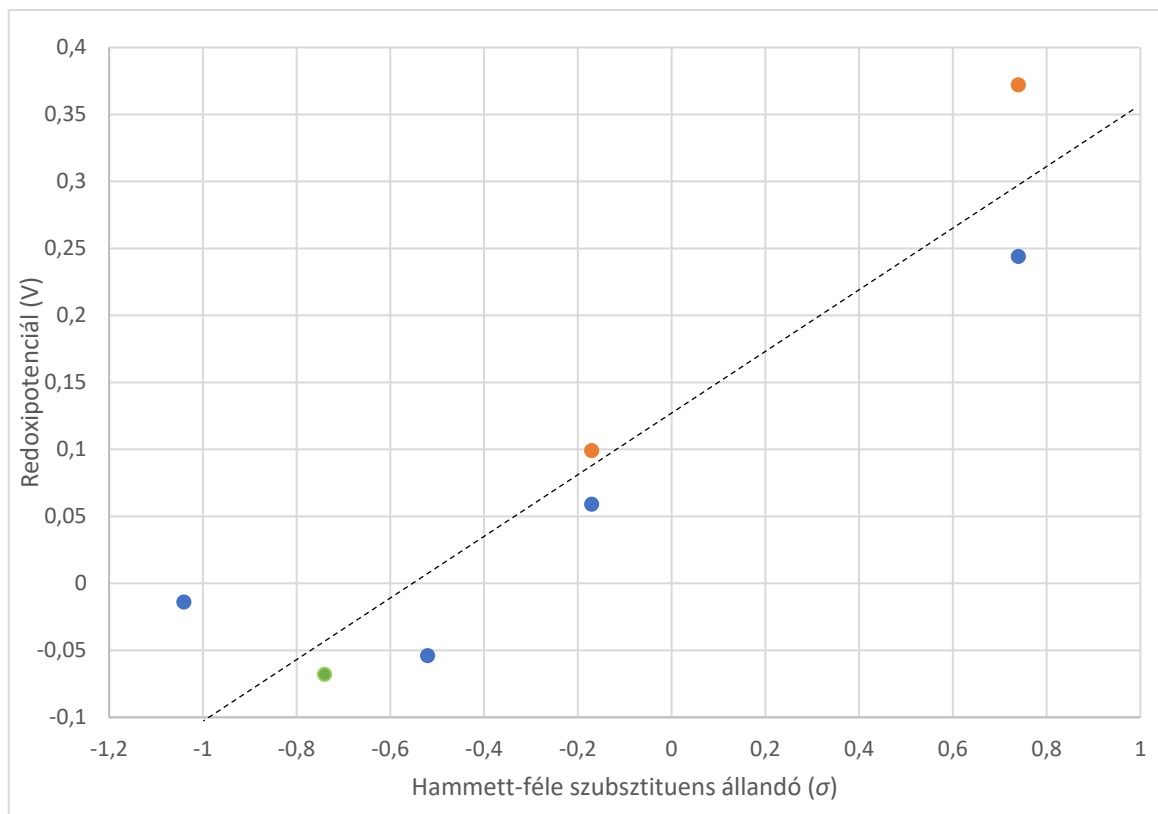
Az első elektronátmenetre a számolást az alábbiak szerint végeztem: az ábráról leolvasható az E_{pa} (anódos csúcspotenciál, 21. ábrán * jelöléssel): -0,292 V, valamint az E_{pc} (katódos csúcspotenciál, 21. ábrán ** jelöléssel): -0,262 V. Ezekből az $E_{1/2}$ féllépcsőpotenciált az (5) egyenlet segítségével számoltam ki, és ennek az értéke -0,277 V lett. A féllépcsőpotenciálhoz hozzáadtam a referencia elektród normál hidrogénelektrodra vonatkoztatott potenciálját, ami az Ag/AgCl referencia elektródra 25,0 °C-on 0,209 V, így megkaptam a 9. táblázatban szereplő -0,068 V értéket.

9. táblázat: Redoxipotenciál és σ érték a vizsgált 1,4-benzokinonszármazékokra

Származék	Hammett-féle szubsztituens állandó (σ) ¹⁸	Redoxipotenciál (V) <small>forrás:⁹, forrás:¹⁸, saját adat^d</small>
2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinon	-1,04	-0,014
2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon	-0,74	-0,068
2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon	-0,52	-0,054
2-metil-1,4-benzokinon	-0,17	0,059, 0,099
2,5-dikloro-1,4-benzokinon	0,74	0,372
2,6-dikloro-1,4-benzokinon	0,74	0,244

Miután rendelkezésre álltak az adatok, egy diagrammon ábrázoltam azokat: a vízszintes tengelyen a σ értékek, míg a függőleges tengelyen a redoxipotenciál értékek találhatók. Ezt mutatja a 20. ábra. Jól kivehető az ábrán, hogy minél nagyobb a Hammett-féle szubsztituens állandó értéke, annál nagyobb a redoxipotenciál, vagyis a két érték között lineáris kapcsolat írható fel. Az ábrából az is látható, hogy az általam a 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinonszármazékra meghatározott redoxipotenciál érték – annak ellenére, hogy ez csak az első elektronátmenethez rendelhető – jól beleillik a többi származék irodalmi adatai által meghatározott trendbe.

^d A 2,5-dihidroxi-benzokinonhoz tartozó redoxipotenciál értékét Muhammad Zahid Nazir méréséből számoltam ki a **III.2.2. Ciklikus voltammetriás mérések** leírt módon, viszont csak az egyelektronos átmenetre tudtam ezt meghatározni. A számolás részleteit a későbbiekben részletesen ismertetem.



20. ábra: A Hammett-féle szubsztituens állandó (σ) és a redoxipotenciál kapcsolata

V. Összefoglalás

Az emberiség számára nagyon fontos a megnövekvő energiaigény biztosítása, ami a jövőben elsősorban megújuló energiaforrásokból lesz majd biztosítható. A megújuló energiaforrások (napenergia, vízenergia, szélenergia, geotermikus energia és biomassza) közül a napenergia lehetséges hasznosításának a vizsgálatához kapcsolódik a szakdolgozati kutatásom.

A napfény kémiai energiává történő átalakítására számos módszer ismeretes (napelemek, fotocellák, újratölthető akkumulátorok, bioelektrokémiai cellák, átfolyásos galvánelemek (*flow battery*)), melyekben a kinonokat jól használhatjuk fotokémiai reakcióik, valamint a szubsztituensekkel való jó hangolhatóságuk miatt. Kutatásunk célja, hogy a megfelelő kinon alkalmazásával, megfelelő megvilágítással egy átfolyásos galvánelem hatékonyságát növeljük, illetve azt akár teljes egészében fényel tölthetővé tesszük.

Szakdolgozatom során számos, kereskedelmi forgalomban kapható 1,4-benzokinon- és antrakinonszármazék (1,4-benzokinon, 2-metil-1,4-benzokinon, 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinon, 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon, 2,6-dikloro-1,4-benzokinon, 2,5-dikloro-1,4-benzokinon, 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon, N-nátrium-antrakinon-2-szulfonát, antrakinon) esetében megvizsgáltuk, hogy a vegyületek vizes oldatának a spektrális tulajdonságait, valamint a redoxisajátságokat hogyan befolyásolják a szubsztituensek.

A különböző oldószerek hatását vízben és propanolban, valamint ezek elegyében vizsgáltam. Azt kaptam, hogy nem befolyásolták lényegesen a moláris spektrumban a csúcs pozícióját, csak a moláris abszorbancia értékeket.

A spektrumokat minden esetben Gauss-görbék összegével illesztettem, és maximum 8 Gauss-görbe összege valamennyi származék spektrumát pontosan leírta. Így egy-egy származék abszorpciós spektrumát mindössze maximum $8 \cdot 3 = 24$ paraméterrel lehet írni a teljes, 200-1100 nm-ig terjedő hullámhossztartományban. Ez jóval kevesebb paraméter, mintha minden egyes hullámhosszat és a hozzá tartozó abszorbanciaértéket adnánk meg: ez utóbbi módon 1 nm-es felbontásnál 1802 adatra (901 adatpárra) lenne szükségünk. Tehát az általam alkalmazott, Gauss-görbékkel való felbontás nagyban segíti azt, hogy egy spektrumot tetszőleges hullámhossz felbontással, valamint széles hullámhossztartományban megadjunk, viszonylag kis számú paraméter segítségével.

Azt találtuk, hogy a spektrumokban lévő abszorpciós csúcsok $1/\lambda_{\max}$ értéke és a Hammett-féle szubsztituens állandó (σ) között nincs korreláció. Ez alapján megállapítottuk, hogy a szubsztituenseknek a moláris spektrumra gyakorolt hatását elsősorban az elektronszívó vagy elektronküldő sajátságuk határozza meg. Ugyanebből az okból különféle kromofor csoportok alkalmazásával a kinonok spektrális sajátságait a redoxi- és kinetikai sajátságoktól függetlenül lehet változtatni.

A redoxisajátságok vizsgálatánál számos irodalmi adatot használtam fel, illetve egy származéknál (2,5-dihirdoxi-1,4-benzokinon), melyre irodalmi adatot nem találtam, meghatároztam a redoxipotenciált, melynek az értéke -0,068 V lett. Megállapítottam azt is, hogy a moltammogramon külön csúcson látszódik az első, illetve a második elektron leadása, illetve felvétele. Ennek oka, hogy nem pufferezt közeget alkalmaztunk, vagyis a pH változott a mérés során, így a kinon az első elektron leadása után nem tudott protont felvenni, így lett egy negatív töltése a molekulán belül. További elektron hozzáadása a molekulához emiatt további energiával járt.

A redoxipotenciálok Hammett-féle szubsztituens állandótól való függését vizsgálva azt találtam, hogy minél nagyobb a Hammett-féle szubsztituens állandó értéke, annál nagyobb a redoxipotenciál, a két érték között lineáris kapcsolat írható fel. Az általam a 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinonra meghatározott redoxipotenciál érték jól beleillik a többi származék irodalmi adatai által meghatározott trendbe.

VI. Köszönetnyilvánítás

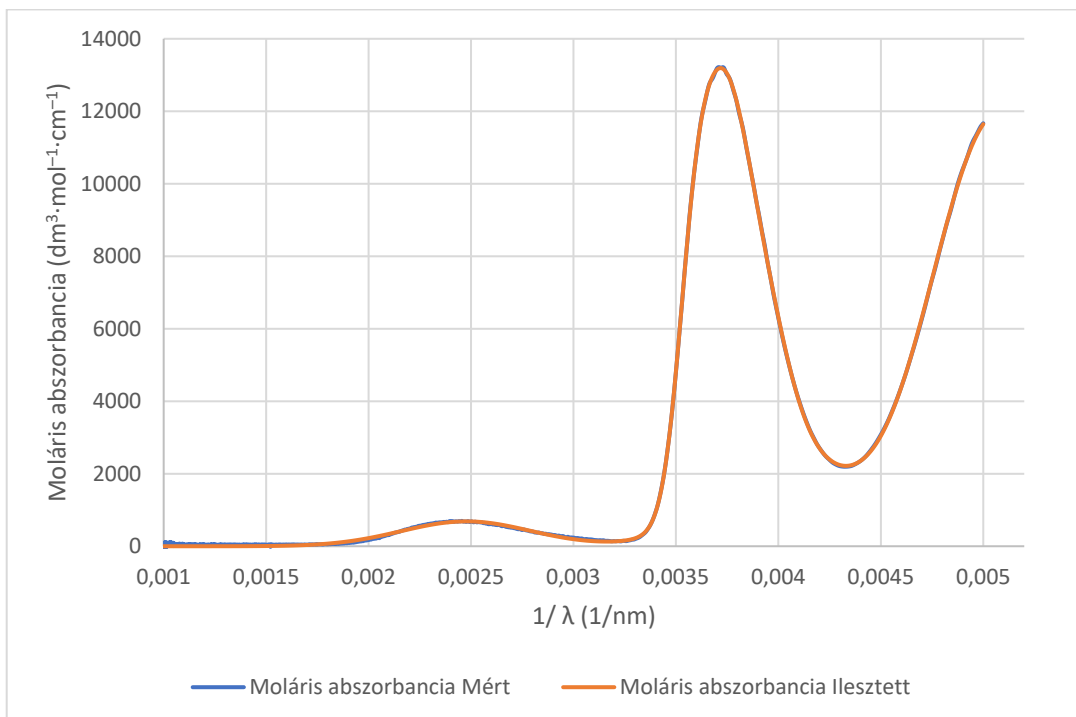
Szeretném megköszönni a témavezetőmnek Dr. Ósz Katalinnak, hogy a dolgozatom elkészüléséhez folyamatos segítséget nyújtott, valamint rengeteg tanáccsal látott el.

Köszönöm Dr. Kiss Andrásnak és Dr. Szász Erzsébetnek, hogy a ciklikus voltammetriás mérésekkel kapcsolatban segítettek.

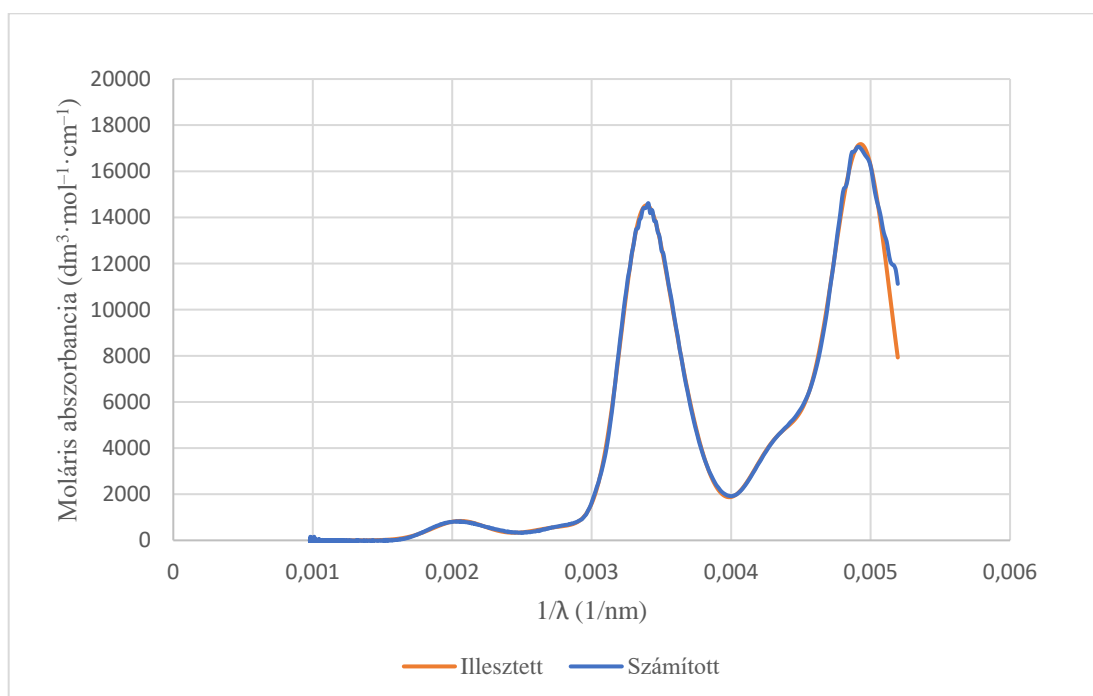
Valamint szeretném megköszönni hallgató társaimnak, akik mérési eredményükkel hozzájárultak a dolgozatom létrejöttéhez, név szerint: Lukács Panna, Baracska Franciska, Imre Erik, Táncsics Zsolt, illetve Muhammad Zahid Nazir.

Végül szeretném megköszönni a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéknek, hogy a méréseimhez biztosította az eszközöket, anyagokat és a szükséges felszereléseket.

VII. Függelék



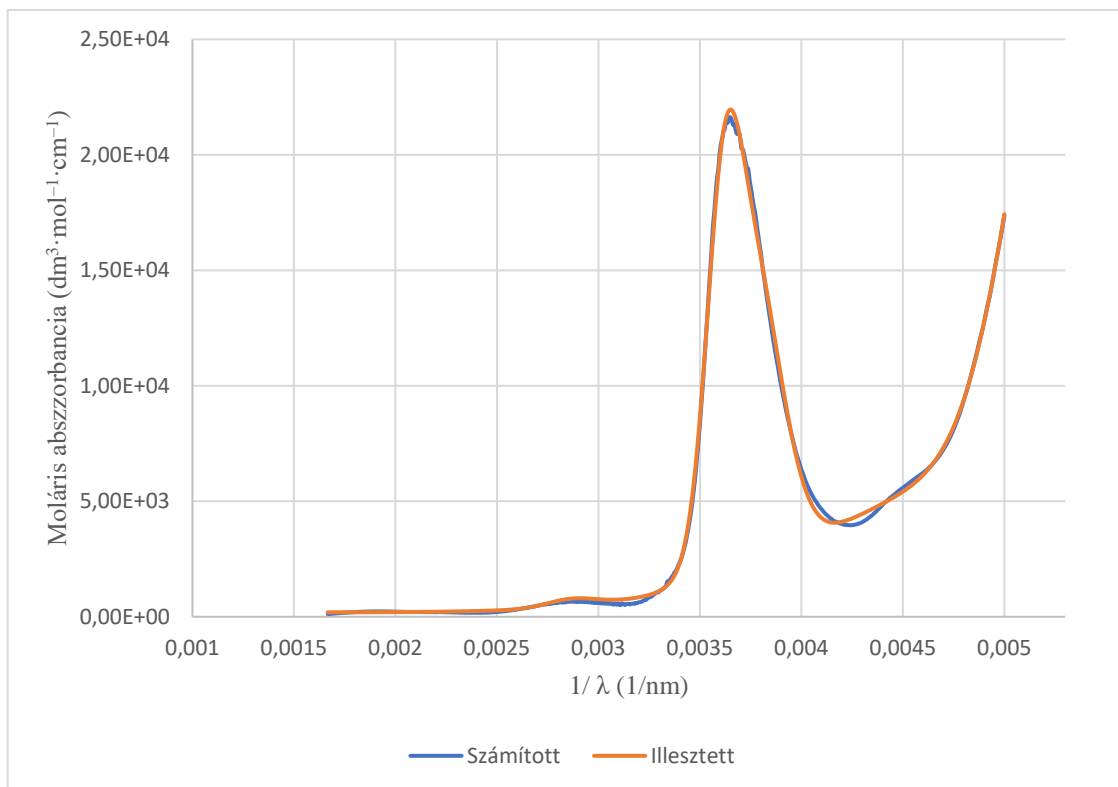
F1: 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinin moláris spektruma^e



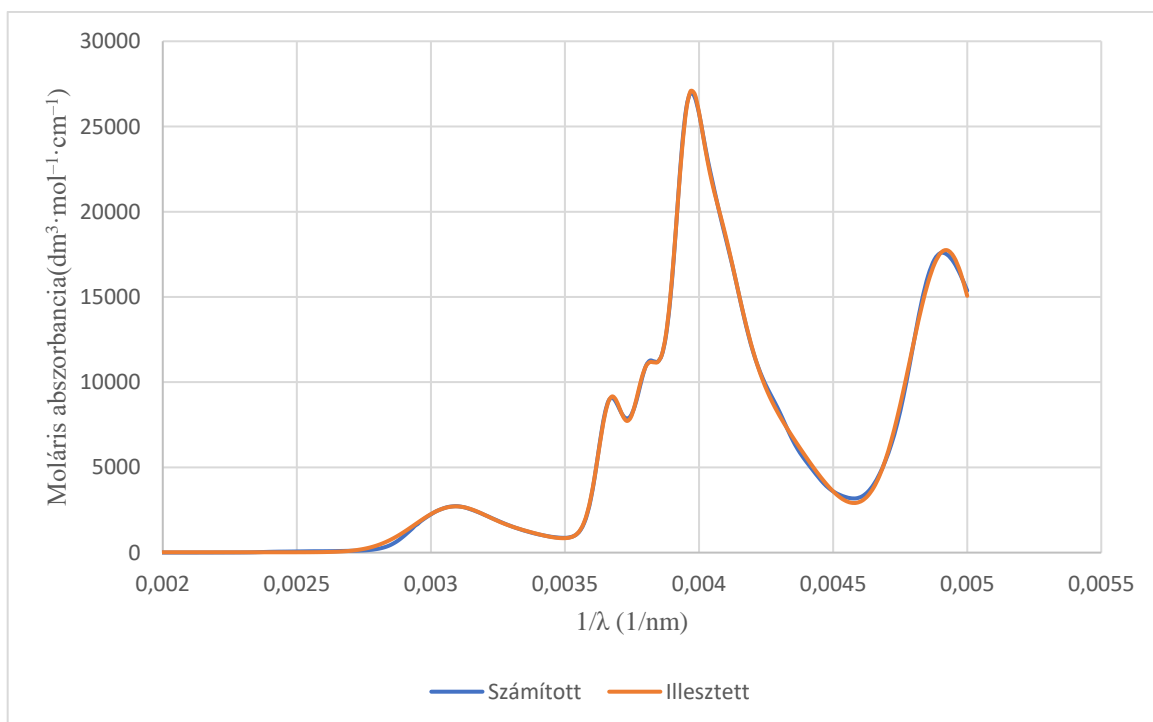
F2: 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinin moláris spektruma^f

^e Mérést végezte: Imre Erik, saját ábra

^f Mérést végezte: Baracska Franciska saját ábra



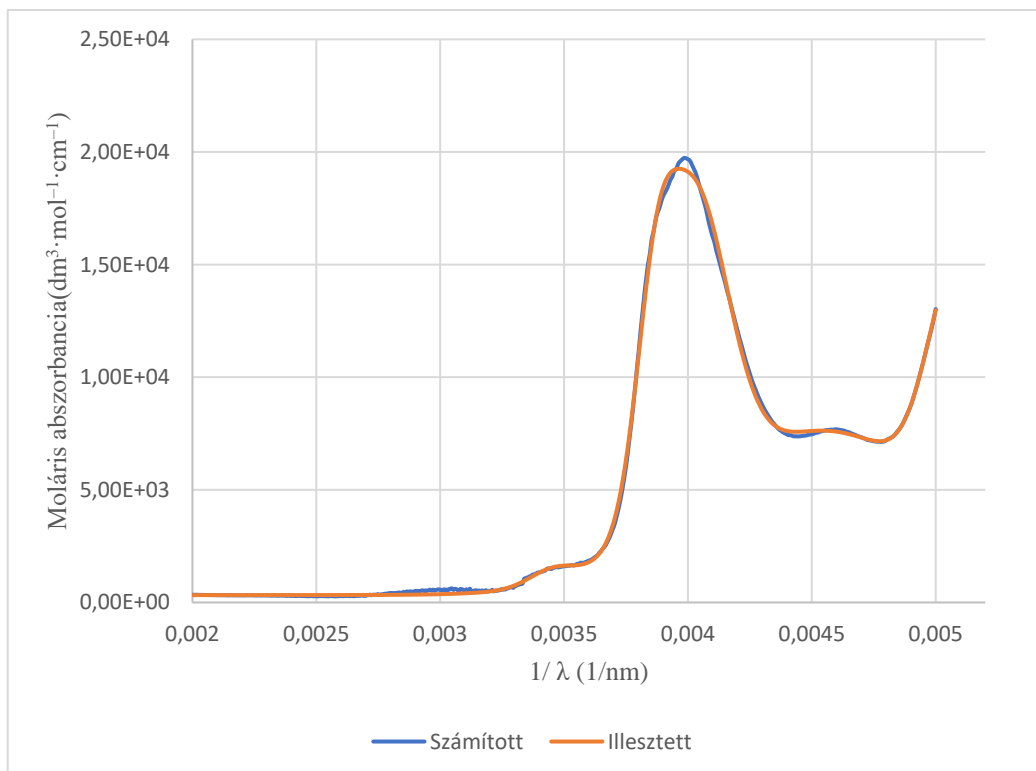
F3: 2,6-dikloro-1,4-benzokin moláris spektruma^g



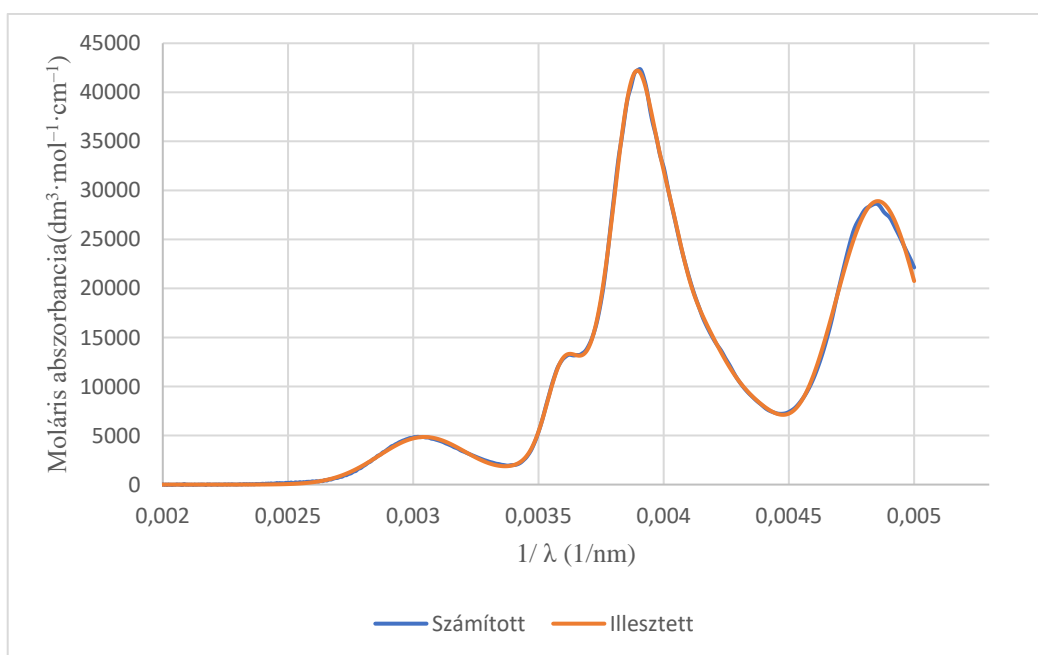
F4: Antrakinon moláris spektruma (oldószere: acetonitril) ^h

^g Saját mérés és ábra

^h Mérést végezte: Tánicsics Zsolt, saját ábra



F5: Metil-1,4-benzokinon moláris spektrumaⁱ



F6: N-nátrium-antrakinon-2-szulfonát moláris spektruma^j

ⁱ Saját mérés és ábra

^j Saját ábra és mérés

VIII. Felhasznált irodalmak

- ¹ R.H. Thomson, **Distribution of naturally occurring quinones**, Pharmaceutisch Weekblad, 13, 70-73 (1991) <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1870945/>
- ² 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>
- ³ G. Lenaz, R. Fato, G. Formigini, 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>
- ⁴ H. Koblitz, **Anthraquinones**, Phytochemicals in plant cell cultures, 113-139 (1988) <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-715005-5.50014-5>
- ⁵ G. Diaz-Munoc, I.L. Miranda, S.K. Satori, D.C. deRezende, M.A.N. Diaz, **Anthraquinones: An overview**, Studies in Natural Products Chemistry, 58, 313-338 (2018) <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64056-7.00011-8>
- ⁶ R.M. Harris, **A Primer on Colorful Additives**, Coloring Technology for Plastic, Plastic Design Library, 1-12 (1999) <https://doi.org/10.1016/B978-188420778-5.50002-4>
- ⁷ G.M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, H.G. Kruger, **Anthraquinone Dyes**, Metal-Free Synthetic Organic Dyes, 9-17 (2018) <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815647-6.00002-9>
- ⁸ J.M. Campos-Martin, G. Balnco-Brieva, J.L.G. Fierro, **Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process**, Angewandte Chemie, 45, 6962-6984 (2006) <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>
- ⁹ J. Éva, **1,4-benzokinon-származékok fotokémiai és redoxi sajátságai**, Egyetemi doktori PhD értekezés, Debreceni Egyetem (2014) <https://dea.lib.unideb.hu/dea/handle/2437/196547>
- ¹⁰ M. Shirai, T. Awatsuji, M. Takana **Photolysis of 1,4-benzoquinone in Aqueous solution. Possibility of a Polar Mechanism in the Primary Process**, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 48, 1329-1330 (1975) <https://doi.org/10.1246/bcsj.48.1329>
- ¹¹ S. Hasimoto, K. Kano, H. Okamoto, **The Photochemical reaction of 1,4-benzoquinone is Water**, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 45, 966 (1972) <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.966>

- ¹² A.P. Oliveira, R.B. Faria, **The Chlorate–Iodine Clock Reaction**, Journal of the American Chemical Society, 127, 18022 (2005) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0570537>
- ¹³ 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>
- ¹⁴ C.K. Jørgensen, **Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes**, Pergamon Press (1962) <https://doi.org/10.1002/bbpc.19630670420>
- ¹⁵ H.J. Kupka, **Calculation of the bandshape of vibronically-allowed d-d transitions**, Chemical Physics Letters, 47, 537-540 (1977) [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(77\)85035-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)85035-5)
- ¹⁶ K. Kurzak, I. Kuźniarska-Biernacka, **Spectrochemical Properties of Noncubical Transition Metal Complexes in Solutions. VIII. Angular Overlap Treatment of a Schiff Base Copper(II) Complex in Various Solvents**, Journal of Solution Chemistry, 27, 533-542 (1998) <https://doi.org/10.1023/A:1022630622272>
- ¹⁷ K. Ósz, **A new, model-free calculation method to determine the coordination modes and distribution of copper(II) among the metal binding sites of multihistidine peptides using circular dichroism spectroscopy**, Journal of Inorganic Biochemistry, 102, 2184-2195 (2008) <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2008.09.011>
- ¹⁸ 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>
- ¹⁹ 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>
- ²⁰ 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>
- ²¹ 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://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.1371607jes/meta>
- ²² D.H. McDaniel, H.C. Brown, **An Extended Table of Hammett Substituent Constants Based on the Ionization of Substituted Benzoic Acids**, The Journal of Organic Chemistry 420-428 (1957) https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo01097a026?casa_token=YfBt_41Yb_0AAAAA:nKIEDgzu7T9ZpBGBARF-V6rcDc850NXzxsUSAD8RFRmYpymxin7L6M_aq94_waR5Z9hv4FIZu_BbBB7q
- ²³ C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, **A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters**, Chemical Reviews, 91, 165-195 (1991) <https://doi.org/10.1021/cr00002a004>
- ²⁴ A forgalmazó (Sigma-Aldrich Kft) hivatalos weboldaláról származó képek <https://www.sigmaaldrich.com/HU/en>
- ²⁵ <http://scidavis.sourceforge.net/>
- ²⁶ M. Quan, D. Sanchez, M.F. Wasylkiw, D.K. Smith, **Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution: Reassessing the Roles of Proton Transfer and Hydrogen Bonding in the Aqueous Electrochemistry of Quinones**, Journal of the American Chemical Society, 129, 12847-12856 (2007) <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja0743083>

DU MELLÉKLET 6.5.

NYILATKOZAT
az írásmű eredetiségéről

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

Alulírott

.....**ILLÉS GERGELY**.....(név)

.....**GJJLEQ**.....(NEPTUN kód), büntetőjogi felelősségem tudatában

kijelentem, hogy**Szubsztituált 1,4-benzodioxin- és -centrokinon-
származékok spektrális és redoxi egyenletei**.....

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, 20.**21** év**12**..... hó**06**..... nap

..........
hallgató aláírása