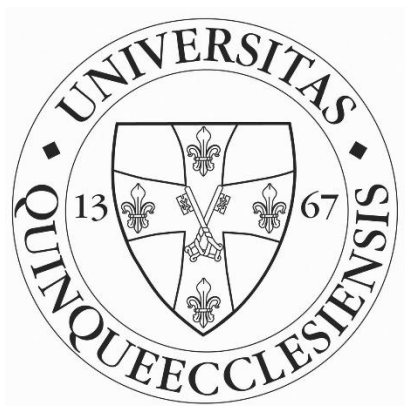


Pécsi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szakdolgozat

A 2,3-dimetoxi-5-metil-*para*-benzokinon fotokémiai vizsgálata



Témavezető: Dr. Ósz Katalin

Készítette: Imre Erik

Pécs 2022

Tartalomjegyzék

| | |
|--|----|
| 1. Bevezetés | 3 |
| 2. Irodalmi áttekintés | 5 |
| 2.1. A kinonok általános jellemzése és fotokémiai sajátosságai | 5 |
| 2.2. A koenzim Q10 jelentősége | 5 |
| 2.3. A spektrofotométer a fotoreaktor szerepében | 7 |
| 2.4. Aktinometria | 8 |
| 3. Kísérleti körülmények | 9 |
| 3.1. Felhasznált vegyszerek | 9 |
| 3.2. Alkalmazott mérési módszerek | 9 |
| 3.2.1. Spektrofotometria | 9 |
| 3.2.2. Nagy intenzitású UV lámpa | 11 |
| 3.2.3. HPLC mérési körülmények | 11 |
| 4. Eredmények és kiértékelésük | 12 |
| 4.1. A kinonoldat spektrumának értelmezése és stabilitása | 12 |
| 4.2. Kinetikai és fotokémiai mérések | 13 |
| 4.2. Mátrix ranganalízis | 23 |
| 5. Összegzés | 25 |
| 6. Köszönetnyilvánítás | 26 |
| 7. Irodalomjegyzék | 27 |

1. Bevezetés

Az emberiség történelmében az energiatermelés, energiaktározás és energiafelhasználás kérdése mindig is meghatározó volt, hogy ezen műveleteket a legmagasabb hatásfokon végezzük. Az egyre modernebb technológiának köszönhetően az energia termelése és annak felhasználása, átalakítása nagy hatásfokkal megvalósítható, azonban hatékony és gazdaságos tárolása, majd újbóli felhasználása nem közelíti meg az elvárt szintet. A manapság használatos akkumulátorok több hátránnyal is rendelkeznek, ismeretes, hogy az akkumulátor veszteséggel dolgozik, azaz nagyobb töltést vesz fel, mint amekkorát kisütéskor lead. Bár sok féle típusa létezik (nikkel-kadmium, lítiumion, lítium-polimer, ólomakkumulátor), legnagyobb gúzsba kötője az élettartam-ciklusszám-hatásfok trió a környezet szennyezésének függvényében. A ma használatos akkumulátorok elsősorban a rövid és sokszori töltésre vannak specializálva, hisz elektronikus eszközeink (laptopok, telefonok, tabletek, autók) ezeket igénylik.

Az energiatermelésre ellenben rengeteg lehetőség kínálkozik: fosszilis energiahordozók a szén és kőolaj, előnyük a nagy energiamennyiség, hatásfokuk és raktározásuk, hátrányuk ahogy az elmúlt fél évszázadban tapasztaltuk környezetszennyező hatásuk, illetve, hogy mennyiségük véges. Fontos megemlíteni az atomenergiát, amivel nagy mennyiségű energiát vagyunk képesek előállítani, jól szabályozható, ellenben a belőle származó atomhulladék felhasználása nem igazán lehetséges, tárolása pedig igencsak kényes és veszélyes.

Alternatív lehetőségként szolgálnak a megújuló energiaforrások: nap, víz és szélenergia. Mindegyiknek a lényege, hogy valamilyen fizikai átalakítás során elektromos áramot állítunk elő, amit szabadon tudunk felhasználni, hátránya viszont a tárolás a fentebb említett okok miatt. Az általunk termelt energia mennyisége szabályozható, igazodva a pillanatnyi igényhez, ellenben a megújuló lehetőségekkel. Itt jelenthetne egy átfogó megoldást a különböző kinonok használata. A természet előszeretettel alkalmazza energiaátadási vagy tárolási folyamatokban, legyen az akár légzés vagy fotoszintézis útján, amiből láthatjuk, hogy a kinonokat nem csak, hogy széles körben használhatjuk a fent említett problémák megoldására, hanem ezek kivitelezésére több megoldás is létezhet, nem csak a szakdolgozatomban tárgyalt fotokémiai út.^[1] Az 1,4-benzokinonoknak kedvez a vizes közeg, ahol polikromatikus fényel besugározva hidrokinon, hidroxikinon és oxigén keletkezik. Új kutatási területként jelent meg a kinon/hidrokinon átalakuláson alapuló

átfolyásos galváncella (flow battery), ahol az energiatermelés a fotokémiai reakcióból ered.^[2] Kényelmes vizsgálni a kinonokat diódasoros spektrofotométerben, ugyanis ilyenkor egyszerre inicializálhatjuk a reakciót és követhetjük nyomon azt, detektálhatjuk a változást.^[3,4]

Szakdolgozatomban a 2,3-dimetoxi-5-metil-*p*-benzokinont vizsgáltam, elsősorban analitikai megközelítéssel. Először megfelelő oldószert kerestem hozzá, hisz a kinon vízhez kapcsolódó szubsztituensek erősen befolyásolják az oldhatóságot, esetemben mégis a desztillált víz megfelelőnek bizonyult. Ezután meghatároztam azokat a hullámhosszokat, ahol a változást a legjobban lehetséges követni, majd ezen hullámhosszok tudatában kinetikai mérést végeztem. Ezen adatokból nem csak kinetikai görbét tudtam ábrázolni, hanem mátrix ranganalízist is végeztem. Következő lépésként különböző idejű UV megvilágítással rendelkező oldatokat HPLC oszlopon átfolyattam és UV/Vis detektorral vizsgáltam őket.

2. Irodalmi áttekintés

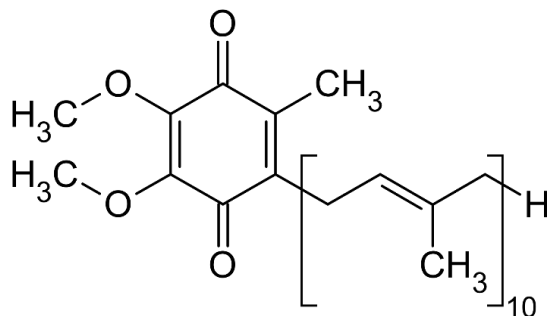
2.1. A kinonok általános jellemzése és fotokémiai sajátásaik

A kinonok dion szerkezetű szerves vegyületek, ahol a konjugált kromofór csoportok (C=C, C=O) konjugált kettőskötésrendszert hoznak létre. Kémiájuk sok hasonlóságot mutat az α,β -telítetlen ketonok kémiájával, például oximmá alakíthatóak. Az iparban az előállításuk fenol származékokból vagy dimetoxibenzolból történik.^[5]

A kinonok rendelkeznek σ , π és n típusú molekulapályákkal, amik fény hatására gerjeszthetők, magasabb energiaállapotba vihetőek át. Ezek az átmenetek különböző hullámhossz tartományokban mérhetőek. A $\sigma\text{-}\pi^*$ átmenet a vákuum UV tartományban detektálható, a $\pi\text{-}\pi^*$ átmenet már magasabb hullámhossz tartományban, az UV-ban látható, míg az $n\text{-}\pi^*$ már a látható fény tartományában van.^[6] Oldódását erősen befolyásolja a vázhoz kapcsolódó szubsztituensek száma és minősége, maga az alapváz (1,4-benzokinon) alig oldódik vízben, így jellemzően hígabb oldatokat tudunk vizsgálni. Könnyen reagál fényvel, erős ásványi savakkal és lúggal, ezért tárolása sötétben javasolt, de ugyanezen tulajdonsága teszi lehetővé, hogy spektrofotometriásan vizsgáljuk.^[7] Redukálószerrek hatására hidrogént vesz fel és hidrokinonná alakul, de a reakció reverzibilis, tehát a hidrokinon oxidációval benzokinonná alakítható.

2.2. A koenzim Q10 jelentősége

A kinonok a természetben kiemelt fontosságú szerepet töltenek be állatokban és növényekben egyaránt. Szerepük van oxidatív foszforilezési és elektrontranszport folyamatokban, illetve részt vesznek a fotoszintézisben és a mitokondriális légzésben.^[8] Az egyik legismertebb kinon az ubikinon, azaz a Q10. Alapváza 2 részre osztható, ahol Q jelöli a kinon csoportot (ami teljes mértékig megegyezik az általam vizsgált anyaggal), a '10' pedig a molekulában található izoprenil (1-metil-vinil) alapegységeket jelöli.



1.ábra: Koenzim Q10 szerkezeti képlete

A Q10 egy olajban oldódó, mondhatni vitamin a legtöbb eukarióta sejtben, azon belül is a mitokondriumban található meg. Az elektrontranszport lánc tagjaként részt vesz az aerob légzésben. A Q10-koenzimnek három redox állapota van: a teljesen oxidált (ubikinon), a félig redukált szemikinon (ubiszemikinon) és a teljesen redukált forma (ubikinol). A molekula ezen sajátága – hogy képes szélsőséges lenni, tehát létezik stabil oxidált és redukált formája is – teszi lehetővé, hogy az elektrontranszport láncban ellássa feladatát, illetve antioxidánsként is képes funkcionálni.

A belső mitokondriális membránban a NADH-ból és szukcinátból származó elektronok az elektrontranszport láncon keresztül az oxigénnel együtt vízzé redukálódnak. Az elektronok szállítása az elektrontranszport láncon keresztül H^+ ionokat pumpál keresztül a membránon, protongrádiens alakul ki a membrán két oldalán; ezeket a protokokat az ATP-szintetáz használja fel az ATP termeléséhez.

A Q10 energiahordozóként egy folytonos oxidációs-redukációs ciklusban van, és mivel energiahordozó, funkciójából következik, hogy kiváló antioxidáns. A koenzim Q10 gátolja a lipid peroxidációt úgy, hogy megelőzi a lipid peroxil gyökök (LOO) termelődését. Ezen kívül a keozim-QH2 redukálja a kezdeti perferril gyököt és oxigén gyököt, és ezzel egyidejűleg ubiszemikinon és H_2O_2 keletkezik. A perferril gyökök semlegesítése megelőzi a lipid peroxidációt, ami nemcsak a lipideket, de a fehérjéket is megóvjá az oxidációtól. Koenzim Q10 hiány a szervezetben kétféleképpen léphet fel: ha a bioszintézise csökken, vagy a szervezet fokozott használata esetén. Fő forrása a bioszintézis, de külsőleg is bevihető szója-szőlőmag-olívaolajjal, különböző húsok (sertés és marha hússal, belsőségekkel). Hasznos a szív- és érrendszer egészséges működésének fenttartásában, szívelégtelenségben igazolható volt a koenzim-Q10 hiánya.^[9,10,11]

2.3. A spektrofotométer a fotoreaktor szerepében

A laborok alapfelszerelése ma már a spektrofotométer, ami egyszerűségének ellenére egy sokrétűen felhasználható laboratóriumi berendezés. Funkciói közé tartozik egyszerű mennyiségi meghatározás vagy kinetikai reakciók követése például. Fontos megemlíteni, mivel fény halad át a mintán, ezért egy fényérzékeny anyag (esetünkben a kinonok) erre a fényre reagálnak. Felvehetünk vele spektrumokat, de egy fényérzékeny anyag esetében akár indukálhatunk is egy fotokémiai reakciót. Előbbi a pásztázó spektrofotométer, ebben az esetben kis intenzitású monokromatikus fény halad át a küvettában található mintán, a fényforrás deutérium és halogén lámpa. Utóbbi esetben diódasoros spektrofotométerről beszélünk és ellentétben az előzővel, itt nagy intenzitású, de polikromatikus fény halad át a mintán és a detektor érzékenysége alacsony. Ha közvetlenül a fényintenzitást mérjük, láthatjuk, hogy kis hullámhosszokon a fotonok fluxusa magas, ezért tudunk indukálni fotokémiai reakciókat. Azonban, hogy a lehető legpontosabban használjuk a diódasoros spektrofotométerünket mint fotoreaktort, fontos meghatározni a mintákon áthaladó fotonok számát. Erre az egyik legalkalmasabb módszer az aktinometria, ahol fotoreaktív anyag polikromatikus fényvel való besugárzásakor egyértelmű és követhető változás következik be, amit képesek vagyunk detektálni. Fontos megemlíteni, hogy ez a fotoreaktor nem képes elsődleges fotokémiai reakciók követésére, ugyanis ezek élettartama nem összemérhető a fotométer időbeli felbontásával. Amennyiben nem kevertetjük a küvettában az oldatot, fennáll az oldat inhomogenitásának veszélye, azonban egyszerű kevertetéssel ez a probléma kiküszöbölhető. A reakció „gyorsítása” a klasszikus értelemben, hogy megnöveljük a lámpa intenzitását nem lehetséges, ugyanis ezek a lámpák, fényforrások rögzítettek, ennek orvoslására azonban több egyszerű megoldás létezik: Megváltoztatjuk az oldat koncentrációját, a küvettába öntött oldat térfogatát, illetve végső, de nem utolsó sorban használhatunk nagyobb vagy kisebb fényúthosszú küvettát is. A spektrofotométerek manapság már kaphatóak beépített keverő egységgel, illetve termosztáló funkcióval, így bővítve és pontosítva kísérleteinket. Ezen lehetőségek együttese teszi lehetővé, hogy a spektrofotométer legyen a reakció helyszíne, követésére alkalmas eszköz és kimutatására szolgáló berendezés egyszerre. ^[12]

2.4. Aktinometria

Ahhoz, hogy egy fotoreaktor „kalibrálva” legyen, tehát a fotoreakciót kvantitatívan le tudjuk írni, ismernünk kell a fotoreaktorba belépő fotonok mennyiségét időegység alatt a fotoreaktor meghatározott helyén. Megkülönböztetünk kémiai és fizikai aktinométereket. Kémiai aktinóméter esetében fény hatására ismert fluxusú átalakuló reaktáns, melyben az átalakulás mértéke egyszerűen és gyorsan mérhető. Olyan kémiai anyagot használunk, melynek ismert kvantumhasznosítási tényezője van valamennyi hullámhosszon, amiből következik, hogy fényre nagy érzékenységet kell mutatnia. A fizikai aktinóméterek fényenergiamérők, például a Michelson-Martin-féle aktinóméter: érzékelője egy feketére festett bimetál, amely meggörbülve kvarcszálat mozgat.

További feltételek, aminek egy kémiai aktinóméternek meg kell felelnie:

- Az összeállított rendszernek könnyen vizsgálhatónak és jól meghatározhatónak kell lennie, teljes mértékig reprodukálhatónak. Előnyös, ha az analitikai vizsgálat spektrofotometriásan végezhető.
- A reaktáns anyagok termikusan stabilnak legyenek, kizárva a sötétben végbemehető reakciókat.

Fotokémiaailag optimális anyag:

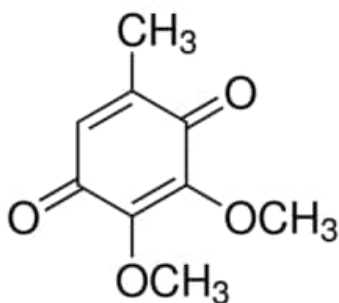
- Trisz-oxaláto-ferrát(III)
- Uranil-oxalát
- Reinecke-só
- Butirofenon^[13]

Az általam használt spektrofotométerrel előzetesen Lukács Panna végzett aktinometriás kalibrációs méréseket.^[14]

3. Kísérleti körülmények

3.1. Felhasznált vegyszerek

A méréseim során felhasznált analitikai tisztaságú 2,3-dimetoxi-5-metil-*para*-benzokinont a Sigma-Aldrich Kft.-től lett vásárolva. Két különböző koncentrációjú oldattal dolgoztam, $1,00 \times 10^{-4}$ és $1,00 \times 10^{-3}$ mol/dm³ töménységben. A koncentrációkat a bemért kinon anyagmennyiségének és az oldat térfogatának hányadosaként határoztam meg. Az oldószer desztillált víz volt és az oldat fényérzékenysége miatt sötétben tároltam. A kromatográfiai mérésnél használt acetonitrilt és trifluorecetsavat a Merck Kft.-től vásároltuk.



2.ábra:2,3-dimetoxi-5-metil-*para*-benzokinon szerkezeti képlete

3.2. Alkalmazott mérési módszerek

3.2.1. Spektrofotometria

A méréseket UV-látható spektroszkópiával követtem és vizsgáltam, szobahőmérsékleten 1,00 cm úthosszú kvarcküvetttében. Amennyiben kinetikai mérés volt, mágneses kevertetést használtam, termosztálást nem használtam. A használt spektrofotométer az Analytik Jena SPECORD S600-as diódasoros spektrofotométer volt, amit a WinASPECT szoftverrel vezéltem. A műszer rendelkezett mind halogén, mind deutérium lámpával. A vizsgált tartomány 180-1100 nm volt, de a kiértékelések nagy százalékában 250-550 nm között kapott adatokat használtam fel.

Amennyiben spektrofotométert használunk fotoreaktorként, ismerni kell a mintára jutó fény intenzitását és hullámhossz szerinti eloszlását. Az általam is használt diódasoros spektrofotométer az Analytik Jena SPECORD S600-as diódasoros spektrofotométeren két módon van lehetőség a kinetikai mérésekre: az egyik esetben a „shutter always open” funkció be van kapcsolva, ez esetben a mintán nem csak akkor halad át a lámpából érkező

fény, amikor spektrum felvétel történik, hanem a mérés egész időtartama alatt a spektrofotométer lámpái által van megvilágítva a minta. A másik lehetőség, hogy a „shutter always open” funkciót mellőzzük a méréseink során, ekkor csak akkor halad át fény a mintán, amikor a spektrumok felvétele történik (általában 51ms/spetrkum).^[14]

3.2.2. Nagy intenzitású UV lámpa

A kinomom gyors fotobomlásának iniciálásakor felhasználtam egy UVP UVGL-58-UV, 6 wattos, 254/365 nm-es hullámhosszon emittáló nagy intenzitású UV lámpát. A kutatócsoportban ennek a fényintenzitásának a meghatározására is történtek kísérletek, de a mérések azt mutatták, hogy a fényintenzitás nem állandó, viszont nagyságrendileg hasonló, mint a spektrofotométer fénye, csak itt sokkal szűkebb hullámhossz tartományra összpontosul.^[14]

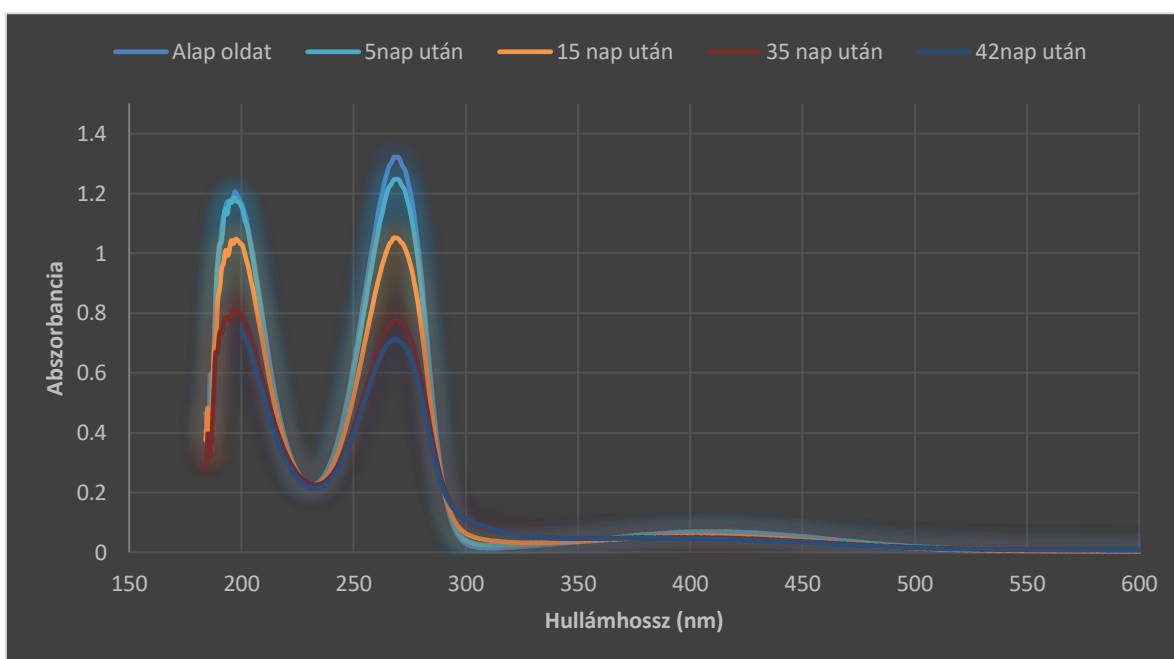
3.2.3. HPLC mérési körülmények

HPLC méréskor egy Waters Acquity IClass UPLC készüléket használtam. A mérésre szolgáló oszlop egy Agilent Eclipse Plus C18 volt (3,5 μm , 4,6 \times 100 mm) méretekkel. A használt eluens 82% H₂O (ami 0,1% trifluoecetsavat tartalmazott) és 18% acetonitrilt. A detektálást 200, 260, 280 nm-en végeztem. Oszloptermosztálást alkalmaztam, 25 °C-on termosztáltam, az injektált térfogat 10 μl volt.^[15]

4. Eredmények és kiértékelésük

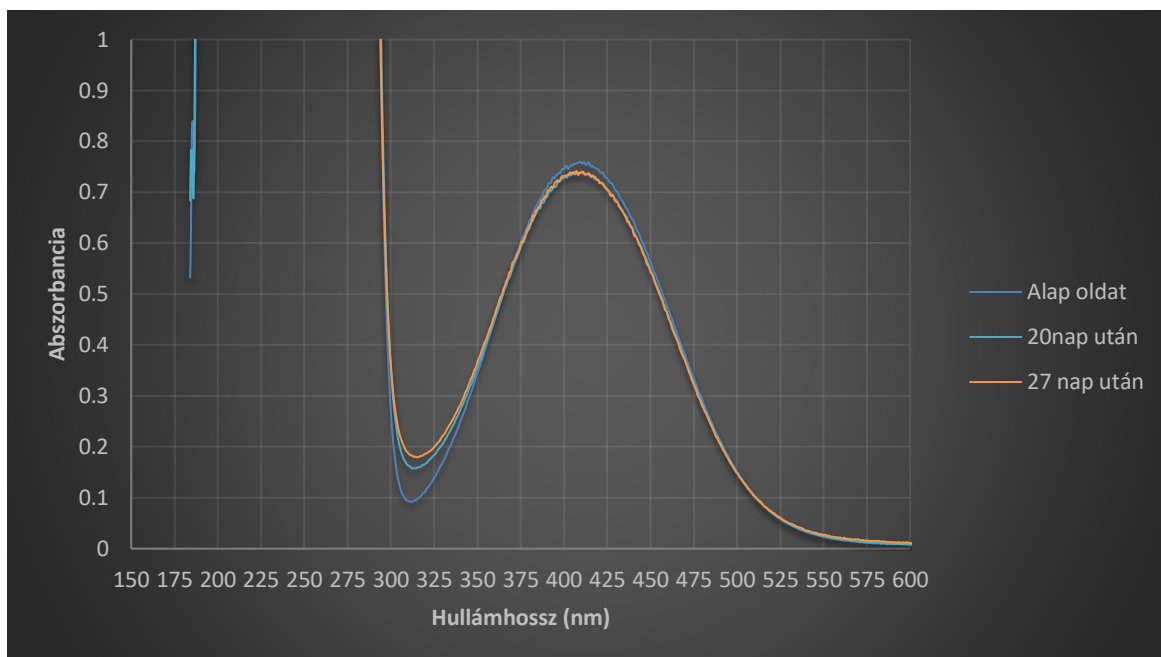
4.1. A kinonoldat spektrumának értelmezése és stabilitása

A 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzokinon vízben kis koncentrációkban ($1,00 \times 10^{-4}$, illetve $1,00 \times 10^{-3}$ mol/dm³) könnyen oldódik szobahőmérsékleten, nincs szükség külső segítségre, mint például mágneses keverőre vagy ultrahangos kevertetőre. Ismeretes az 1,4-benzokinonok fényérzékenysége, ezért tárolásuk sötétben javasolt, bomlásuk azonban az idő előrehaladtával pár nap után is kimutatható. A frissen elkészített $1,00 \times 10^{-4}$ mol/dm³ oldat spektrumában jól megfigyelhető kettő intenzív csúcs, 190 nm-en, illetve 269,5 nm-en.



3.ábra: 10^{-4} mol/dm³ koncentrációjú kinon oldat spektrumának változása az idő előrehaladtával

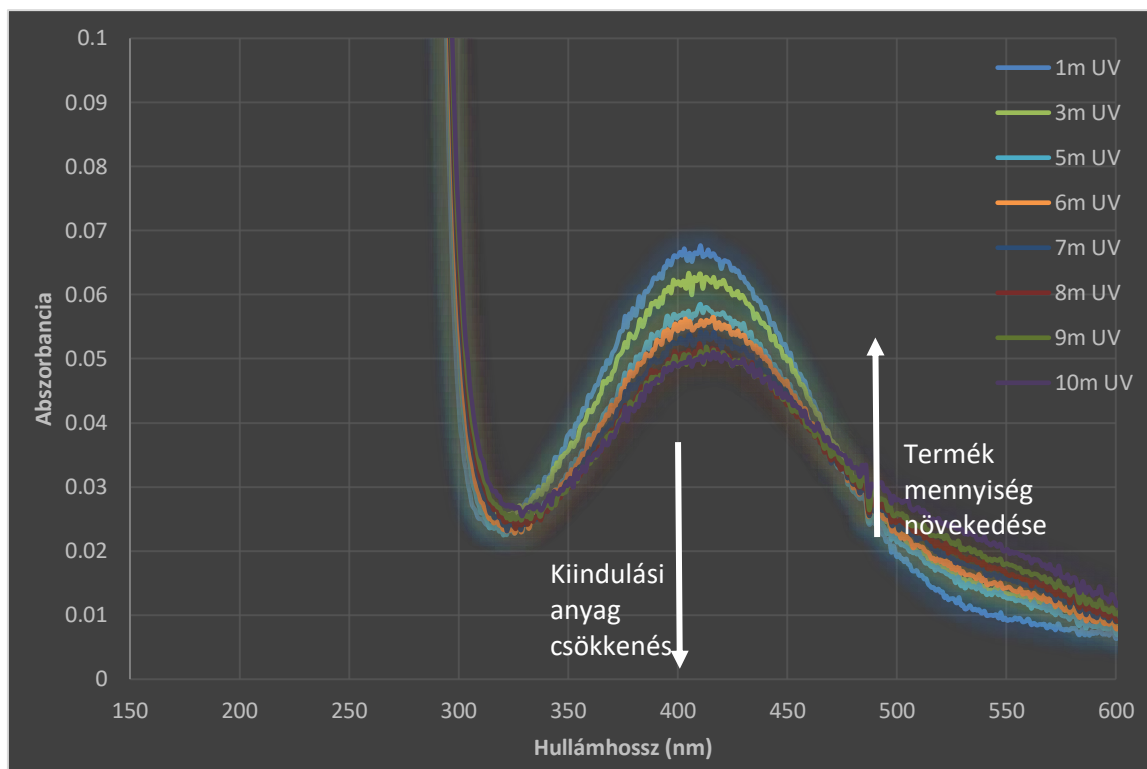
Emellett felfedezhető egy ellaposodott csúcs a hígabb oldatban 310 nm és 500 nm között, aminek maximuma 409 nm-en van.



4.ábra: 10^{-3} mol/dm^3 koncentrációjú kinon oldat spektrumának változása az idő előrehaladtával

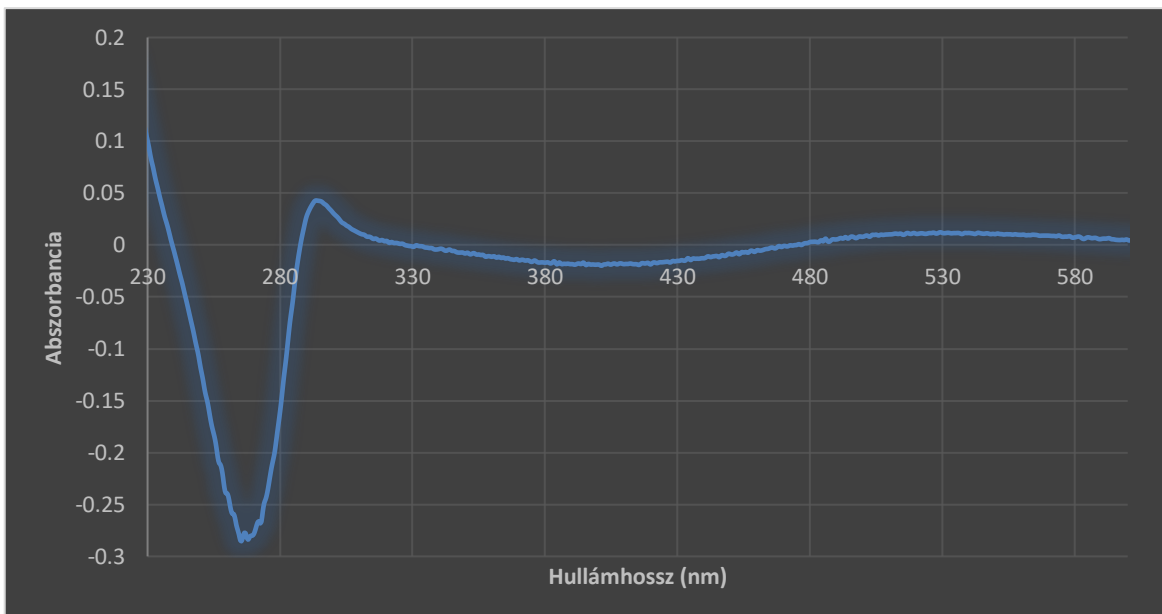
4.2. Kinetikai és fotokémiai mérések

Hogy egy reakció kinetikáját követni tudjunk, ismernünk kell a megfelelő hullámhosszat vagy hullámhosszokat, ahol a változás a legnagyobb mértékben detektálható. Ebből fakadóan a $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú oldatot 10 percnyi UV fény hatásának tettem ki, ahol minden eltelt 1 perc után felvettem az oldat aktuális spektrumát.



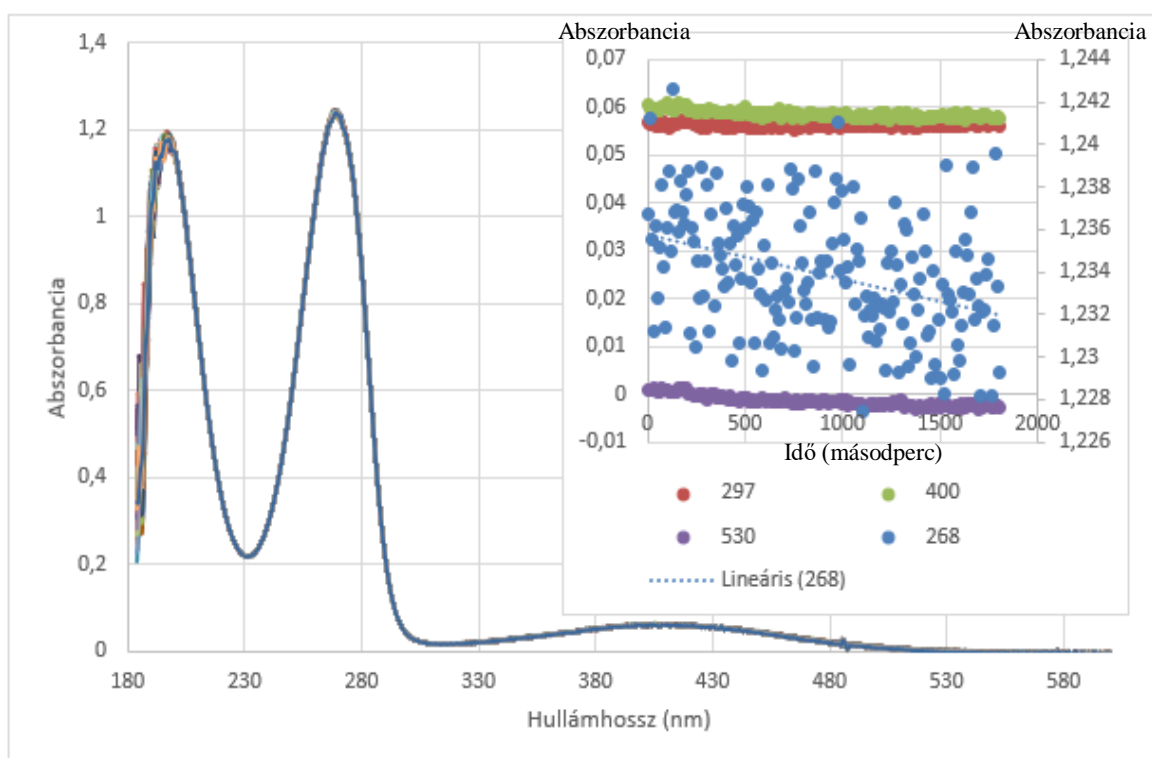
5.ábra: 10^{-4} mol/dm³ kinon oldat koncentrációjának változása nagy intenzitású UV lámpa használatakor

A 2. és a 4. perc spektrumai jelentős eltérést mutattak a többi időpontban felvett spektrumtól, ezért az ezeken mért adatokat figyelmen kívül hagytam. Jól látható, hogy az UV fény hatására a spektrumban a csúcs egyre jobban laposodik 409 nm-en, majd 500 nm felett nő az abszorbancia. Kb. 480 nm-en van egy izobesztikus pont. Ha a kezdeti és a végső spektrumot összehasonlítom, akkor meg tudom mondani, hogy melyik hullámhosszokon detektálható a legjobban a változás.



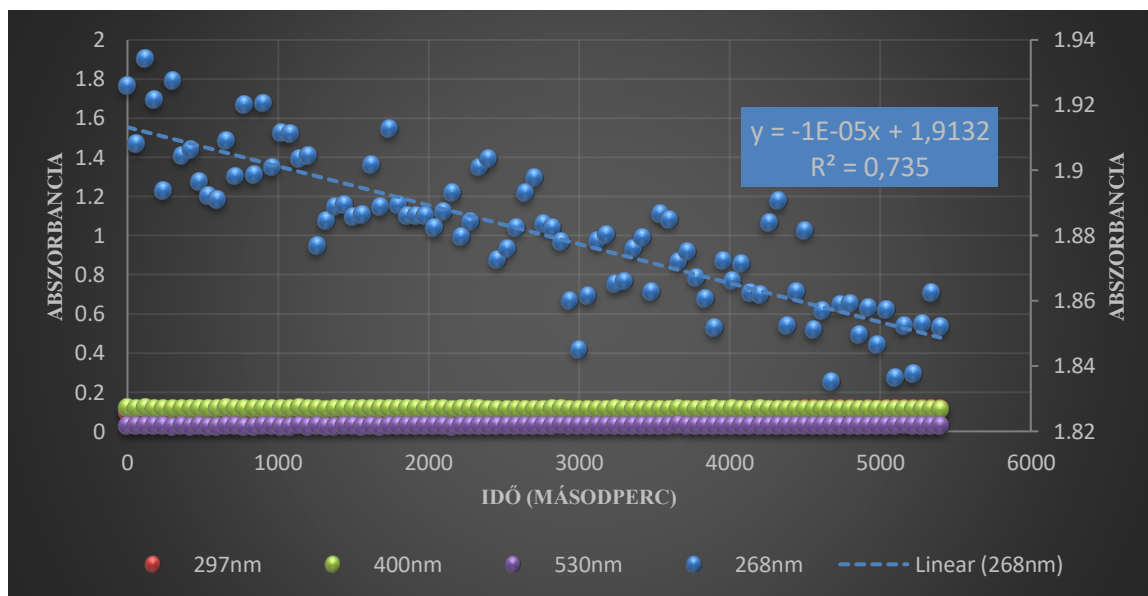
6.ábra: Kezdeti és végállapot közötti abszorbancia különbség 10 perc nagy intenzitású UV lámpa használat után 10^{-4} mol/dm³-es kinon oldatnál

A változások 268, 297, 400, 530 nm-en láthatóak, ezekből is a legintenzívebb a 268 és a 297 nm-en mérhető változás. A 250 nm alatt látható csúcsokat figyelmen kívül hagytam, ugyanis azok már a távoli UV tartományba vannak, ahol az anyagok többségének (így valószínűleg a reakció termékeinek is) elnyelése van. Ezen 4 hullámhossz ismeretében egy fél órás kinetikai mérést végeztem, ahol minden 10. másodpercben felvettem az oldat spektrumát.



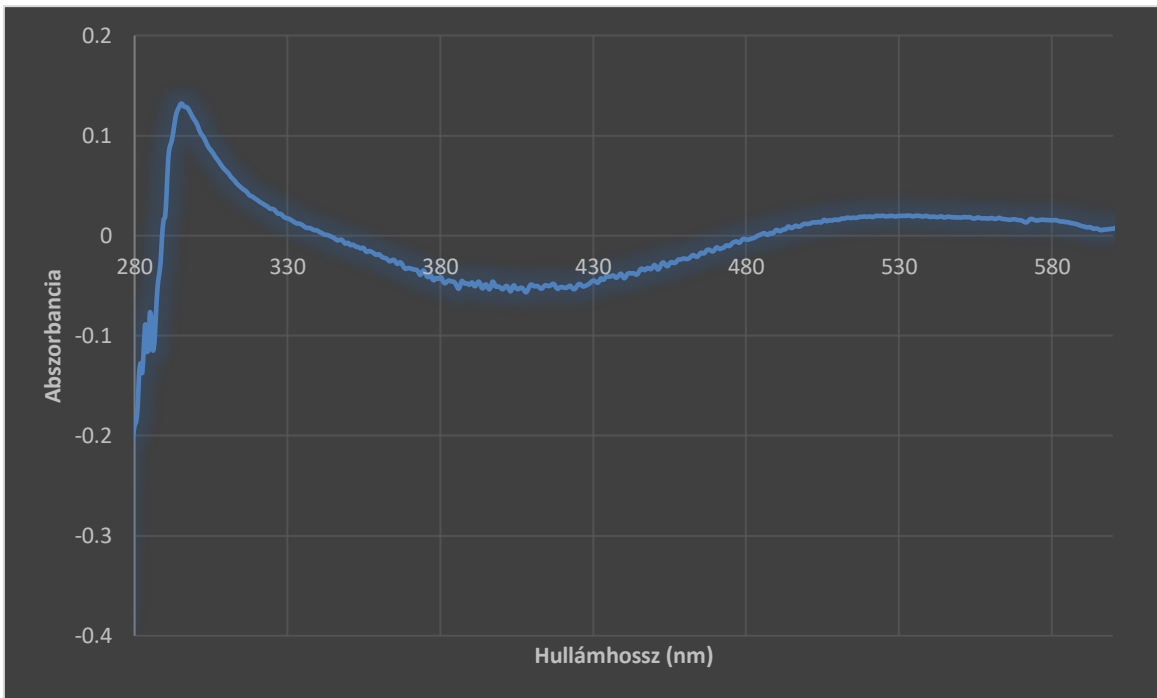
7.ábra: 10^{-4} mol/dm³-es kinon oldat 1,5 órás mérésének abszorbancia spektrumjai és kinetikai görbéje

A legnagyobb detektálható változás a 268 nm-es hullámhosszúságon következett be, azonban a pontokra nem illeszthető nagy pontossággal egyenes, ezért egy hosszabb, állandó megvilágítást alkalmazó (shutter always open) másfél órás kinetikai mérést végeztem el. Ennek az eredményét mutatja a 8. ábra.



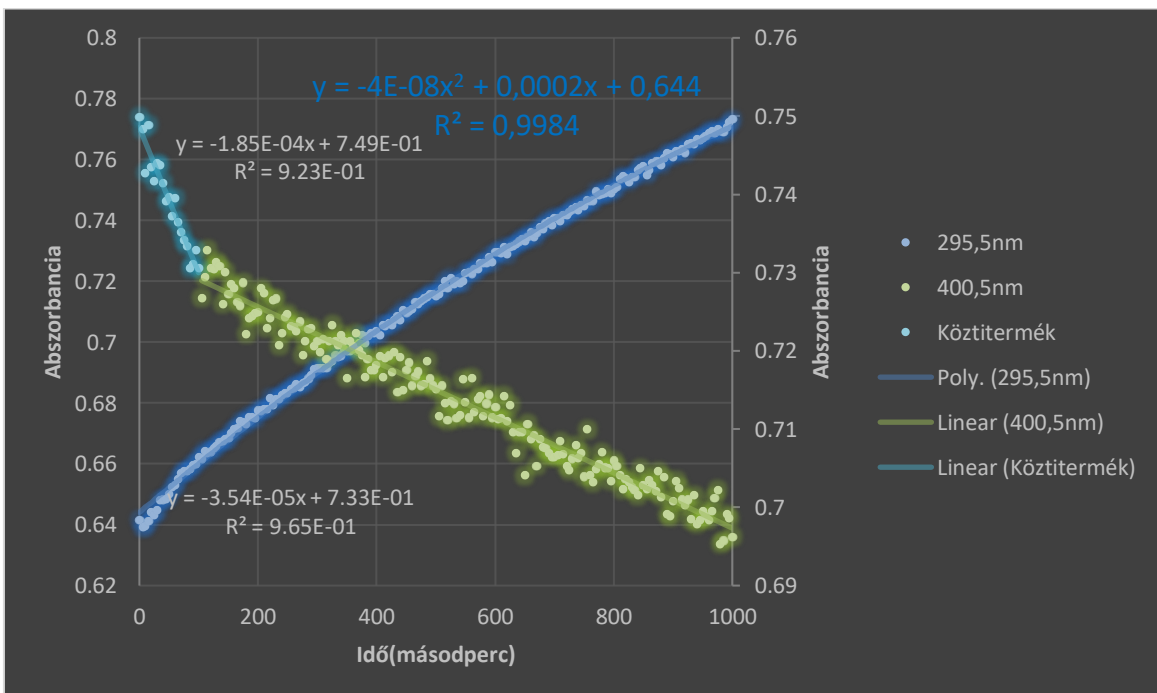
8.ábra: Abszorbancia-idő görbék különböző hullámhosszakon

Itt még mindig elég nagy volt az illesztéshez használt pontok szórása, ezért egy 16 órás mérést is végeztem állandó megvilágítás funkcióval, azonban ezt a töményebb, a $1,00 \times 10^{-3}$ mol/dm³ oldattal végeztem el.



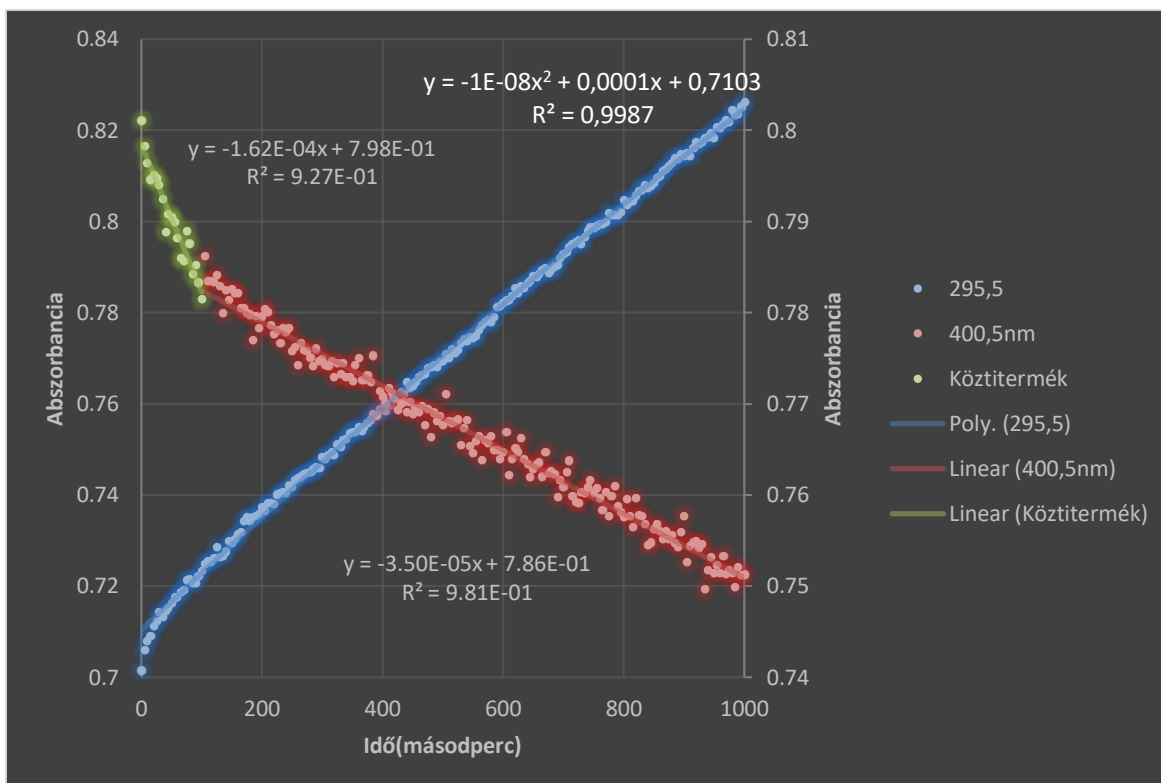
9.ábra: Kezdeti és végállapot közötti abszorbancia különbség 16 órás kinetikai mérésnél 10^{-3} mol/dm³-es kinon oldatnál

Hasonlóan az előző mérésekben itt is meghatároztam azokat a hullámhosszakat, ahol a változást legjobban tudom követni, ebben az esetben 299,5 és 400,5 nm volt az optimális.



10.ábra: Kinetikai görbe 10^{-3} mol/dm³-es kinon oldatnál 16 órás mérés után

A 10. ábrán bemutatott abszorbancia-ido görbéken megfigyelhető, hogy a 400,5 nm-es hullámhosszon mért adatsoron egy töréspont található, így kettő egyenes illeszthető rá, egy a mérés korábbi szakaszára, megközelítőleg 100 percig, utána pedig egy újabb egyenes illeszthető. Ez utalhat egy köztitermék, egy intermedier képződésére, azonban lehet egy mérési hiba is, ennek kiküszöbölésére elvégeztem egy ismétlő mérést.

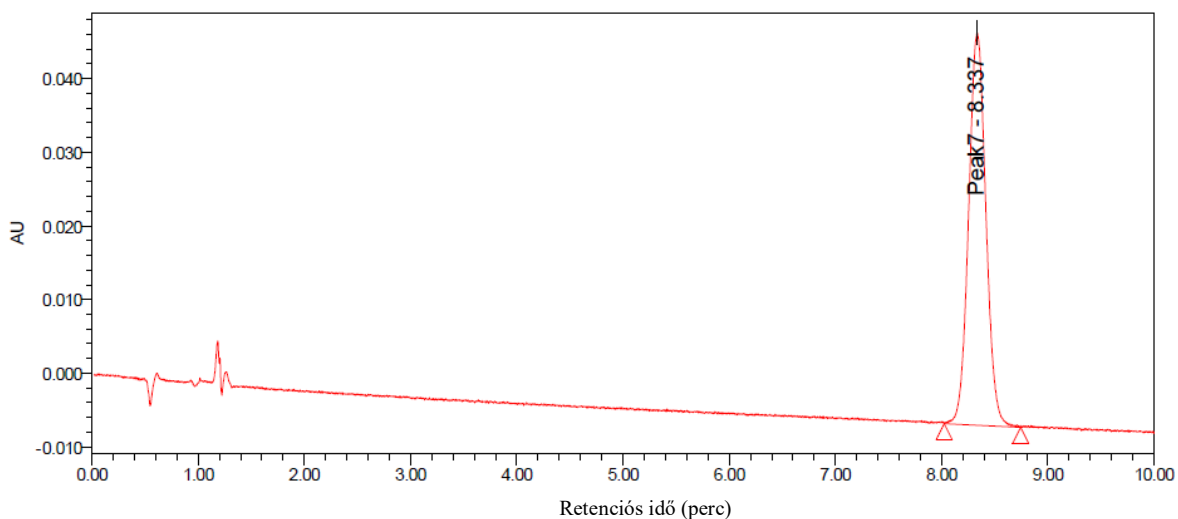


11.ábra: Ellenőrző mérés, kinetikai görbe 10^{-3} mol/dm³-es kinon oldatnál 16 órás mérés után

A két mérésből látható, hogy az illesztett egyenesek, az egyenes egyenlete, illetve R^2 értékek is nagy pontossággal egyeznek, így nem beszélhetünk mérési hibáról.

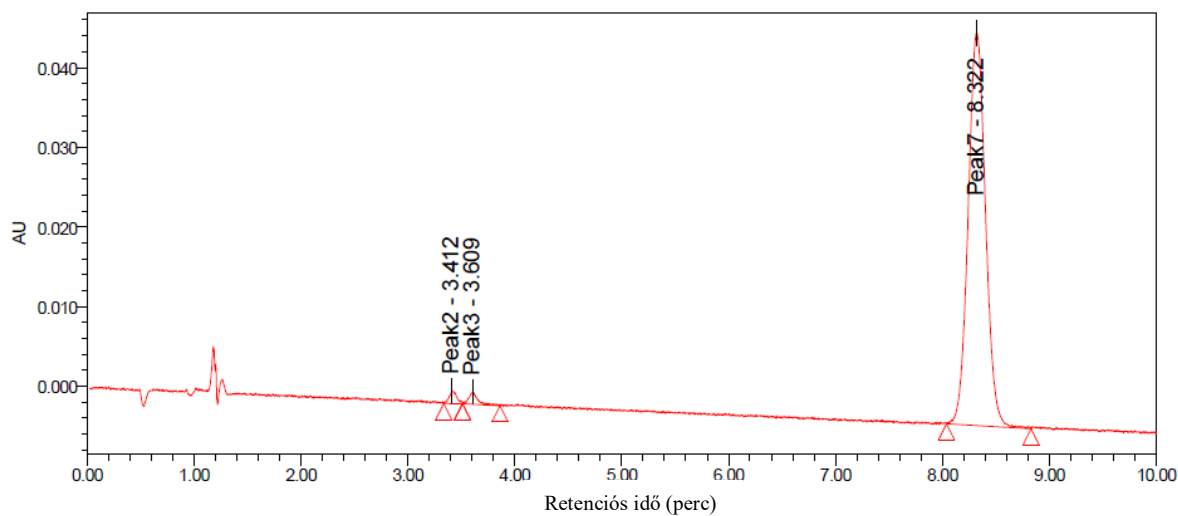
Ezen a feltételezésen tovább haladva elvégeztem egy mérést, ahol 0, 5, 10, 15, 20, 25, és 30 percnyi megvilágítású oldatokat HPLC műszeren keresztül folytattunk, ahol a detektor UV/Vis volt, 3 párhuzamos méréssorozat készült.

Kezdetben (nincs megvilágítás) csak a Peak 7 (továbbiakban P és a hozzátartozó szám) volt látható, ami egyértelműen a kiindulási anyagunkat jelzi.



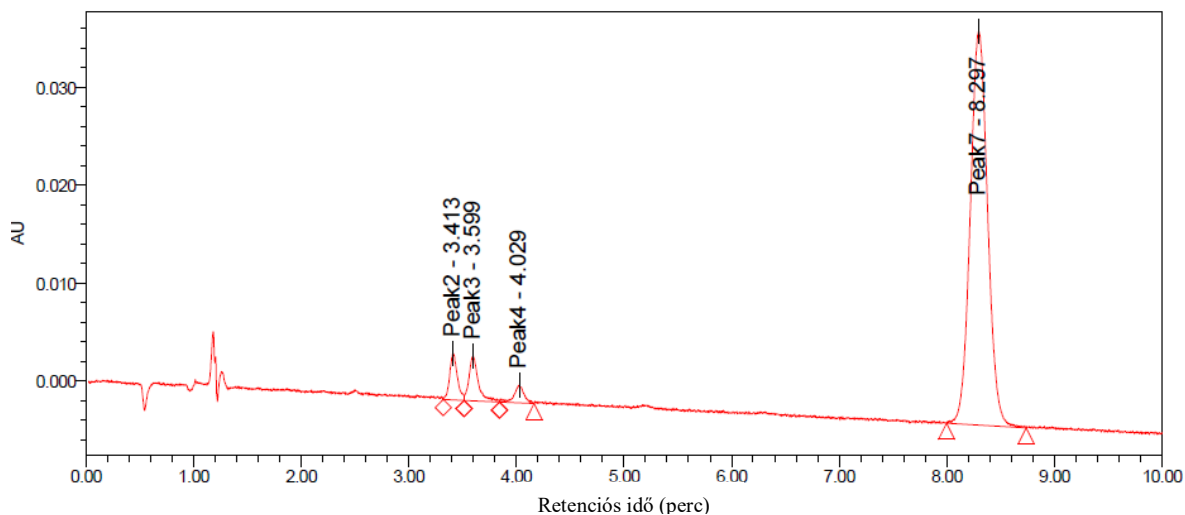
12.ábra: Megvilágítás nélküli 10^{-3} kinon-oldat kromatogramja

5 percnyi megvilágítás után P2 és P3 jelent meg, amik feltételezhetően a kinonszármazékból fotokémiai úton képződő hidrokinon- és hidroxikinon-származékok.



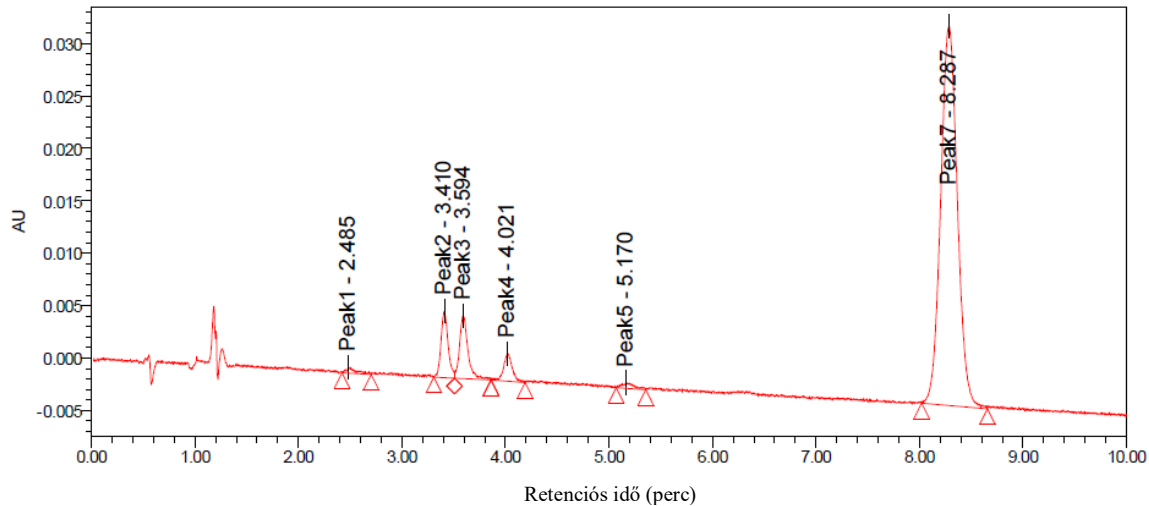
13.ábra: 5 perc megvilágítású 10^{-3} kinon-oldat kromatogramja

15 perc után megjelent a P4 csúcs, azonban a párhuzamos mérésekből látszik, hogy ez, egy, az oszlopon hátramaradt szennyeződés lehet.



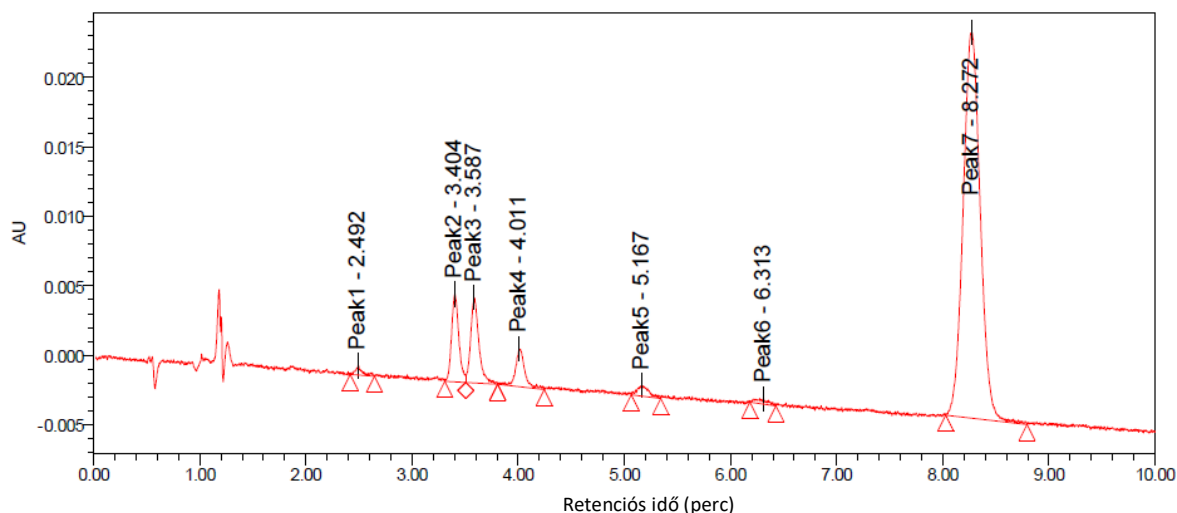
14.ábra: 15 perc megvilágítású 10^{-3} kinon-oldat kromatogramja

20 perc után további 2 csúcs jelent meg a kromatogramon, P1 és P5, ahol P1 a hasonlóan P4-hez egy szennyeződés, azonban P5 egy feltételezhető termék, amivel kapcsolatban a későbbi mérések során bővebben is írok még.



15.ábra: 30 perc megvilágítású 10^{-3} kinon-oldat kromatogramja

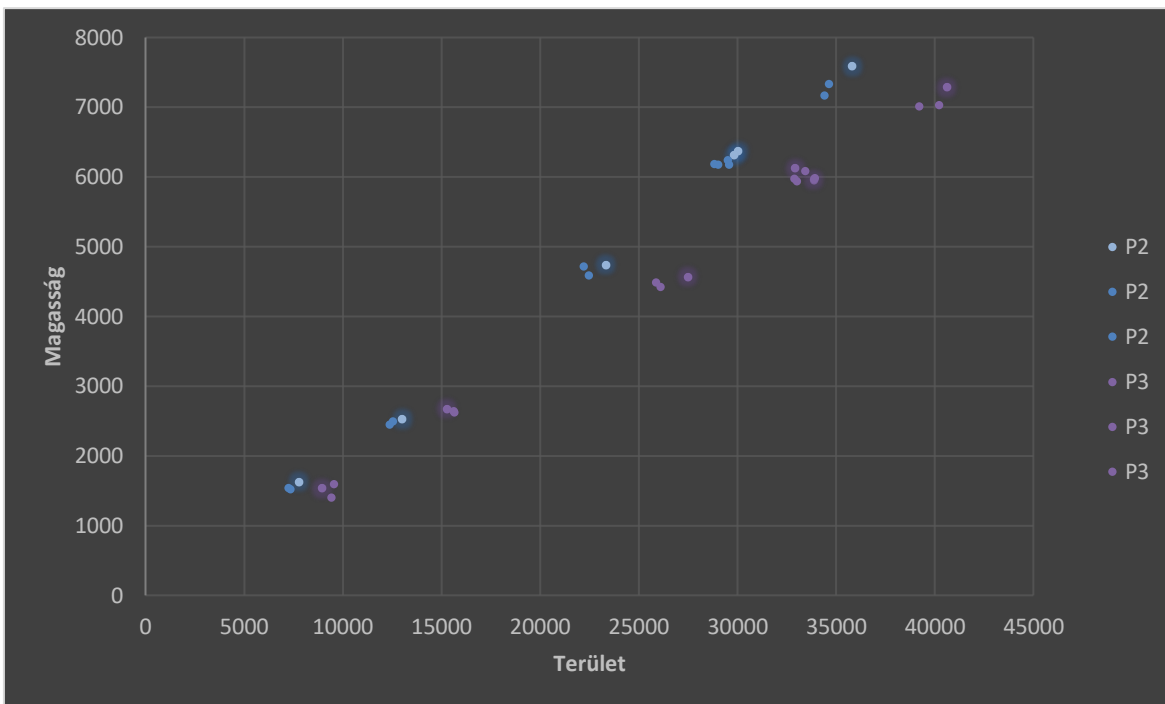
25. percnél megjelenik P6, ami szintúgy egy szennyeződés, ezért a 30 perc kromatogramját vegyük szemügyre:



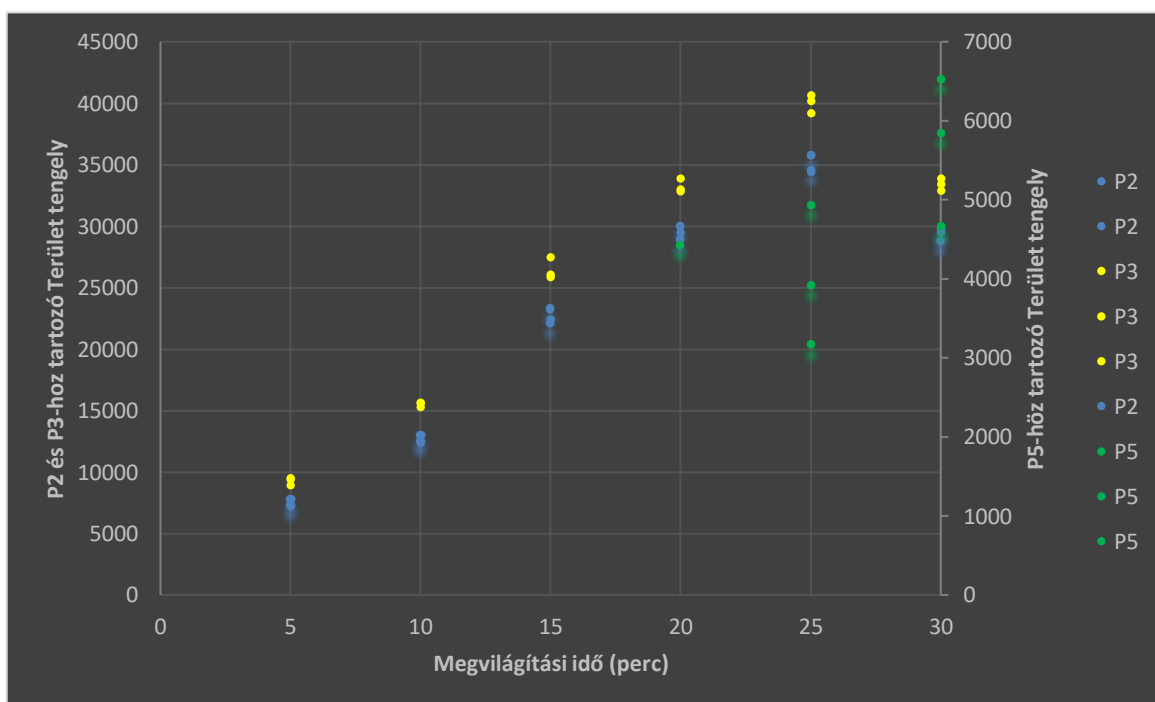
16.ábra: 25 perc megvilágítású 10^{-3} kinon-oldat kromatogramja

A P5 csúcs azért feltételezhető valamilyen terméknek, mert mennyisége azután kezd jelentősen megnövekedni, miután P2 és P3 csúcs növekedése lassul. A P5 csúcs jelen volt mindhárom párhuzamos mérésnél és már 15 percnyi megvilágítás után látható 5,2 percnél egy kisebb csúcs, ami lassan nő. Így tehát kétféle magyarázat lehet: az egyik, hogy a P5 csúcs is a termékhez tartozik, csak ennek a terméknek a jele jóval kisebb a HPLC mérésnél, mint a másik két terméké. A másik feltételezés, hogy a reakció nem áll meg a P2 és P3 termék kialakulásánál, hanem hosszabb megvilágítási idő után tovább alakul a P5 anyaggá. Ennek az igazolásához egyrészt jóval hosszabb megvilágítási idővel végzett mérések, vagy erősebb fényforrás használata lenne szükséges. Ilyen fényforrás egyelőre nem áll rendelkezésünkre.

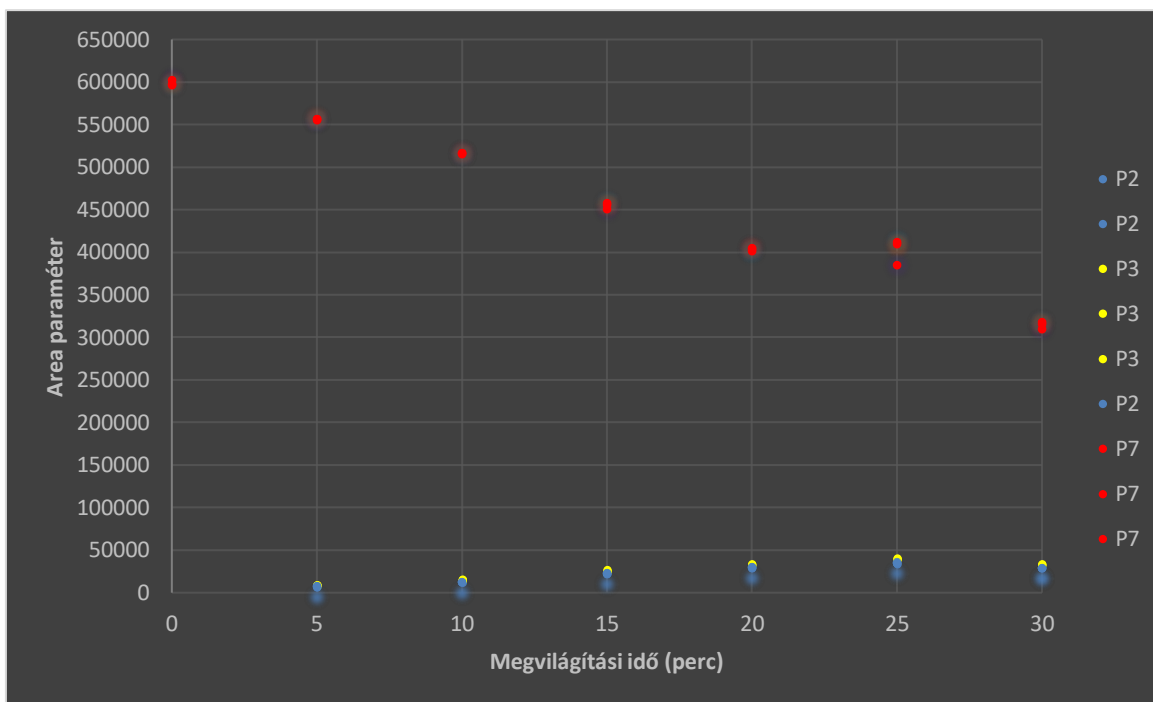
Hogy a kiértékelésnél a magasság vagy a terület paramétert kell ábrázolnunk a megvilágítási idő függvényében, ábrázolnunk kell mind a magasság mind a terület egymás függvényében. Ha a pontokra egyenes illeszthető az azt jelenti, hogy az értékek arányosan változnak egymással a megvilágítási időben, tehát bármelyiket használhatjuk.



17.ábra: P2 és P3 magasság értékek ábrázolása a terület függvényében. Látható, hogy a pontokra illeszthető egy lineáris görbe.



18.ábra: Területiérték változása különböző megvilágítási időben; P2, P3 és P5 termékek jól láthatóan képződnek



18.ábra: P2 és P3 termék képződésének és P7 reaktáns fogyásának ábrázolása különböző megvilágítási időkben

4.2. Mátrix ranganalízis

Azt, hogy a spektrofotometriás kinetikai méréseknél hányféle színes részecske található a rendszerben, mátrix ranganalízissel is próbáltuk meghatározni.

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

$$A = UDV^* \quad (1)$$

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

$$\sigma_i = \sqrt{\lambda_i(A \times A)} \text{ ahol } i = (1 \dots n) \quad (2)$$

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

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.^[16,17] A használt program az R program volt.^[18] Az adataimat a két 16 órás mérésből vettem 290 és 520 nm között, majd egy 327×201-es mátrixot állítottam elő mindkét esetben fél nanométeres felbontásban, amiből 5 db szinguláris értéket határoztam meg.

1.táblázat: Szinguláris értékek a 16 órás kinetikai mérésekből

| Első 16 órás mérés szinguláris értékei | Második 16 órás mérés szinguláris értékei |
|--|---|
| 152,6457 | 164,4563 |
| 3,452965 | 3,138950 |
| 0,2120363 | 0,1708700 |
| 0,1346067 | 0,1206464 |

Ebből 2 érték tér el nagyban a nullától, ami azt jelenti, hogy két színes részecskével lehet számolni. Ugyanerre utalt az a korábbi megállapítás is, hogy a spektrumson izobesztikus pont található (480 nm).

5. Összegzés

Az emberiség jövője egyik fő kérdése a megfelelő energiatermelés és energiahordozók használata úgy, hogy a környezetünket ne szennyezzük vele olyan destruktív mértékben, mely a későbbi generációkat, de akár a saját életünket fenyegeti. A Földre érkező napsugarak energiája messzemenőleg túlmutat az emberiség energiafelhasználásán, így ennek kiaknázása egy nagy lehetőség lenne. A manapság kutatott átfolyásos galvancellák a megfelelő kinon használattal egy remek lehetőség lenne a Földre érkező energia tárolására, majd későbbi felhasználására.

Az általam vizsgált benzokinon származék, a 2,3-dimetoxi-5-meti-*para*-benzokinon UV-Vis spektrofotometriás méréseket végeztem a fotoreakciók leírására és a termékek feltérképezésére. Az általam elkezdett mérések a későbbi vizsgálatoknak jó alapot adnak és bebizonyosodott, hogy fotometriásan jól vizsgálható a 2,3-dimetoxi-5-meti-*para*-benzokinon, akár vizes oldatban is. Nagy intenzitású UV lámpával, valamint a diódasoros spektrofotométer, mint fotoreaktor használatával képes voltam meghatározni azokat a hullámhosszokat, ahol megfelelően tudom vizsgálni és követni a változást a polikromatikus fény hatására. Jól vizsgálható a változás 268, 295,5 és 400,5 nm-en. Fénnyel való besugárzásakor 400 nm-nél a reaktáns csökkenése figyelhető meg, míg 500 nm-nél termékképződés, és megfigyelhető 480 nm-nél egy izobesztikus pont.

Mátrix ranganalízissel arra a következtetésre jutottam, hogy a vizsgált rendszerben két színes részecske található: az egyik a 2,3-dimetoxi-5-meti-*para*-benzokinon, a másik pedig a belőle fotokémiai úton képződő termékek (valószínűleg a megfelelően szubsztituált hidrokinon és hidroxiki-kinon) keveréke.

Megfelelő HPLC beállításokkal és oszlopválasztással a keletkező termékek jól elválaszthatóak voltak egymástól és detektálásuk is jól megoldható, szintén fotometriásan.

Egy hosszabb, 16 órás kinetikai mérésnél azonban már az is jól látható, hogy a görbére két egyenes illeszthető, ami akár arra is utalhat, hogy hosszabb idő elteltével további termékek is képződnek a rendszerben. A későbbiekben szeretném a keletkező anyagok szerkezeti képletét teljesen leírni, melyben nagy segítség lehet a HPLC-MS csatolt technika.

6. Köszönetnyilvánítás

Hatalmas köszönettel tartozok témavezetőmnek Dr. Ósz Katalinnak, akinek fáradhatatlan segítsége, útmutatásai és szorgalma mind a szakdolgozatom létrejöttében segített, mint példaként állt előttem.

Szeretném megköszönni Dr. Csekő Györgynek, hogy a spektrofotométer használatakor értékes tudással és segítséggel ruházott fel. Továbbá köszönet illeti Szuroczki Pétert, aki a nagy intenzitású UV lámpa használatával járult hozzá szakdolgozatom létrejöttéhez.

A mátrix ranganalízisben való eligazodásban, annak elméletének ismertetésében és az R program használatában Dr. Lente Gábort illeti a köszönet.

Köszönettel tartozom szaktársamnak, Lukács Pannának, akinek szorgalma segített haladni.

Végző de nem utolsó sorban szeretném megköszönni a barátnőmnek, Horváth Kármenn Titanillának, aki tartotta bennem a lelket a legnehezebb pillanatokban is.

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 J. Q. Chambers, *Electrochemistry of quinones. The Quinonoid Compounds: Vol. 1, Ch. 12*, pp. 719–757, Wiley, New York (1988). <https://doi.org/10.1002/9780470772119.ch12>

³ G. Lente, J.H. Espenson, Photoreduction of 2,6-dichloroquinone in aqueous solution: Use of a diode array spectrophotometer concurrently to drive and detect a photochemical reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.005>

⁴ L. Valkai, A. Marton, A. K. Horváth, Some physical parameters influencing the comprehensive evaluation of kinetic data in photochemical reactions and its application in the periodate-chemistry, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 388 (2020) 112021

⁵ I. Abraham, R. Joshi, P. Pardasani, R.T. Pardasani, Recent advances in 1,4-benzoquinone chemistry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (2011) 385-421. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000300002>

⁶ J. Éva, 1,4-benzokinon-származékok fotokémiai és redoxi sajátosságai, Egyetemi doktori PhD értekezés, Debreceni Egyetem (2014) <https://dea.lib.unideb.hu/dea/handle/2437/196547>

⁷ Jenei Laura Barbara: 2-Terc-butil-1,4-benzokinon redoxi- és fotokémiai sajátosságai, TDK dolgozat, Pécsi Tudományegyetem, 2021

⁸ 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

⁹https://web.archive.org/web/20111029012254/http://www.mbschachter.com/coenzyme_q10.htm

¹⁰ https://en.wikipedia.org/wiki/Coenzyme_Q10

¹¹ Rosenfeldt, F., Haas, S., Krum, H. *et al.* Coenzyme Q₁₀ in the treatment of hypertension: a meta-analysis of the clinical trials. *J Hum Hypertens* **21**, 297–306 (2007). <https://doi.org/10.1038/sj.jhh.1002138>

¹² I. Fábrián, G. Lente, Light-induced multistep redox reactions: The diode-array spectrophotometer as a photoreactor, *Pure and Applied Chemistry* **82** (2010) 1957-1973. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-11-16>

¹³ Horváth Attila : Szervetlen fotokémia Veszprémi Egyetemi kiadó 1998

¹⁴ Lukács Panna, A nátrium-antrakinon-2-szulfonát fotokémiai vizsgálata, Szakdolgozat, Pécsi Tudományegyetem, 2022

¹⁵ Virág Kiss, Gábor Lehoczki, Katalin Ösz: Mathematical description of pH-stat kinetic traces measured during photochemical quinone decomposition, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2017, 16, 519-526. DOI: 10.1039/C6PP00333H

¹⁶ Réti Attila: A szinguláris érték felbontás alkalmazásai a jel- és képfeldolgozásban, szakdolgozat, ELTE, 2016

¹⁷ 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

¹⁸ <https://www.r-project.org/>

DU MELLÉKLET 6.5.

NYILATKOZAT
az írásmű eredetiségéről

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

Alulírott

IMRE ERIK

.....(név)

1HBS1X

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

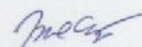
kijelentem, hogy

2,3-DIHEPTOXI-5-METIL-PARA-BENZOKINON

FOTOKÉMIAI VIZSGÁLATA

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, 20.22. évMÁJUS..... hó ..02.. nap



hallgató aláírása