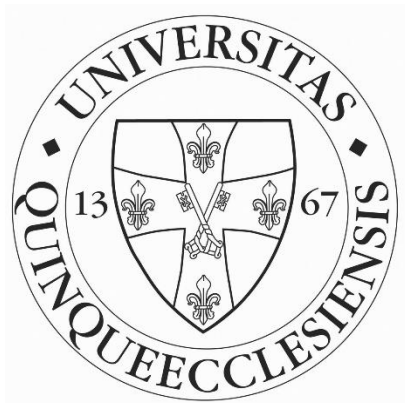


**Pécsi Tudományegyetem**  
Természettudományi Kar  
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

**Szakdolgozat**

A nátrium-antrakinon-2-szulfonát fotokémiai vizsgálata



Témavezető: Dr. Ósz Katalin

Készítette: Lukács Panna

Pécs 2022

## Tartalomjegyzék

Rövidítésjegyzék.....	3
1. Bevezetés és célkitűzések.....	4
2. Irodalmi áttekintés .....	6
2.1. Antrakinon-származékok és jelentőségük.....	6
2.2. Kinonok fotokémiája .....	8
2.3. Átfolyásos galvánelem (flow battery).....	9
2.4. Spektrofotométer, mint fotoreaktor .....	10
2.5. Aktinometria.....	12
3. Kísérleti körülmények.....	16
3.1. Felhasznált vegyszerek .....	16
3.2. Alkalmazott mérési módszerek .....	16
3.2.1. UV-látható spektrofotometria .....	16
3.2.2. Nagy intenzitású UV lámpa.....	17
4. Mérési eredmények és kiértékelésük .....	18
4.1. Előmérések .....	18
4.2. Fotokémiai mérések nagy intenzitású UV lámpával történő megvilágítás esetén	19
4.2. Fotokémiai mérések diódasoros spektrofotométerben való megvilágítással .....	20
4.4. Aktinometriás mérések .....	22
5. Összegzés .....	31
6. Köszönetnyilvánítás.....	33
7. Irodalomjegyzék .....	34

## Rövidítésjegyzék

AQ 2-alkilantrakinont

AHQ antrahidrokinon

THAHQ 5,6,7,8-tetrahydro-antrahidrokinon

THAQ tetrahydro-antrakinon

## 1. Bevezetés és célkitűzések

Az emberiség megnövekvő energiaigényének biztosításához, a fosszilis energiahordozók kimerülése és a környezetszennyezés mértékének csökkentése végett egyre nagyobb hangsúly kerül a korszerűbb megújuló energiaforrásokra, mint nap-, víz-, szél-, geotermikus energia és biomassa. Az átfolyásos galvánelemek fejlesztése is egy ígéretes lehetőséget kínál a nap fényének kémiai energiává alakítására. Ilyen rendszerekben használhatunk oldott állapotú energiahordozóként kinonokat, antrakinonokat is. Ezek jól alkalmazhatóak lehetnek vízoldhatóságuknak köszönhetően, illetve annak ismeretében, hogy szubsztituenstől függően különböző fizikai és kémiai tulajdonságaiknak változtatására van lehetőség, valamint reverzibilis redoxireakciókban vesznek részt. A vízben oldott származékok ismert fényérzékenysége tükrében adja magát a hipotézis, miszerint ideális vegyülettel vagy vegyületekkel, és világítással optimalizálható lenne a cellahatékonyság, így a galvánelem akár teljesen fényrel tölthetővé válna. A fotoreakciót az energia fény formájában történő abszorpciója indítja el, melynek következtében a rendszerben létrejönnek olyan átmeneti és gerjesztett állapotok melyek elektronokat, protonokat, hidrogénatomokat, illetve gerjesztési energiájukat továbbíthatják más molekulákba.<sup>1</sup> Mivel kételektronos, kétprotonos folyamatban reverzibilisen hidrokinonná redukálódnak, jól használhatónak tekinthetők elektrontranszfer folyamatokban. A kinonok, antrakinonok, többek között újratölthető akkumulátorként is lehetőséget kínálnak a fényenergia elektromos árammá alakítására. Mindezek alapja a korábban már említett reverzibilis redoxireakció.

Ezen fotokémiai reakciók vizsgálatára kézenfekvő, könnyen hozzáférhető és viszonylag egyszerű megoldást kínálnak a diódasoros spektrofotométerek, melyek fényforrása alkalmazható fotokémiai reakciók iniciálására is kinetikai mérés során. A spektrofotométer egyidejűleg detektálja is a lejátszódó folyamatokat.

Szakdolgozatom során a nátrium-antrakinon-2-szulfonát származék vizes oldatát szerettem volna vizsgálni. A származék fotokémiai reakcióinak felderítéséhez diódasoros spektrofotométeren terveztem kinetikai méréseket, emellett felhasználtam egy nagy intenzitású UV lámpát is a mérések során. Ezzel a fotoreakció gyorsítása volt a célom, valamint annak a kihasználása, hogy a nátrium-antrakinon-2-szulfonát vizes oldatának az elnyelése az UV-tartományban sokkal jelentősebb, mint a látható hullámhossz-tartományban. A fényenergia hasznosítása szempontjából az sem elhanyagolható, hogy a

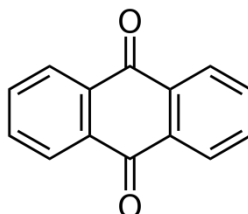
kisebb hullámhosszú fénynél a foton energiája nagyobb, így ebből a szempontból az UV-tartományban elnyelő származékok használta a kedvezőbb. A kinetikai görbéket 332, 410, illetve kisebb koncentrációjú törzsoldatok esetén 275 nm hullámhosszon vizsgáltam.

Ezen túl célom volt egy olyan berendezés összeállítása, melyben a diódasoros spektrofotométer polikromatikus fénye helyett egy főképp az UV-tartományban emittáló fényforrással (UV lámpával) világítsam meg a mintát, így a fotoreakciót gyorsítsam, de a reakció követésére továbbra is spektrofotometriát használjak. Ehhez a spektrofotométer küvettatartója fölé rögzítettem a korábban említett nagy intenzitású UV lámpát, hogy ismert, de a hasznos (UV) tartományban a spektrofotométer lámpájánál nagyobb fényintenzitású berendezést kapjak, és a későbbiekben a mintám ezzel is vizsgáljam. Az összeállított berendezésen kálium-[trisoxaláto-ferrát(III)]-trihidrát komplex segítségével több aktinometriás mérést és számolást hajtottam végre. A célom nem csak a fényintenzitás megállapítása volt, hanem annak a tesztelése is, hogy a mintába jutó fényintenzitás mennyire állandó ilyen kísérleti elrendezés mellett.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Antrakinon-származékok és jelentőségük

Az antrakinonok a kinonok közé sorolhatók, és származékaik a természetes kinonok legnagyobb csoportját alkotják.<sup>2</sup>



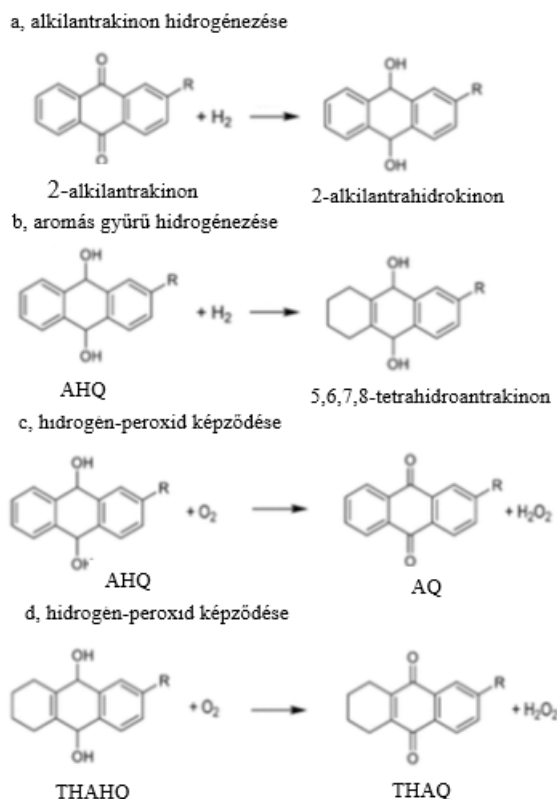
1. ábra: Az antrakinon szerkezete

Az antrakinonok az antracénből származnak és két ketocsoportot tartalmaznak, melyek többnyire a 9. és 10. pozícióban helyezkednek el. Az alapvegyület az antrakinon (9,10-dioxoantracén, 1. ábra), melyet különböző módon lehet szubsztituálni, ami a szerkezetek nagy változatosságát eredményezi. Széles körben elterjedtek a növényvilágban és előfordulnak oxidált, redukált és kombinált (glikozidos) állapotban is. Különböző növényi részekből izolálták őket, mint például levél, szár, gyökér, hüvely, mag. A természetben előforduló antrakinonok színező és/vagy farmakológiai tulajdonságokkal rendelkeznek.<sup>3</sup>

Kiemelhető a tumorelles, gyulladáscsökkentő, vizelethajtó, valamint a vízhajtó hatásuk, alkalmazhatók ízületi gyulladáscsökkentő, gombaellenes, antibakteriális, maláriaellenes szerként, valamint ismert antioxidáns tulajdonságuk is. Ezek a vegyületek megtalálhatók a különböző élelmiszerekben is: borsóban, a káposztában, a salátában és a babban (mg-os mennyiségben/ kg friss zöldség).<sup>2</sup>

Az antrakinonok a színezékek második legfontosabb osztályát is képviselik, az azo-színezékek mögött. Az antrakinonok alkotják a természetes pigmentek legnagyobb csoportját, mintegy 700 leírt vegyületükkel. Ezek közül körülbelül 200 vegyületet növényekből izoláltak, míg a többit zuzmókból és gombákból. A szubsztitúció mértékének megválasztásával a színek változatos skálája állítható elő.<sup>2</sup> A legtöbb kereskedelmi forgalomban kapható antrakinon színezék kellő hőstabilitással rendelkezik ahhoz, hogy

felhasználható legyen polikarbonátban és hőre lágyuló poliészterekben. E színezékek közül néhány alkalmas poliamidhoz, gyantákhoz és azok keverékeihez is.<sup>4</sup>



**2.ábra: Az antrakinon-autooxidációs eljárás lépései**

Az iparban a hidrogén-peroxidot antrakinon-autooxidációs eljárással állítják elő. Az első kereskedelmi antrakinon-autooxidációs eljárást – mellyel napi 1 tonna H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-t állítottak elő – az IG Farbenindustrie vezette be az 1940-es években.<sup>5</sup>

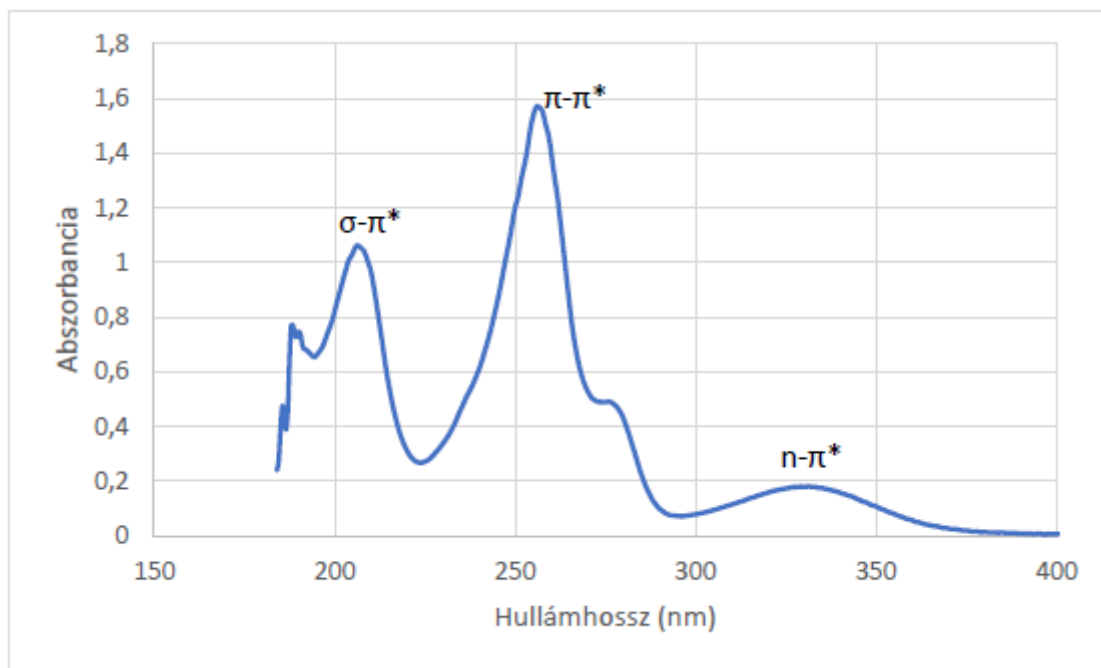
Első lépésben a 2-alkilantrakinont (AQ; általában 2-etilantrakinon) megfelelő oldószerben vagy oldószerkeverékben katalitikus úton hidrogénezik a megfelelő antrakinollá vagy antrahidrokinonná (AHQ) (lásd: 2/a. ábra). Egy mellékreakció során 5,6,7,8-tetrahidro-antrahidrokinon (THAHQ) keletkezik, mivel egy szubsztituátlan aromás gyűrű hidrogént vesz fel. Ez után az antrahidrokinont tartalmazó oldatot elválasztják a hidrogénező katalizátortól, majd levegővel oxidálják, hogy újra az eredeti antrakinont kapják (2. ábra c, d rész), és ezzel egyidejűleg egyenlő molekulatömegű hidrogén-peroxidot állítsanak elő.<sup>5</sup>

Az antrakinon-oxidációs-eljárás előnye, hogy ciklusonként nagyon nagy hidrogén-peroxid-hozamot biztosít. A fő hátrányai azonban nemcsak az oldat és a hidrogénező

katalizátor regenerálását igénylő mellékreakciókból, hanem a szerves szennyeződések hidrogén-peroxid termékből való eltávolításával járó leválasztási lépésekből is adódnak.<sup>5</sup>

## 2.2. Kinonok fotokémiája

Az antrakinon-származékok rendelkeznek konjugált kromofór csoportokkal, mint a C=C és C=O kötések. Így  $\sigma$ ,  $\pi$ , valamint  $n$  típusú molekulapályák vannak a molekulában, melyek gerjesztődnek fény hatására. Ezek az elektronátmenetek a különböző hullámhossz-tartományokban különbözőképpen alakulnak:  $\sigma$ - $\pi^*$  átmenet jellemző vákuum UV-tartományban,  $\pi$ - $\pi^*$  UV tartományban,  $n$ - $\pi^*$  átmenet jellemző a látható fény tartományában.<sup>6</sup>



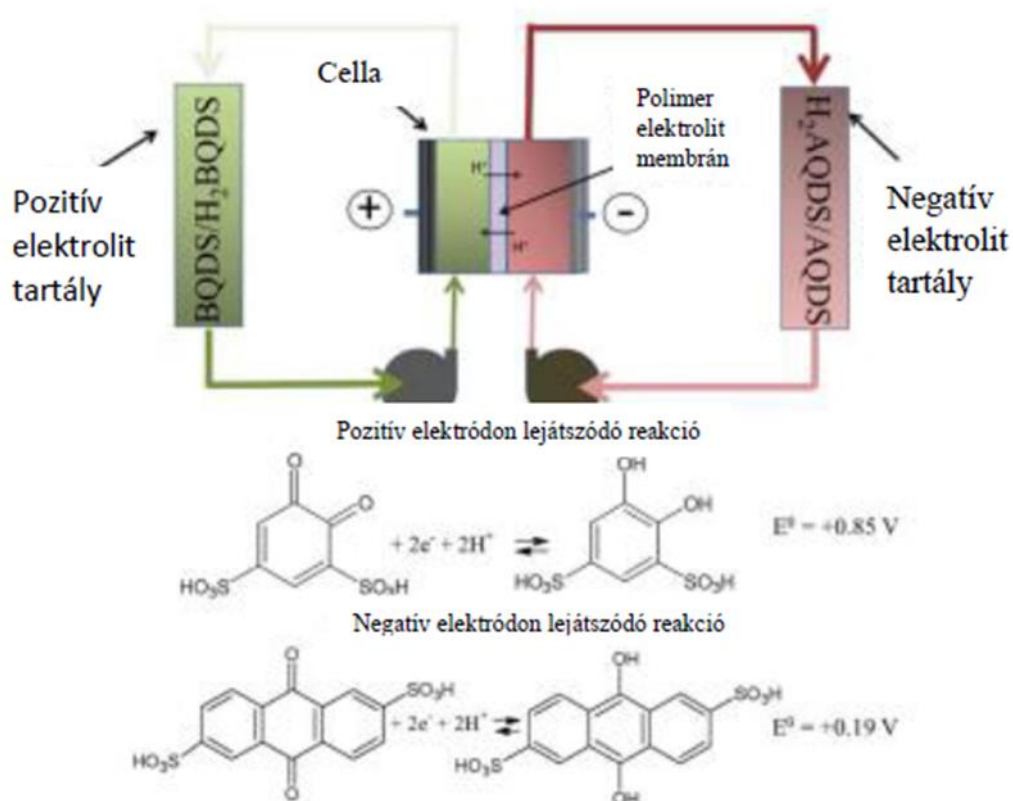
**3.ábra: A nátrium-antrakinon-2-szulfonát spektruma.<sup>7</sup> A mérés diódasoros spektrofotométerrel történt, vizes közegben  $c = 3,74 \cdot 10^{-5}$  M**

Az antrakinon-származékok stabilisak vízben, de a 9,10-antrakinon-szulfonátok képesek a vízmolekulát bontani UV-fény hatására. A reakció során  $\text{OH}\cdot$  képződik.<sup>8</sup>



### 2.3. Átfolyásos galvánccella (flow battery)

Az átfolyásos galvánccellák az akkumulátoron kívül tárolt folyékony elektrolitok használatával képesek nagy mennyiségű energiát tárolni, mindezt viszonylag kis helyen. A redoxaktív anyagok elkülönített tartályokban, a cella aktív részétől külön találhatóak. Előnyük, hogy nem mérgezőek, nem gyúlékonyak, biztonságosan használhatók és környezetkímélőbbek. Ezen kívül elmondható, hogy ez az akkumulátor hatékonyan, nagy teljesítménnyel működik szobahőmérsékleten. Az átfolyásos galvánccellák potenciálisan lehetővé teszik a megújuló energia költséghatékony, helyhez kötött tárolását. Létrehozhatunk ilyen rendszert például kinonokat ferricianidokkal reagáltatva lúgos közegben.<sup>9</sup>



4. ábra: Kinon-antrakinon redoxipáron alapuló átfolyásos galvánccella működési elve<sup>10</sup>

A következőkben a fenti ábra alapján szeretném összefoglalni röviden, hogy egy kinon- antrakinon-párra hogy néz ki egy ilyen összeállítás. A szerves redoxipár egy elektrokémiai cellában grafit-elektród körül kering. 4,5-Dihidroxi-benzo-1,3-diszulfonsav a pozitív elektród, míg az antrakinon-2,6-diszulfonsav a negatív elektród ebben az esetben.

A pozitív és negatív elektród egy protonátengedő polimer elektrolitmembránnal van elválasztva egymástól. A töltés és kisütés során a redoxipárok gyors protonkapcsolt elektronátmeneten keresztül tárolnak vagy szabadítanak fel elektromos energiát. Mindehhez sem költséges katalizátorokra, sem nehézfémekre, sem gyúlékony szerves oldószerekre nincs szükség.<sup>10</sup>

Mindegyik technológiának vannak sajátos korlátai vagy hátrányai, amelyek miatt csak korlátozott számú alkalmazásban lehetnek praktikusak vagy gazdaságosak. A teljesítménykövetelmények és a költségek kombinálásakor az elektrokémiai rendszerek az alábbiakban bizonyultak kiemelkedőnek:

- Főként mechanikai jellegűek, és ezért viszonylag hosszú reakcióidővel rendelkeznek.
- Az elektrokémiai energiatároló rendszerek közvetlen átalakítást tesznek lehetővé a kémiai energia és az elektromos energia között.
- Bárhol elhelyezhetők.
- Ezredmásodperces válaszidővel rendelkeznek, így egyidejűleg is használhatók.
- Alacsony környezeti lábnyomuk van, így lakott területek közelében is elhelyezhetők.<sup>11</sup>

#### **2.4. Spektrofotométer, mint fotoreaktor**

A spektrofotométerek minden kémiai laboratóriumban alapfelszerelésnek számítanak, és széles körben használják őket különböző célokra, mint vegyületek mennyiségi meghatározására, spektrális jellemzőinek feltérképezésére, kémiai folyamatok kinetikájának nyomon követésére stb. Általában a spektrofotométereket nagyon rutinszerű műszereknek tekintik, azonban váratlan jelenségeket produkálhatnak fényérzékeny rendszerekben, mivel a fény egy vagy több részecske általi elnyelése fotokémiai folyamatokat indíthat el.<sup>12</sup> Ennek fel nem ismerése akár téves következtetésekhez is vezethet, mint ahogy a klorátion és a jód közötti reakció kinetikáját először termikusan aktivált folyamatként írták le<sup>13</sup>, de később rámutattak, hogy a spektrofotometriás kísérleti

módszer fénye iniciálta a folyamatot, és a tényleges reakció lényegében fotokémiai. Ez számos lehetőséget kínál fotoreakciók kinetikájának vizsgálatára.

Bármely spektrofotométerben egy fénysugarat vetítenek a mintára, majd az áteresztett fény mennyiségét a hullámhossz függvényében mérik. A diódasoros spektrofotométerek fényforrása egy deutérium- és egy halogénlámpából áll. A detektor viszonylag alacsony érzékenysége miatt a lámpák intenzitása nagy. Polikromatikus fény halad át a mintán, azaz a monokromátor a küvettatartó után van elhelyezve. A legtöbb műszerben a spektrum a 190-1100 nm-es tartományt fedi le. A fényintenzitás közvetlen mérése azt mutatja, hogy a legnagyobb fotonszámot rövidebb hullámhosszon kapjuk, azaz a nagyenergiájú fotonok fluxusa viszonylag magas, így a fotokémiai reakciók könnyen kiválthatók ezekkel a műszerekkel, feltéve, hogy a minta fényre érzékeny és reaktív anyagokat tartalmaz. Ez kiváló lehetőséget kínál a spektrofotométerek felhasználására a fotoiniciált reakciók tanulmányozásához. Ahhoz, hogy a diódasoros spektrofotométerek fotoreaktorként való használatának minden előnyét ki lehessen használni, a mintán áthaladó fotonok számát vagy közvetlen mérésekkel, vagy megfelelő kalibrációs módszerek alkalmazásával meg kell határozni. Amikor egy spektrofotométert használnak fotokémiai vizsgálatokhoz, a fotoaktív anyagok gerjesztése és a fotokémia reakciók lefolyásának nyomon követése egyidejűleg történik.

Hangsúlyozni kell, hogy egy ilyen kísérleti elrendezés nem teszi lehetővé az elsődleges fotokémiai események követését, mivel e reakciók élettartama nagyságrendekkel rövidebb, mint a diódasoros spektrofotométerek időbeli felbontása. A fotoiniciált reakciók lefolyása azonban könnyen nyomon követhető.

A mérések reprodukálhatósága és a reakció jó követhetősége miatt fontos, hogy a küvettán belüli reakcióelegy inhomogenitását kiküszöböljük. Ez könnyedén elérhető folyamatos kevertetéssel.

A spektrofotométerek rögzített fényforrásokkal rendelkeznek, ezért a fény intenzitásának megváltoztatása elsősorban bonyolultnak tűnhet. Megoldást jelenthet a vizsgált minta térfogatának megváltoztatása, mivel ez nem befolyásolja a fényforrásból származó fotonáramot, de megváltoztatja az egységnyi térfogatban elnyelt fény mennyiségét, azaz minél nagyobb a térfogat, annál kisebb mennyiségű fényt nyel el egy térfogategységben a minta. Alkalmazhatunk ezen kívül fotokémiai szűrőket, amik a hasznos hullámhossz-

tartományban történő elnyelést hivatottak biztosítani. 1-2 mm úthosszú kivetta is használható a szűrők helyén, ami a kísérlettől függően, de bármilyen koncentrációjú oldattal tölthető. Elmondható, hogy egy egyszerű, alacsony konverzióval mért fotokémiai reakciónak általában a megvilágítási idővel egyenesen arányos termékmennyiséget kell adnia.<sup>12</sup>

## 2.5. Aktinometria

Az aktinométer olyan kémiai rendszer vagy fizikai eszköz, amellyel a fotonok számát a kémiai reaktor egy meghatározott helyére beérkező abszorbeáló sugárzásban elnyelt fotonok száma időegységenként meghatározható. Fotokémiában már több mint 70 éve alkalmazzák, mert viszonylag egyszerű és pontos módszernek tekinthető. A kémiai aktinométerek közé sorolhatók a gáz, folyadék, szilárd és mikroheterogén fázisú rendszerek. A felsorolt aktinométerek az ultraibolyától infravörösig terjedő hullámhossz-tartományban használhatók. A kémiai aktinométerben a fotokémiai konverzió közvetlenül a fotonok számával függ össze.

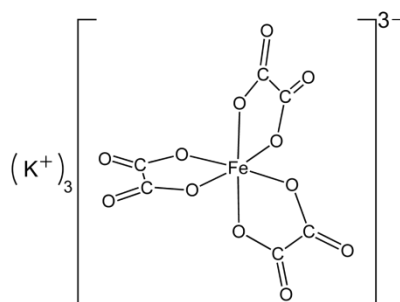
A létrehozott aktinométernek a következő követelményeknek kell megfelelnie:

- A fotokémiai rendszernek egyszerűnek és jól tanulmányozottnak kell lennie. A fotoreakciónak jól meghatározottnak, könnyen ellenőrizhetőnek és kísérleti körülmények között reprodukálhatónak kell lennie.
- A kvantumhasznosítási tényezőknek pontosan ismertnek kell lennie számos hullámhosszra.
- Fontos, hogy a kémiai komponenseknek termikusan stabilak legyenek, hogy kizárják a sötét reakciók okozta komplikációkat.
- Az analitikai módszereknek egyszerűnek kell lenniük. A közvetlen spektrofotometriás analízis előnyös.
- A rendszernek nagy érzékenységet kell mutatnia.
- A fotokémiai rendszer kezelése és az abszorbeált fotonok számának kiértékelése egyszerű és egyértelmű legyen.
- Az aktinometriás anyagot könnyű legyen szintetizálni és tisztítani. Lehetőleg legyen kereskedelmi forgalomban kapható. A hulladék ártalmatlanításának egyszerűnek kell lennie.<sup>14</sup>

Néhány példa folyadék fázisú kémiai aktinométerekre:<sup>14</sup>

- A víz fotohomolízise 0,2-0,3 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú metanol oldatban.<sup>15</sup>
- Etanol fotolízise (Farkas-aktinométer).<sup>16</sup>
- Hidrogén-azid fotolízise.<sup>17</sup>
- Glükóz fotolízise.
- Az uranyl-oxalát [dioxouránium(VI)-oxalát] fotolízise.<sup>18</sup>
- Malachitzöld leukocianid fotoionizációja enyhén savanyított etanolban.
- Klórecetsav fotohidrolízise.
- Azobenzol fotoizomerizációja.
- Kálium-peroxo-diszulfát / terc-butil-alkohol oxigénnel dúsított vizes közegben.
- Kálium-jodid vagy kálium-jodát vizes közegben.
- 1,1-Difenil-szilil-ciklobután fotolízise.
- Ciklohepta-1,3-dién fotoizomerizációja.
- 3-(2-Hidroxifenil)-2-propénsav fotoizomerizációja vizes közegben.
- Adenin fotolízise.
- A *p*-benzokinon fotoredukciója vizes közegben.
- Fenil-glioxilsav fény általi dekarboxilációja.
- Hidrogén-peroxid fotolízise.
- Kálium-ferrioxalát fotoredukciója.<sup>18</sup>
- 2,3-Dimetilbut-2-én érzékeny fotooxigenizációja.
- Jodidion fotooxidációja, szénsavas vízzel pufferelt oldatban.
- Nátrium-nitrát/benzoésav vizes közegben.
- Difenilmetanol fotoredukciója benzolban.
- Metil-butyl-keeton fotolízise.
- Tiokarbamid fotooxidációja.
- 2-Metil-2-fenilpropán fotolízise.
- Ciklohexa-1,3-dién érzékeny fotoizomerizációja.
- 9,10-Dimetilantracén érzékeny fotooxigenizációja.
- Nátrium-nitrit/benzoésav savas közegben.

A méréseim során ezek közül a kálium-[triszoxaláto-ferrát(III)]-trihidrát fotoredukcióját használtam aktinométerként. Ezt a IUPAC által is elfogadott standard módszert először C.G. Hatchard és C.A. Parker alkalmazta 1956-ban.<sup>18</sup> A méréseket 250-500 nm hullámhossz-tartományban végezték. A komplexet fényérzékenysége miatt fontos sötétben tárolni, a mérés során a reakcióelegy inhomogenitásának elkerülése végett az állandó kevertetést biztosítani. Az élénkzöld oktaédes komplexben a vas +3-as oxidációs állapotban van.



**5.ábra: Kálium-[triszoxaláto-ferrát(III)] szerkezeti képlete**

A komplex anion oldat fázisban, savas közegben fény hatására bomlik. A komplex központi vas(III)-ionja vas(II)-ionná redukálódik a fotokatalizált folyamat során, míg az oxaláto ligandum oxidálódik széndioxidá. A reakció kvantumhasznosítási tényezője jól ismert.



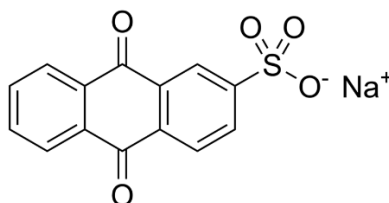
A kálium-[triszoxaláto-ferrát(III)]-trihidrát ideális általános célú kémiai aktinométer képez, a hullámhosszak széles skáláján használható, és sok célra kiválóbb az uranil-oxalátnál, amit elődjeként használtak:

- Nagy érzékenység; körülbelül ezerszer nagyobb, mint az uranil-oxalaté.
- Nagy pontosság; minden körülmények között ugyanolyan pontos, mint az uranil-oxalát, és lényegesen pontosabb az alacsony fényintenzitások mérésénél.
- A fotolit és a fotolízistermékek nagy stabilitása.
- Egyszerű működés.
- Nagyon széles intenzitástartományban történő működés.
- A kvantumhatásfok nem függ kritikusan az oldat összetételétől.

Munkám során Lehóczki Tímea, Józsa Éva és Ösz Katalin által írt Ferrioxalát-aktinometria online spektrofotometriás detektálással című cikke alapján végeztem aktinometriás méréseim, ahol már az előzőekben leírt módszert továbbfejlesztették: az eredeti módszer szerint a képződő Fe(II) mennyiségét 2,2'-dipiridillel vagy *o*-fenantrolinnal való komplexképzés után, spektrofotometriásan határozzák meg. A reakcióban keletkező Fe(II)-ionok *o*-fenantrolinnal (phen) intenzív vörös színű, ferroinnak nevezett komplexet képeznek ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ), amelynek koncentrációja az irodalom alapján az 510 nm-en végzett abszorbancia mérésel könnyen meghatározható. Az *o*-fenantrolin helyett dipiridillel (bipy) is elvégezhető a mérés, ahol a Fe(II)ionok a dipiridillel vörös színű komplexet ( $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ) hoznak létre. A komplex koncentrációja 520 nm-en történő abszorbancia mérésel meghatározható. Az irodalomban megtalálható moláris abszorpciós koefficiens értékek a következők: a ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ) esetében 11361  $\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ , a ( $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ) komplexnél ez az érték 7171  $\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ .<sup>19</sup> Azonban ha az aktinometriát a spektrofotométer fényintenzitásának a mérésére használjuk, akkor nem kell a képződött Fe(II) koncentrációjának méréséhez külön spektrofotometriás mérést végezni, hanem a minta spektrális változásából (azaz az elbomlott Fe(III)-komplex koncentrációjának a követésével) a képződött Fe(II) mennyisége közvetlenül is számolható.<sup>20</sup>

### 3. Kísérleti körülmények

#### 3.1. Felhasznált vegyszerek



6. ábra: A nátrium-antrakinon-2-szulfonát szerkezete

Méréseim során Sigma-Aldrich Kft.-től vásárolt, analitikai tisztaságú nátrium-antrakinon-2-szulfonát-származékkal dolgoztam. A kezdeti mérések során  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, a későbbiekben  $3,0 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatokkal dolgoztam a fotoreakció könnyebb követhetősége miatt. A koncentrációkat a térfogat és a bemért antrakinon-származék tömegének ismeretében számítottam ki. Oldószerként minden esetben desztillált vizet alkalmaztam. A törzsoldatot fényérzékenysége miatt sötétben tároltam. Egyes méréseim során a törzsoldatom átbuborékolattam O<sub>2</sub>, illetve N<sub>2</sub> gázzal.

Az aktinometriás mérések során használt kálium-[triszoxalato-ferrát(III)]-trihidrátot kálium-oxalát és vas(III)klorid reakciójával állítottam elő egy korábbi laborgyakorlat során, Dr. Lengyel Béla: Általános és szerves kémiai praktikumában leírtak alapján.<sup>21</sup> Aktinometriás mérésekhez a komplexet 0,050 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kénsavban oldottam. 50,0 cm<sup>3</sup>-s oldatokat készítettem 0,026-0,027 g komplex bemérésével, ebből 2,5 cm<sup>3</sup> oldattérfogatot pipettáztam 1,00 cm úthosszú kvarcküvetába. A készített oldatot és komplexet fényérzékenysége miatt szintén sötétben tároltam.

#### 3.2. Alkalmazott mérési módszerek

##### 3.2.1. UV-látható spektrofotometria

A mérések során az antrakinon származék reakcióit UV-látható spektrofotometria segítségével vizsgáltam, melyeket szobahőmérsékleten végeztem 1,00 cm úthosszú kvarcküvetében, kinetikai mérések során mágneses kevertetés mellett. Ehhez Analytik Jena SPECORD S600-as diódásoros spektrofotométert használtam, mely deutérium- valamint halogénlámpa fényforrással rendelkezik, illetve WinASPECT szoftverrel



vezérelt. A spektrumfelvétel 180-1100 nm között történt, melyből kiértékelés során több esetben csak a 200-550 nm-ig terjedő tartományt használtam. Az Analytik Jena SPECORD S600-as diódasoros spektrofotométernél kétféle módon van lehetőség a kinetikai görbék felvételére: az egyik esetben a „shutter always open” funkció be van kapcsolva, ami azt eredményezi, hogy a mintán nem csak a spektrumok felvétele közben, hanem folyamatosan áthalad a fotométer lámpáinak a fénye. A másik lehetőség, hogy a „shutter always open” funkciót kikapcsoljuk, ekkor csak a spektrumok felvételének ideje alatt (általában 51 ms/spektrum) halad át fény a mintán, két mérés között pedig bezáródik a fényzár, és így nem éri a megvilágítás a mintát.

Ezen kívül felhasználtam egy száloptikás Avantes StartLine AvaSpec-2048 típusú AvaSoft 8.0 szoftverrel vezérelt hordozható spektrofotométert is a nagyintenzitású UV lámpa által emittált energia meghatározására. A műszer AvaLight-DHc fényforrással rendelkezik, ami egy kombinált deutérium-halogén fényforrás.

### **3.2.2. Nagy intenzitású UV lámpa**

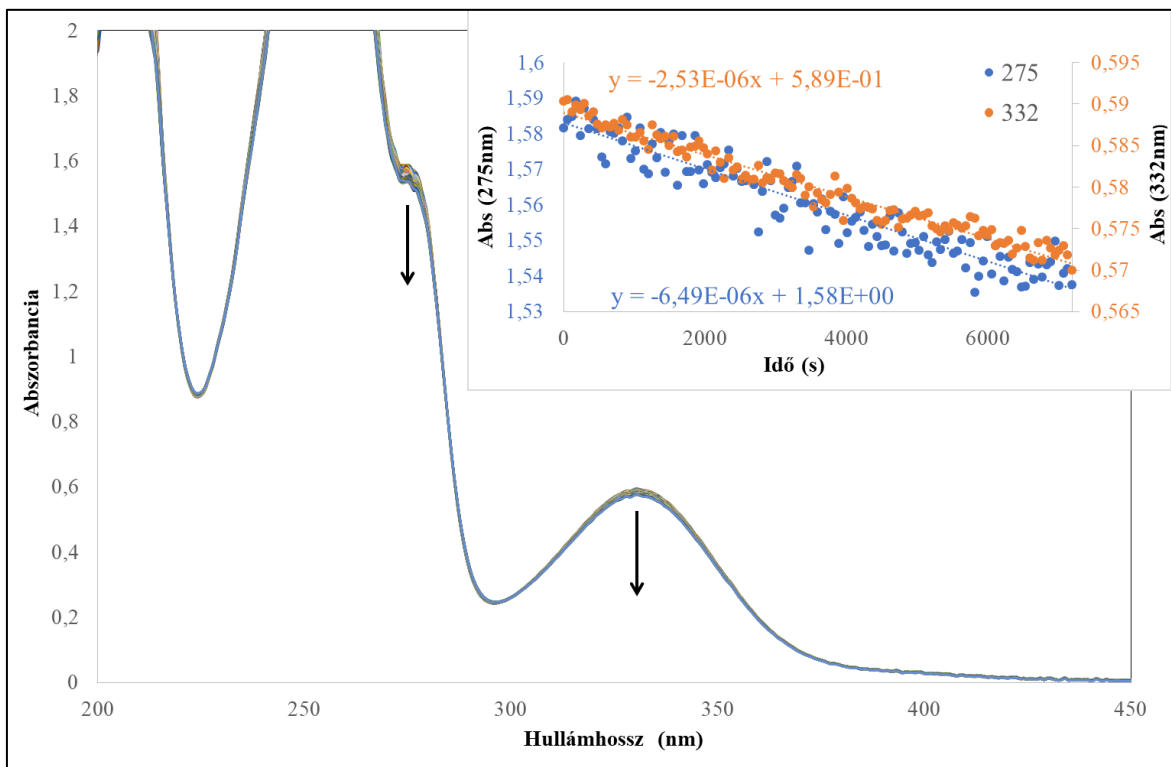
A nátrium-antrakinon-2-szulfonát fotoreakciójának feltérképezése során felhasználtam egy UVP UVGL-58-UV, 6 wattos, 254/365 nm-es hullámhosszon emittáló nagy intenzitású UV lámpát is.

A későbbiekben ugyanezzel a lámpával kiegészített spektrofotométeren végeztem aktinometriás méréseim.

## 4. Mérési eredmények és kiértékelésük

### 4.1. Előmérések

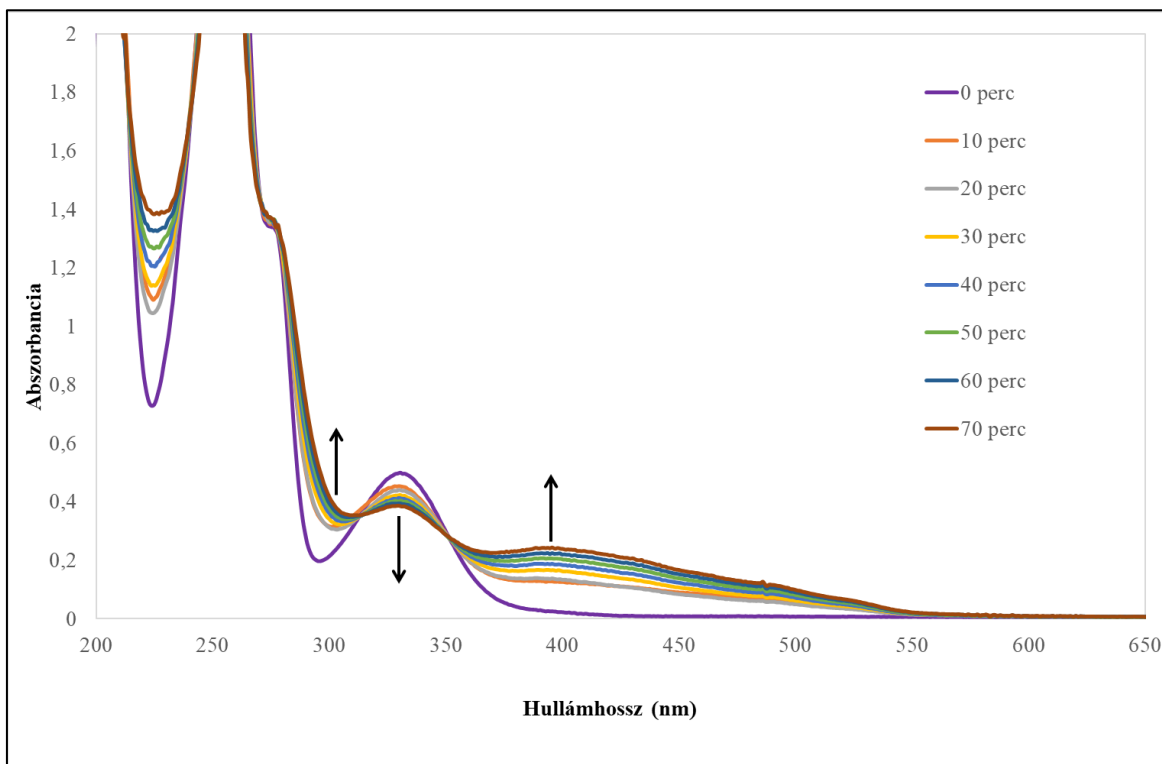
Kezdeti mérések során  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldattal dolgoztam, a nátrium-antrakinon-2-szulfonát ebben a koncentrációban jól oldódott desztillált vízben. Az első kinetikai mérés során megbizonyosodtam róla, hogy valóban játszódik-e le fotoreakció. A kétórás mérés során 275 és 332 nm hullámhosszon látható volt az abszorbancia csökkenés az idő során, ami mutatta a fotoreakciót. Az ábrán látható az előbb említett két kinetikai görbe és meredekségük, illetve, hogy mindkettő lineáris. Azt is megállapíthatjuk az adatok (meredekség és tengelymetszet) alapján, hogy mindkét hullámhosszon a 2 óra alatt bekövetkező abszorbancia csökkenés a kezdeti abszorbanciáknak 3,0 %-a, azaz valóban a reakciónak a kezdeti sebességét követjük a mérés során.



**7.ábra: A nátrium-antrakinon-2-szulfonát fotokémiai bomlása diódasoros spektrofotométerben követve 2 óráig, illetve az ábrába beszúrva a kinetikai görbék 275 és 332 nm hullámhosszon.  $c = 1,01 \cdot 10^{-4}$  M,  $t_{max} = 7200$  s**

## 4.2. Fotokémiai mérések nagy intenzitású UV lámpával történő megvilágítás esetén

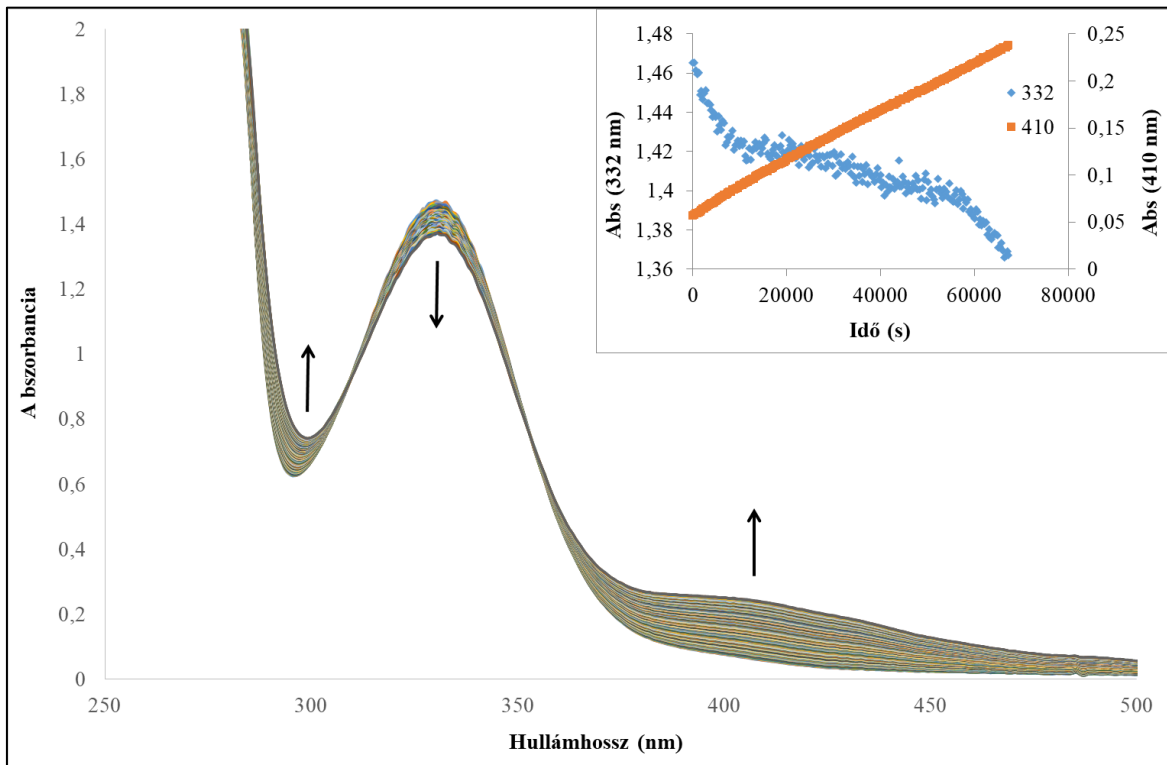
Méréseim egy részéhez felhasználtam egy nagy intenzitású UV lámpát is. Ezek során a mérések során az alkalmazott törzsoldat koncentráció  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> volt. Ahogy a korábbi mérések során is, itt is 332 nm-en jól látható abszorbancia csökkenés figyelhető meg a megvilágítás időtartamának növelésével. Ezzel szemben 410 nm-en abszorbancia növekedés látható. Ezen kívül megfigyelhető legalább két izobesztikus pont is 312 és 353 nm hullámhossz értékeken. Ezeknél a méréseknél már sokkal jelentősebb mértékű átalakulás látható, mint amikor csak a fotométer lámpája hajtotta a fotoreakciót. Így ezekből az eredményekből (pontosabban: az izobesztikus pontok jelenlétéből) megállapíthatjuk, hogy a reakció végterméke köztitermékek mérhető felhalmozódása nélkül alakul ki a megvilágítás hatására. Izobesztikus pont(ok) ugyanis akkor jelennek meg a spektrumon, ha két kémiaiailag elkülöníthető anyagfajta moláris abszorbanciája egyenlő, és ez a két anyagféle közvetlenül, köztitermék nélkül alakul át egymásba.<sup>22</sup>



8. ábra: A nátrium-antrakinon-2-szulfonát fotokémiai bomlása UVP UVGL-58-UV lámpával való megvilágítás hatására. A jelmagyarázatban a megvilágítás ideje van megadva.

$$c = 9,86 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

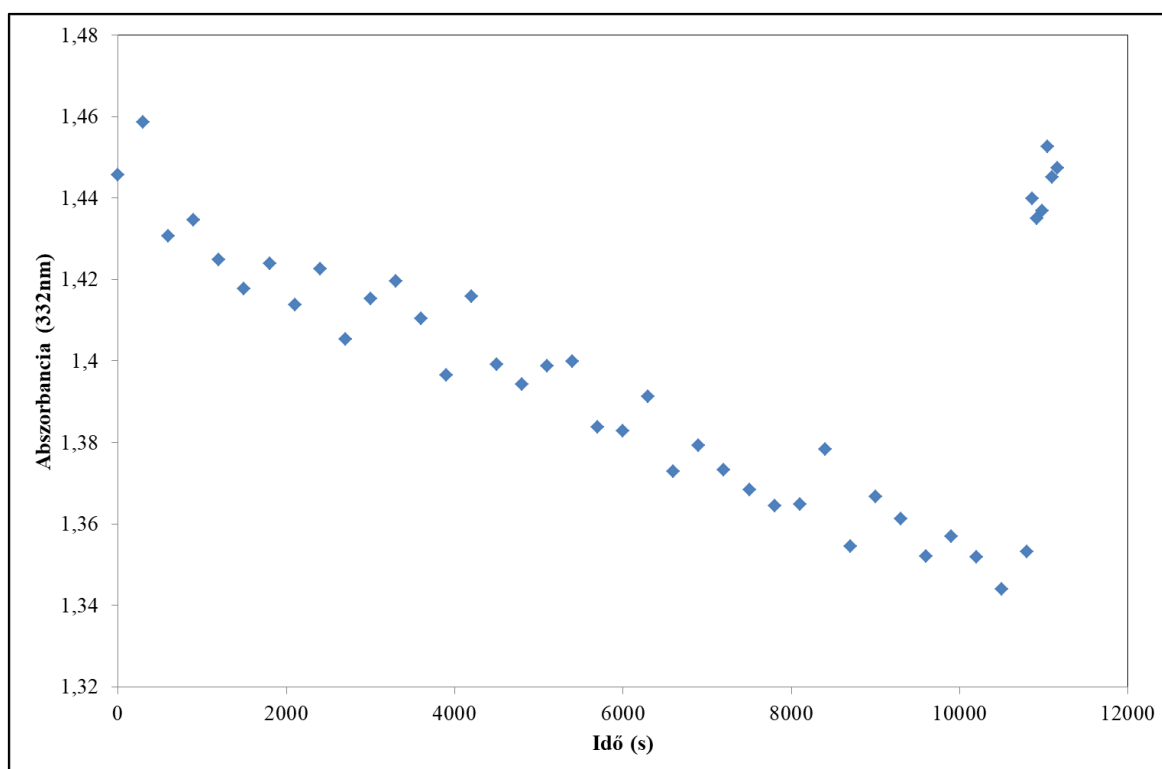
## 4.2. Fotokémiai mérések diódasoros spektrofotométerben való megvilágítással



**9.ábra: A nátrium-antrakinon-2-szulfonát fotokémiai bomlása diódasoros spektrofotométerben követve közel 19 óráig, illetve az ábrába beszúrva a kinetikai görbék 332 és 410 nm hullámhosszon.  $c = 2.94 \cdot 10^{-4}$  M,  $t_{max} = 67200$  s**

Kihhasználva az antrakinon-származék viszonylag jó vízdoldhatóságát a továbbiakban  $3,0 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>-s törzsoldatokkal dolgoztam. A fotoreakció minél nagyobb mértékű lejátszódása miatt, több egész éjszakás (18 óránál hosszabb) mérést is végeztem. A koncentráció növelése miatti abszorbancia növekedés miatt a 275 nm-es hullámhosszat nem használtam a kiértékelések során ( $A > 2$ ). A 332 nm-es csúcs azonban továbbra is jól használható maradt, az ezen az értéken ábrázolt kinetikai görbe mind a három 18 óra 40 perces mérés során S alakot mutatott, viszont 410 nm-en ábrázolva az abszorbancia változást továbbra is egyenest kaptam. A méréseket különböző időpontokban indítottam el, hogy kizárjam az éjszakai áram és a spektrofotométeren kívülről érkező fény esetleges befolyásoló hatásának lehetőségét. A kiértékelések során látható volt, hogy a 332 nm-en ábrázolt S alak független volt az előbb említettektől.

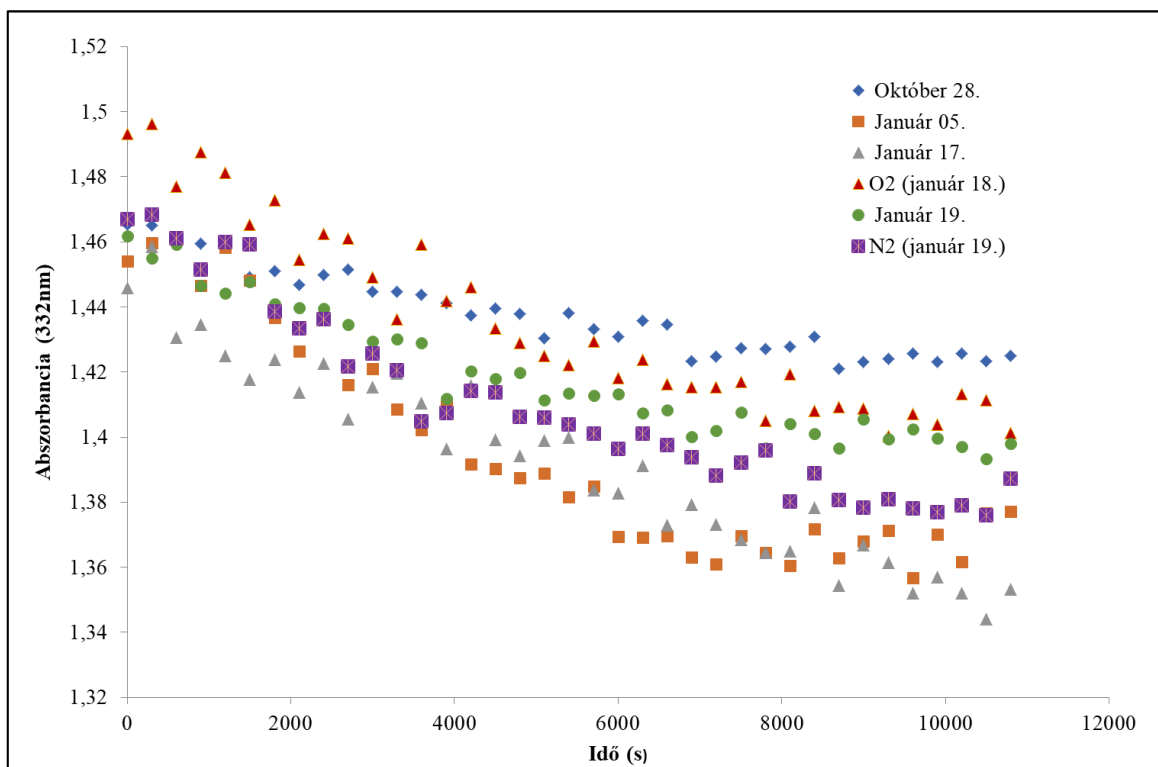
Az S alak arra engedett következtetni, hogy a reakció gyors-lassú és újabb gyors abszorbancia csökkenéssel járó szakaszra bontható, vagy hogy ezen a hullámhosszon már megjelenhet egy köztitermék is a mérés során. Az első lehetőséget feltételezve az ezt követő mérések során azt vizsgáltam, hogy a reakciót az első összesen 3 órás szakasz végéig elvívve, majd ezek után újabb mérést indítva a mintámon összeilleszthető-e a reakció második, lassabb szakaszával. Azt tapasztaltam, hogy amennyiben nem folyamatosan világítja a rendszert a spektrofotométer lámpája, már igen rövid idő eltelte után visszaáll a kezdeti állapot.



**10.ábra: A nátrium-antrakinon-2-szulfonát kinetikai görbéje 332 nm hullámhosszon 3 óra folyamatos világítással, majd folyamatos világítást megszüntetve további 6 spektrum percenkénti felvétele.  $c = 2.94 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $t_{max} = 11160 \text{ s}$**

Ugyanezeket a méréseket elvégeztem oxigénnel, illetve nitrogénnel átbuborékolgatott oldattal is, hogy a fény redukáló hatása utáni visszaoxidációt – ami a kezdeti abszorbancia értékre való azonnali visszaugrás magyarázata lehet – vizsgáljam, valamint kizárjam annak az eshetőségét, hogy a küvetében lévő levegő oxigénje, illetve az esetleges oldott oxigén okozhatja a tapasztaltakat. Sem a kezdeti abszorbancia értékhez való visszatérés sebességében, sem a reakció 3 órás szakaszának kinetikájában nem okozott számottevő eltérést az átbuborékolgatás akár nitrogén, akár oxigén esetén.

Ezt a lehetőséget azért is érdemes volt megvizsgálni, mert az 2,6-diklór-1,4-benzokinon (melyek szerkezetileg némiképp hasonlóak az antrakinonokhoz) vizes oldatban lejátszódó fotoreakciójának az egyik terméke az oxigéngáz, ami az oldószerként használt víz oxidációjában keletkezik, miközben a 2,6-diklór-1,4-benzokinon diklór-hidrokinonná redukálódik.<sup>23</sup>



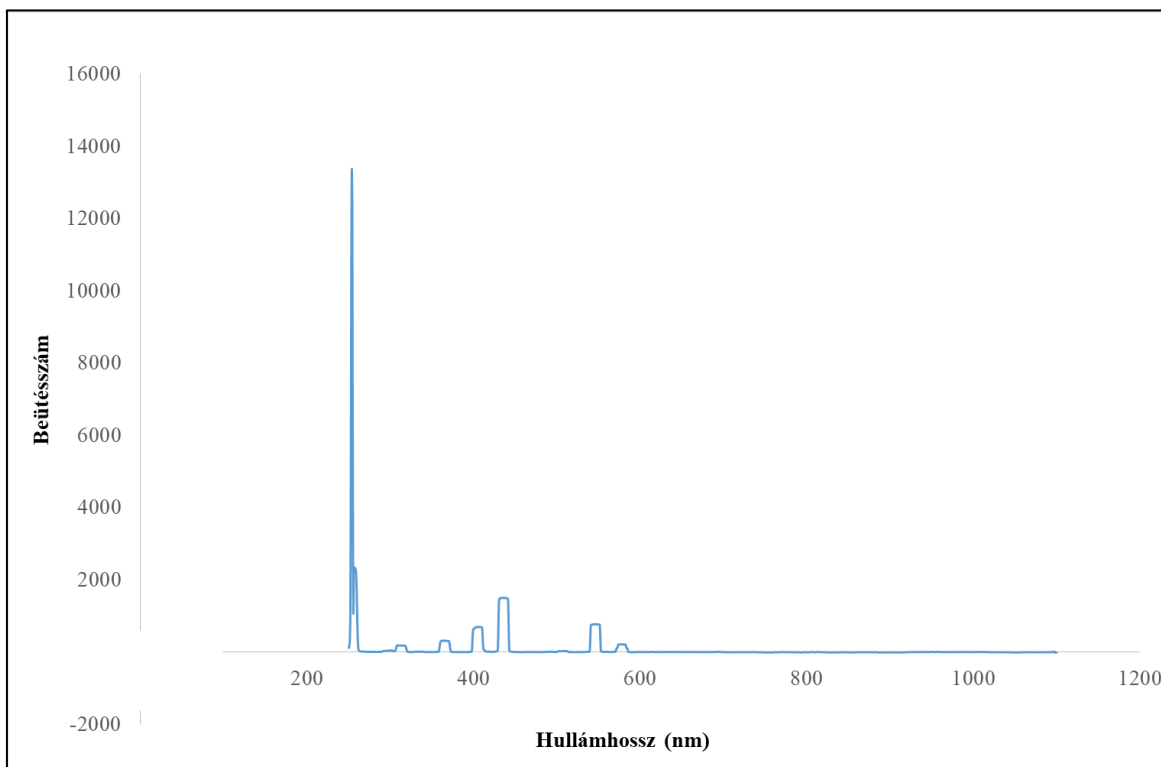
**11. ábra: A nátrium-antrakinon-2-szulfonát kinetikai görbéje 332 nm hullámhosszon 3 óra folyamatos világítással, jelmagyarázatban a megvilágítás napjának dátuma látható, illetve két esetben a minta előzetes átbuborékolatása N<sub>2</sub>, illetve O<sub>2</sub> gázzal.**

$$c = 2,94 \cdot 10^{-4} \text{ M}, t_{max} = 10800 \text{ s}$$

#### 4.4. Aktinometriás mérések

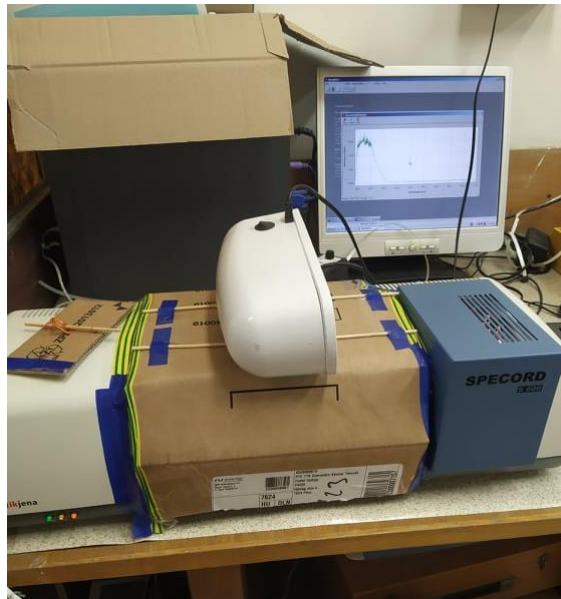
A későbbiekben összeállítottam egy berendezést, amelyben a nagy intenzitású UV lámpa fényével világítottam meg a kuvettám és egyidejűleg a spektrofotométer segítségével követtem a reakciót (lásd: 13. ábra). Az ilyen elrendezés mellett a mintára érkező fényintenzitást (tényleges emittált fotonszám és foton energia) aktinometriás mérésekkel határoztam meg.

Ehhez egy korábbi laborgyakorlat során készített kálium-[triszoxaláto-ferrát(III)] oktaéderes komplexből készítettem 50,0 cm<sup>3</sup> oldatot, oldószerként 0,050 mol/dm<sup>3</sup> kénsavat alkalmazva, 0,026-0,027g komplexet bemérve. A készített oldat 2,5 cm<sup>3</sup>-ét pipettáztam egy-egy méréshez a küvettába. A kinetikai mérések 15 percesek voltak 1 és 5 másodpercenkénti spektrumfelvétellel. Az első küvettányi oldatot minden méréssorozat esetében kétszer 15 percig vizsgáltam.

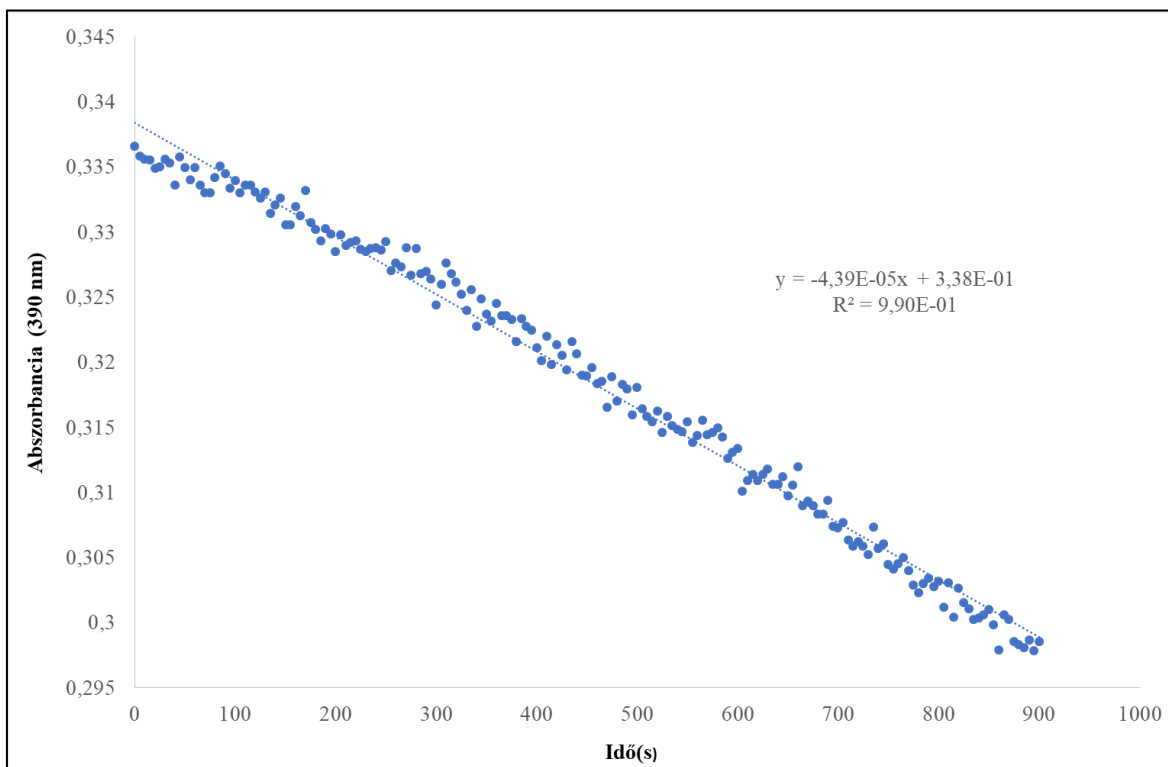


**12. ábra: UVP UVGL-58-UV lámpa energia spektruma Avantes száloptikás spektrofotométerrel mérve.**

A kiértékeléshez szükség volt a UVP UVGL-58-UV lámpa energia spektrumára is, melyet Avantes száloptikás spektrofotométerrel vettük fel úgy, hogy az y tengelyen a beütésszám, az x tengelyen a már megszokott módon a hullámhossz szerepelt. Ezt mutatja be a 12. ábra.



13. ábra: UVP UVGL-58-UV lámpával kiegészített Analytik Jena SPECORD S600-as diódásoros spektrofotométer



14. ábra: Kálium-[triszoxaláto-ferrát(III)]-trihidrát 0,05 M-os kénsavval készített oldatának kinetikai görbéje 390 nm hullámhosszon UVP UVGL-58-UV lámpával kiegészített spektrofotométeren. Mérés időtartama 15 perc volt 5 másodpercenkénti spektrumfelvétellel.

$$V = 2,5 \text{ cm}^3, c = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



Számolásokhoz az emissziós spektrum diagramon látható csúcsokhoz tartozó energiaértékeket használtam fel, a többi hullámhosszértéken nullának vettem a lámpa által emittált energiát. Ezen kívül a 390 nm-en mért kinetikai görbét ábrázoltam (14. ábra), és határoztam meg a meredekségét ( $dA/dt$ ).

A kiértékeléshez szükséges 0 időpillanathoz tartozó abszorbancia értékek ( $A_0$ ) a mérésekből szintén ismertek voltak. A kvantumhasznosítási tényezők 2 nm-enként megtalálhatóak a szakirodalomban,<sup>24</sup> ahogy a moláris abszorbanciák is. A következőkben a számolás menetét szeretném bemutatni. Ezt alkalmaztam minden aktinometriás mérésorozatra.

Első lépésként relatív emittált fotonszámot ( $N_{foton,rel}$ ) számoltam a mért relatív energia és a hozzá tartozó hullámhossz érték ( $\lambda$ , nm) reciprokának hányadosával. A relatív emittált fotonszám mértékegység nélküli.

$$N_{foton,rel} = \frac{E_{rel}}{1/\lambda} = E_{rel} \cdot \lambda \quad (1)$$

Ezután az elnyelt fotonok hányadát számoltam:

$$\frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-V_{minta} \cdot A_0} \quad (2)$$

Itt a minta térfogatát fontos volt figyelembe vennem, hiszen az UV lámpa fénye felülről világította a mintám, azaz a kivetta 1,00 cm-es úthossza nem lesz azonos azzal a rétegvastagsággal, amin az áthaladt fény mennyiségét szeretném meghatározni. A kivetta aljának 1,00 cm  $\times$  1,00 cm-es mérete miatt a bemért oldattérfogat azonos lesz a folyadékoszlop rétegvastagságával, vagyis a tényleges úthosszal. Ennek megfelelően a (2) egyenletben szereplő  $V_{minta}$  a minta  $\text{cm}^3$ -ben mért térfogata mértékegység nélkül.

Az előbbieken kiszámolt két érték szorzatával megkaptam a relatív elnyelt fotonszámot ( $N_{foton,elnyelt}$ ) minden mért hullámhossznál.

$$N_{foton,elnyelt} = \frac{I}{I_0} \cdot N_{foton,rel} \quad (3)$$

A relatív képződött termék mennyiségét ( $N_{p,rel}$ ) a relatív elnyelt fotonszám, és a hozzá tartozó hullámhossz értéken kikeresett kvantumhasznosítási tényező ( $\phi$ ) értékéből tudtam kiszámolni:

$$N_{P,rel} = N_{foton,elnyelt} \cdot \phi \quad (4)$$

Ezt összegezve az összes képződött terméket ( $\sum N_{P,rel}$ ) kapjuk.

$$\sum N_{P,rel} = \sum N_{foton,elnyelt} \cdot \phi \quad (5)$$

Az egy másodperc alatt képződött termék abszolút koncentrációja ( $\frac{dc_{termék}}{dt}$ , mol/dm<sup>3</sup>/s) a 390 nm-en ábrázolt kinetikai görbe meredeksége ( $dA/dt$ , s<sup>-1</sup>) és a 390 nm-hez tartozó moláris abszorbancia ( $\varepsilon(390nm) = 312 \text{ dm}^3/\text{mol}/\text{cm}$ ) hányadosával kapható meg. A (6) egyenletben  $\ell = 1,00 \text{ cm}$ .

$$\frac{dc_{termék}}{dt} = \frac{-dA/dt}{\varepsilon(390nm) \cdot \ell} \quad (6)$$

Az egész mintában egységnyi idő alatt képződött termék mennyisége ( $\sum N_P$ , s<sup>-1</sup>) az egy másodperc alatt képződött termék abszolút koncentrációját szorozva a dm<sup>3</sup>-ben megadott mintatérfogattal ( $V_{minta}$ , dm<sup>3</sup>) majd szorozva az Avogadro állandóval ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) számolható.

$$\sum N_P = \frac{dc_{termék}}{dt} \cdot N_A \cdot V_{minta} \quad (7)$$

Az egész mintában képződött termék mennyiségét ( $\sum N_P$ , s<sup>-1</sup>) osztva az összes képződött termékkel (relatív) ( $\sum N_{P,rel}$ ) és szorozva a relatív emittált foton számmal ( $N_{foton,rel}$ ), a tényleges emittált foton számot adja hullámhosszonként, ( $N_{foton}$ , s<sup>-1</sup>).

$$N_{foton} = \frac{\sum N_P}{\sum N_{P,rel}} \cdot N_{foton,rel} \quad (8)$$

Ezt összegezve megkapom a ténylegesen emittált összes foton számot ( $\sum N_{foton}$ , db foton/s).

A tényleges emittált foton energiája (E, J/s) hullámhosszonként a hullámhosszonkénti tényleges emittált foton szám és a Planck állandó ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ) szorzata, szorozva a fénysebesség ( $c = 299792458 \text{ m/s}$ ) és adott hullámhossz ( $\lambda$ , m) hányadosával.

$$E = N_{foton} \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (9)$$

Ezt összegezve megkapjuk a ténylegesen emittált foton energiát ( $\sum E, \text{J/s}$ ).

$$\sum E = \sum N_{foton} \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (10)$$

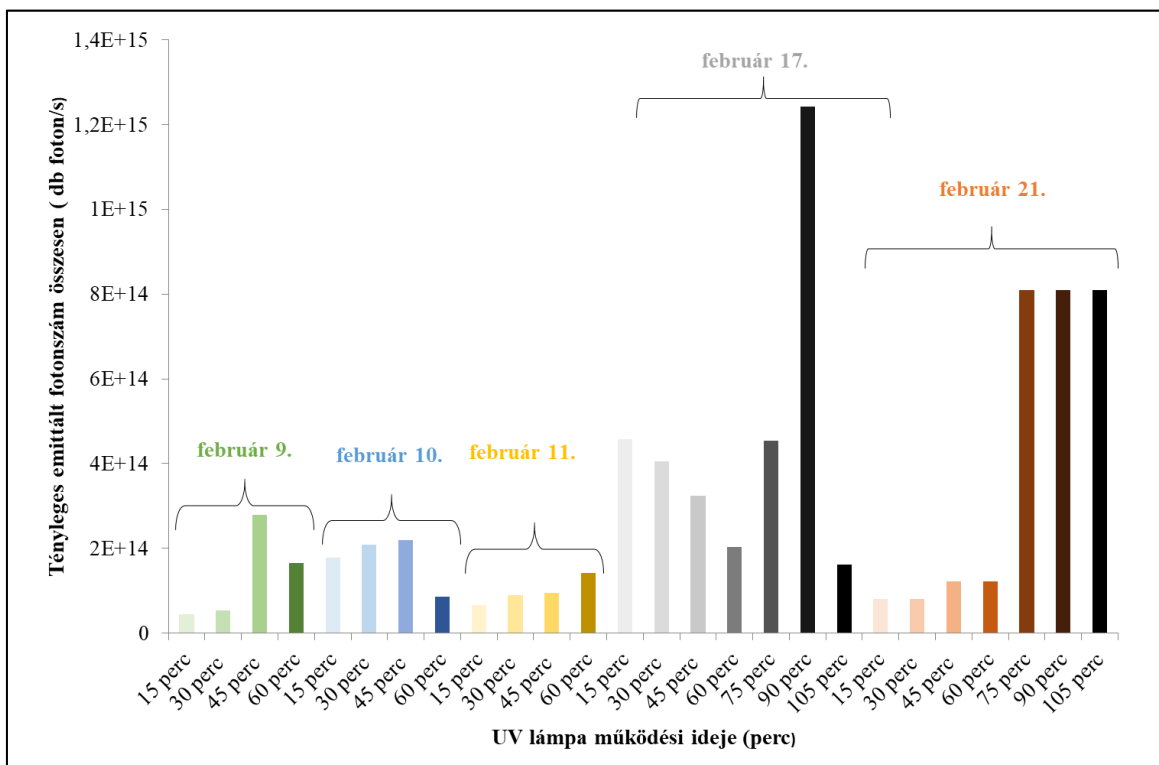
Az alábbi táblázat tartalmazza az összes mérésre a kinetikai görbe meredekségét és az összes ténylegesen emittált foton számot db foton/s, illetve összes ténylegesen emittált foton energiát J/s-ban megadva:

**1. táblázat: UVP UVGL-58-UV lámpával kiegészített spektrofotométeren végzett aktinometriás mérések kiértékelésének összefoglaló táblázata. (A második negyed óra esetén mindig az első küvettányi oldat világítását folytattam, a többi negyed órás idő intervallum kezdete előtt mindig újra pipettáztam 2,5 cm<sup>3</sup>-t az aznapi törzsolatomból)**

Dátum	UV lámpa működési ideje	Tényleges emittált foton szám összesen (db foton/s)	Tényleges emittált foton energia összesen (J/s)	Meredekség (1/s)	Kinetikai görbe alakja	Kinetikai görbe meredeksége/tényleges emittált foton szám összesen
09.febr	15 perc	4,43859E+13	3,1556037183156E-05	-1,10E-05	egyenes	-3,486E-01
	30 perc	5,40156E+13	3,84021756527E-05	-1,34E-05	egyenes	-3,489E-01
	45 perc	2,78404E+14	0,00019793024707106	-6,91E-05	eleje nem egyenes	-3,49E-01
	60 perc	1,64459E+14	1,1692184E-04	-4,08E-05	eleje nem egyenes	-3,49E-01
10.febr	15 perc	1,77572489272E+14	0,000126244552930	-4,39E-05	egyenes	-2,88E+00
	30 perc	2,08590927217E+14	0,000148297005126	-5,14E-05	egyenes	-2,89E+00
	45 perc	2,19343804133E+14	0,000155941726133	-5,42E-05	eleje nem egyenes	-2,88E+00
	60 perc	8,53775407514E+13	0,000060698870116	-2,11E-05	eleje nem egyenes	-2,88E+00
11.febr	15 perc	6,57919447417E+13	0,000046774557728	-1,63E-05	egyenes	-2,87E+00
	30 perc	8,93091677056E+13	0,000063494046830	-2,21E-05	egyenes	-2,87E+00
	45 perc	9,41325627904E+13	0,000066923223042	-2,33E-05	eleje nem egyenes	-2,87E+00
	60 perc	1,41819007105E+14	0,000100825737266	-3,51E-05	eleje nem egyenes	-2,87E+00
17.febr	15 perc	4,57611E+14	3,2533714623824E-04	-1,13E-04	egyenes	-2,88E+00
	30 perc	4,05501E+14	2,8828978399590E-04	-1,00E-04	egyenes	-2,88E+00
	45 perc	3,23823E+14	2,3022069255225E-04	-8,00E-05	eleje nem egyenes	-2,88E+00
	60 perc	2,0251E+14	1,4397405881186E-04	-5,00E-05	eleje nem egyenes	-2,88E+00
	75 perc	4,53459E+14	3,2238543890256E-04	-1,12E-04	eleje nem egyenes	-2,88E+00
	90 perc	1,24309E+15	8,8376739365703E-04	-3,08E-04	eleje nem egyenes	-2,87E+00
21.febr	105 perc	1,61426E+14	1,1476545680268E-04	-4,00E-05	eleje nem egyenes	-2,87E+00
	15 perc	8,10234E+13	5,7603335749454E-05	-2,00E-05	eleje nem egyenes	-2,88E+00
	30 perc	8,10258E+13	5,7605038923120E-05	-2,00E-05	eleje nem egyenes	-2,88E+00
	45 perc	1,21536E+14	8,6405664613125E-05	-3,00E-05	eleje nem egyenes	-2,88E+00
	60 perc	1,21303E+14	8,6240181447465E-05	-3,00E-05	eleje nem egyenes	-2,87E+00
	75 perc	8,09594E+14	5,7557817558815E-04	-2,00E-04	eleje nem egyenes	-2,88E+00
	90 perc	8,09305E+14	5,7537253324227E-04	-2,00E-04	eleje nem egyenes	-2,88E+00
105 perc	8,0896E+14	5,7512756608069E-04	-2,00E-04	eleje nem egyenes	-2,88E+00	

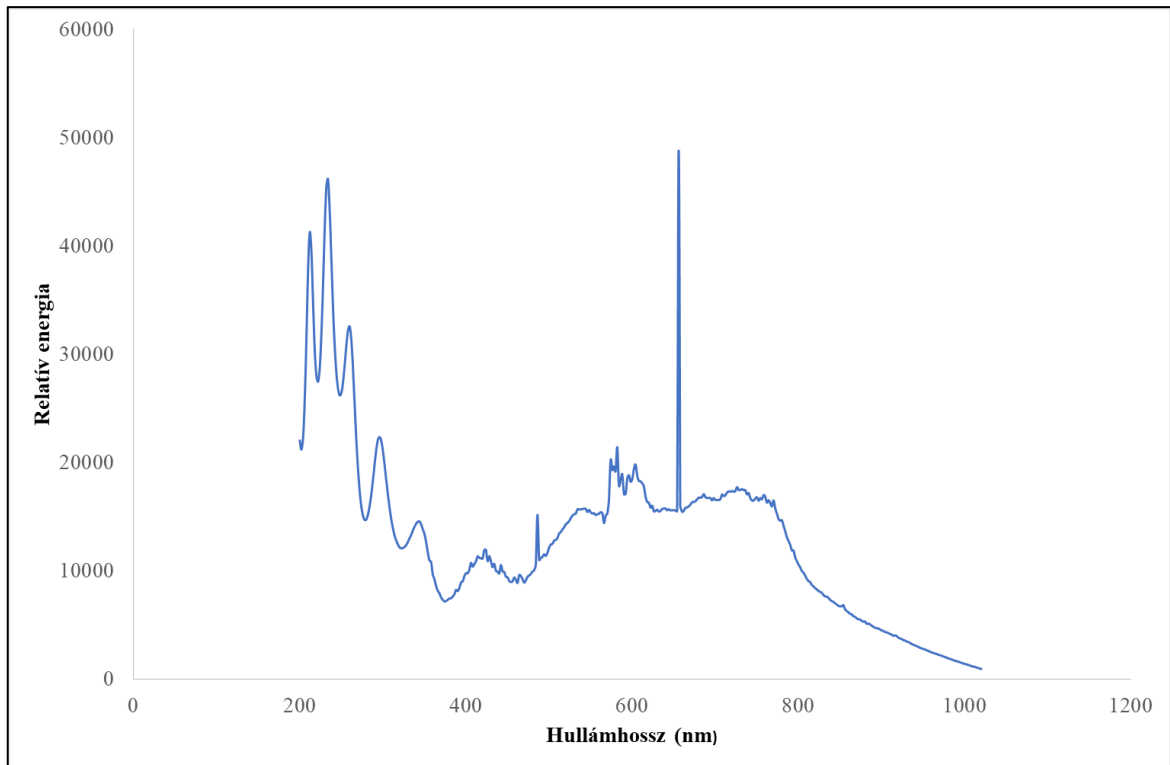
Az alábbi oszlopdiagramon szintén a számolt értékek láthatók. Megfigyelhető, hogy a megvilágítási idővel jellemzően nő a fényintenzitás, ám ez nem egyenletes és az adatok jelentősen szórnak. A lámpa fényintenzitása még másfél óra folyamatos működés után se volt stabilnak mondható. A kiértékelések során a spektrofotó méter lámpájának

fényintenzitását elhanyagoltuk, mivel ez csak a spektrumfelvétel idejére világította meg a mintát, és az UV lámpához képest lényegesen kisebb fényintenzitással.

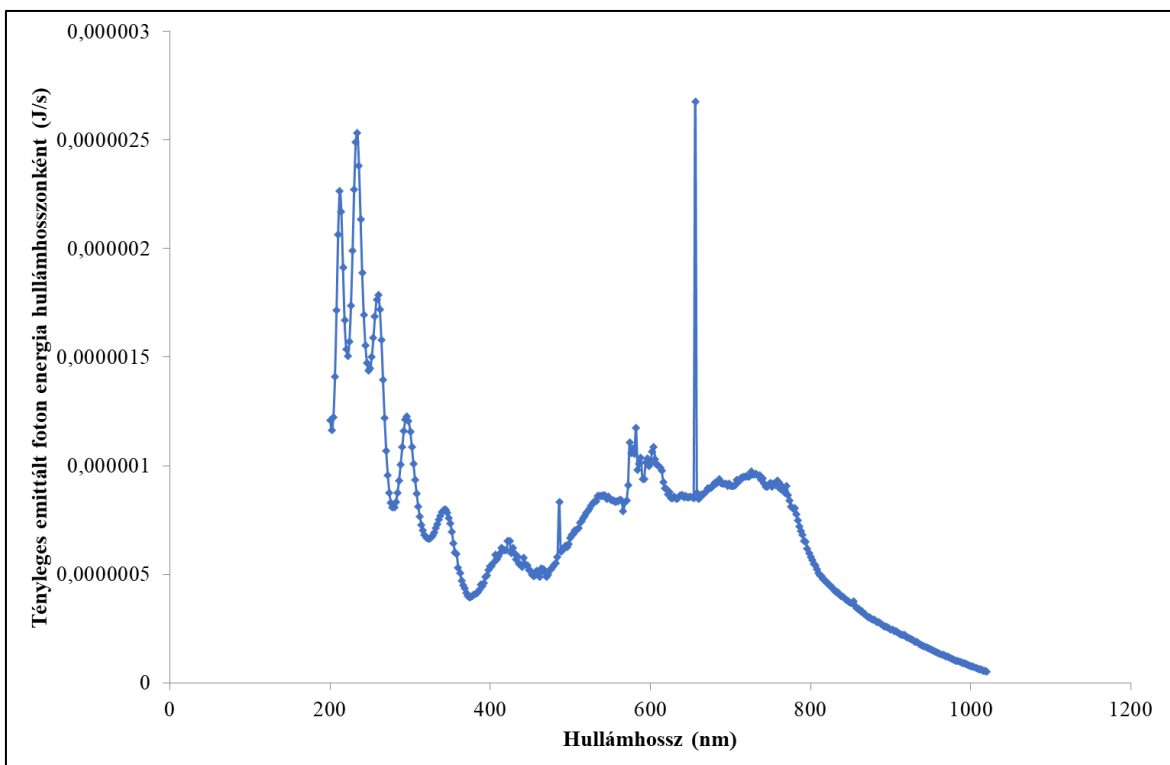


**15. ábra: Az aktinometriás számolások során számított tényleges emittált össz fotonszám ábrázolása mérési naponként és kinetikai mérésenként (egy mérés 15 percig tartott.) (A második negyed óra esetén mindig az első küvettányi oldat világításást folytattam, a többi negyed órás idő intervallum kezdete előtt mindig újra pipettáztam 2,5 cm<sup>3</sup>-t az aznapi törzsoldatomból)**

Aktinometriás mérés készült csak a használt spektrofotométer lámpa fényintenzitásának meghatározására is „shutter always open” funkció esetén. Ehhez a számolások az UV lámpa esetén már ismertetett módon történtek, annyi különbséggel, hogy a második egyenlet esetén nem kellett a minta térfogattal korrigálnunk a mért kezdeti abszorbanciákat, hiszen ott az 1,00 cm-es úthosszú küvettán haladt át a fény. Ahogy a korábbiakban, itt is szükség volt a lámpák energia spektrumára (16. ábra). Ezen lámpák kalibrálása esetén 30 perces méréseket végeztünk. A 390 nm-en mért kinetikai görbe meredeksége ( $dA/dt$ )  $-4,39 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  volt, a végzett számolások esetén a tényleges emittált foton energia összesen  $\sum E = 2,98 \cdot 10^{-4} \text{ J/s}$  nak adódott, az összesen emittált fotonszám pedig  $\sum N_{foton} = 7,72 \cdot 10^{14}$  db foton/s-nak adódott. A hullámhosszanként emittált energiát mutatja be a 17. ábra.



16. ábra: Analytik Jena SPECORD S600-as diódasoros spektrofotométer energia spektruma



17. ábra: Analytik Jena SPECORD S600-as diódasoros spektrofotométerre számolt tényleges emittált foton energia értékek hullámhosszonként.  $V = 2,5 \text{ cm}^3$

Ha ezeket az energia és fotonszám értékeket összehasonlítjuk egyrészt egymással, másrészt hasonló készülékeken meghatározott értékekkel ( $\sum N_{foton} = 1,5 \cdot 10^{15}$  db foton/s),<sup>20</sup> azt láthatjuk, hogy nagyságrendileg egyezik az általam meghatározott érték a korábban hasonló típusú spektrofotométerre kapott értékkel. A kinetikai görbékből (az aktinometriás méréséből is, és a nátrium-antrakinon-2-szulfonátnál kapottakból is) látszik ugyanakkor, hogy az UV lámpa esetében – habár az emittált fotonszám nem nagyon különbözik a spektrofotométer lámpái által emittált fotonszámtól – sokkal gyorsabb a fotoreakció, ugyanis az UV lámpa abban a hullámhossz tartományban emittálja a fotonokat, amelyben a minták el tudják nyelni, míg a spektrofotométer által kibocsátott fotonok jelentős része (a 450 nm feletti hullámhossz tartomány) nem nyelődik el, így fotoreakciót sem képes indukálni.

## 5. Összegzés

A megújuló energiaforrások kiemelten fontos szerepet kapnak a jövőben az emberiség növekvő energiaigényének biztosításában. A napenergia lehetséges hasznosítása, a napfény kémiai energiává történő átalakítása megoldható többek között újratölthető akkumulátorokkal, napelemekkel, átfolyásos galvánecellákkal. Utóbbiakban a kinonok, antrakinonok ismert fényérzékenyséjük, és különböző szubsztituensek révén változtatható tulajdonságaik miatt jól használhatók. Megfelelő származék alkalmazásával az átfolyásos galvánecella hatékonysága optimalizálható.

Dolgozatom során a nátrium-antrakinon-2-szulfonát vegyülettel végeztem UV-Vis spektrofotometriás méréseket, hogy fotoreakcióit feltérképezsem. Több aktinometriás mérést is végeztem egy nagy intenzitású UV lámpával kiegészített spektrofotométeren, mely a későbbiekben alkalmas lehet a származék spektrális sajátosságainak további vizsgálatára.

Az antrakinon származék vizes oldatát vizsgálva 332 nm hullámhosszon abszorbancia csökkenés, míg 410 nm hullámhosszon abszorbancia növekedés volt megfigyelhető. Hosszabb (egész éjszakás) mérések esetén, a 332 nm-en mért kinetikai görbe S alakot mutatott, míg a 410 nm-en meghatározott kinetikai görbe egyenes volt.

332 nm-en, hosszú idejű megvilágítás esetén a reakció három szakaszra bontható: egy 3 órás szakaszra, ahol jelentősebb mértékben változik az abszorbancia, ezt egy kisebb abszorbancia változással járó szakasz követ, végül pedig még egy „gyors” szakasszal zárul. Amennyiben a 3 órás első szakasz végén leállítottam az oldatom megvilágítását, azt tapasztaltam, hogy igen rövid idő alatt a kezdeti abszorbancia értéket kapom újra a spektrumon. Az oxigénnel, illetve nitrogénnel való átbuborékoltatás nincs hatással erre.

Készítettem egy berendezést, melyben nagy intenzitású UV lámpával egészítettem ki a diódasoros spektrofotométert, lehetővé téve az oldatban végbemenő fotoreakció gyorsítását. Ezt azzal értem el, hogy a kiegészítő lámpa emissziós spektruma sokkal nagyobb mértékben átfed a nátrium-antrakinon-2-szulfonát oldat abszorpciós spektrumával, mint a fotométer lámpáié. Ezzel a berendezéssel több aktinometriás mérést is végeztem. A mérési eredményekből látható, hogy az általam vizsgált maximálisan 105 percnyi folyamatos működése mellett az UV lámpa fényintenzitása (nagyságrendileg  $10^{14}$  db foton/s körül volt az összesen emittált fotonszám) nem volt stabilnak mondható. Erre a

későbbiekben megoldás lehet akár küvetta váltós berendezésen párhuzamosan követni az antrakinon oldat fotokémiai reakcióját, illetve a ferri-oxalátos aktinométer fotokémiai bomlását, ám erre szakdolgozati munkám alatt már nem került sor.

Aktinometriás módszerrel nem csak az UV lámpát tartalmazó összeállításnak az emittált fotonszámát és fotonenergiáját, hanem a diódasoros spektrofotométer lámpáinak ezen paramétereit is meghatároztam. Erre szükség van minden olyan esetben, amikor diódasoros spektrofotométert alkalmazunk fotoreaktorként egy fotokémiai reakció kinetikájának a vizsgálatához (ahogyan ezt én is tettem a nátrium-antrakinon-2-szulfonát oldat fotokémiai bomlásának vizsgálata esetében). Az UV lámpával szemben a diódasoros spektrofotométer lámpáinak a fényintenzitása stabil ( $\sum N_{foton} = 7,72 \cdot 10^{14}$  db foton/s).



## 6. Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Ósz Katalinnak a rengeteg segítséget, támogatást, útmutatást, amivel hozzájárult dolgozatom létrejöttéhez.

Szintén köszönet illeti Dr. Csekő Györgyöt, aki a spektrofotométerekkel felmerülő esetleges kérdések és problémák esetén mindig lelkiismeretesen segített. Szeretném megköszönni továbbá Bedő Árminnak, hogy segített a nagy intenzitású UV lámpával kiegészített spektrofotométer megépítésében, és bármilyen egyéb felmerülő technikai problémában. Köszönöm továbbá Szuroczki Péternek, hogy nagy intenzitású UV lámpáját használhattam méréseim során. Köszönöm Dr. Lente Gábornak is a segítséget a száloptikás spektrofotométeres mérésekkel, valamint Illés Gergelynek, hogy egy korábbi méréseivel hozzájárult dolgozatom létrejöttéhez.

Szeretném megemlíteni macskámat, Ribiszkét, aki a dolgozatírás során kitartóan és fáradtságot nem ismerve őrizte lelki békémet dorombolásával.

Végül, de nem utolsó sorban köszönet illeti a Fizikai Kémia és Anyagtudományi valamint az Általános és Szervetlen Kémia Tanszékeket, hogy a munkámhoz szükséges műszereket és eszközöket biztosították.

## 7. Irodalomjegyzék

- <sup>1</sup> Encyclopedia Britannica:  
<https://www.britannica.com/science/photochemicalreaction/additional-info#history>
- <sup>2</sup> 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>
- <sup>3</sup> H. Koblitz, **Anthraquinones**, *Phytochemicals in plant cell cultures*, 113-139 (1988) <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-715005-5.50014-5>
- <sup>4</sup> 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>
- <sup>5</sup> 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>
- <sup>6</sup> Józsa 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>
- <sup>7</sup> Illés Gergely, **Szubsztituált 1,4-benzokinon- és antrakinonszármazékok spektrális és redoxisajátosságai**, Szakdolgozat, Pécsi Tudományegyetem (2021)
- <sup>8</sup> S. Hasimoto, K. Kano, H. Okamoto, **The Photochemical reaction of 1,4-benzoquinone in Water**, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 45, 966 (1972) <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.966>
- <sup>9</sup> 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>
- <sup>10</sup> 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>
- <sup>11</sup> M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, **Progress in Flow Battery Research and Development**, *Journal of the Electrochemical Society*, 158, R55-R79 (2011) <https://doi.org/10.1149/1.3599565>
- <sup>12</sup> I. Fábrián, G. Lente, **Light-induced multistep redox reactions: The diode-array spectrophotometer as a photoreactor**, *Pure and Applied Chemistry*, 82, 1957-1973 (2010) <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-11-16>
- <sup>13</sup> A.P. Oliveira, R.B. Faria, **The Chlorate–Iodine Clock Reaction**, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 18022-18023 (2005) <https://doi.org/10.1021/ja0570537>
- <sup>14</sup> H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, **Chemical Actinometry**, *Pure and Applied Chemistry*, 76, 2105-2146 (2004) <http://dx.doi.org/10.1351/pac200476122105>
- <sup>15</sup> G. Heit, A. Neuner, P.-Y. Saugy, A.M. Braun, **Vacuum-UV (172 nm) Actinometry. The Quantum Yield of the Photolysis of Water**, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 5551-5561 (1998) <https://doi.org/10.1021/jp980130i>
- <sup>16</sup> H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, **Photolysis at 185 nm of dimethyl ether in aqueous solution: involvement of the hydroxymethyl radical**, *Journal of Photochemistry*, 16, 289-295 (1981) [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(81\)80039-1](https://doi.org/10.1016/0047-2670(81)80039-1)
- <sup>17</sup> D. Shapira, A. Treinin, **Photolysis of hydrazoic acid in aqueous solution**, *Journal of Physical Chemistry*, 77, 1195-1198 (1973) <https://doi.org/10.1021/j100629a002>
- <sup>18</sup> C.G. Hatchard, C.A. Parker, **A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer**, *Proceeding of the Royal Society London*, A235, 518-536 (1956) <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>

- <sup>19</sup> Lehóczki Tímea, **A kémiai aktinometria alkalmazása diódasoros spektrofotométer, mint fotoreaktor kalibrálására**, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem (2011)
- <sup>20</sup> T. Lehóczki, É. Józsa, K. Ósz, **Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection**, *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, 251, 63-68 (2013) <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.005>
- <sup>21</sup> Dr. Lengyel Béla: **Általános és szerves kémiai praktikum**, Tankönyvkiadó Vállalat (1965)
- <sup>22</sup> S.E. Braslavsky, **Glossary of terms used in photochemistry, 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006)**, *Pure and Applied Chemistry*, 79, 293-465, (2007) <http://publications.iupac.org/pac-2007/2007/pdf/7903x0293.pdf>
- <sup>23</sup> G. Lente, J.H. Espenson, **Photoreduction of 2,6-dichloroquinone in aqueous solution: Use of a diode array spectrophotometer concurrently to drive and detect a photochemical reaction**, *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, 163, 249–258, (2004) <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.005>
- <sup>24</sup> N.J. Bunce, **CRC Handbook of Organic Photochemistry** (J.C. Scaiano, ed.) vol. 1, pp. 241-259. CRC Press, Boca Raton, Florida (1989)

**DU MELLÉKLET 6.5.**

**NYILATKOZAT  
az írásmű eredetiségéről**

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

Alulírott

.....LUKÁCS PANNA.....(név)  
.....EDBNSM.....(NEPTUN kód), büntetőjogi felelősségem tudatában  
kijelentem, hogy ...A NÁTRIUM-ANTRAKINON-2-SZULFONÁT  
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, 2022. év .....APRILIS..... hó .....26..... nap

.....Lukács Panna.....

hallgató aláírása