

**Pécsi Tudományegyetem**  
Természettudományi Kar  
Általános és Fizikai Kémia Tanszék

**Szakedolgozat**

**Antrakinon és 1,8-dihidroxi-antrakinon fotokémiai és  
redoxisajátságai**



Témavezető: Dr. Ósz Katalin

Készítette: Tánicsics Zsolt

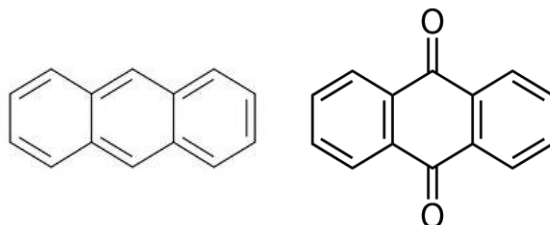
Pécs 2022

## Tartalomjegyzék

1. Irodalmi bevezető .....	3
1.1. Kinonok redoxireakciói .....	4
1.2. 1,4-Benzokinon-származékainak reakciója hidrogén-peroxiddal .....	6
1.3. Antrakinonok reakciója hidrogén-peroxiddal.....	7
1.4. Antrakinonok fotokémiája .....	8
1.5. Spektrofotométer, mint fotoreaktor .....	9
2. Kísérleti rész.....	12
2.1. Felhasznált vegyszerek .....	12
2.2. Mérési módszerek.....	12
2.2.1. UV-VIS spektrofotometria.....	12
2.2.2. Eredmények számítógépes értékelése .....	13
2.2.3. pH-mérés .....	13
3. Eredmények és értékelésük .....	14
3.1. Antrakinon oldhatósági vizsgálata különböző oldószerekben.....	14
3.2. Antrakinon vizsgálata DMSO oldószerben .....	14
3.3. Antrakinon vizsgálata acetonitril oldószerben – oldhatóság és fotokémia.....	15
3.4. 1,8-Dihidroxi-antrakinon fotokémiai reakciója acetonitril oldószerben .....	20
3.5. 1,8-Dihidroxi-antrakinon H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -dal lejátszódó reakciójának kinetikai vizsgálata víz-acetonitril oldószerkeletben .....	22
4. Összefoglaló .....	28
Rövidítésjegyzék .....	29
6. Hivatkozások listája .....	30

## 1. Irodalmi bevezető

Az antrakínonok különböző funkcióscsoportokat tartalmazó vegyületek, amelyeket az antracénből tudunk levezetni. Az 1. ábrán látható, hogy az antracén és az antrakínon csak a 2 oxocsoportban különbözik egymástól.



1. ábra: Az antrakínon és az antracén szerkezeti képlete.

Az antrakínon  $sp^2$  hibrid állapotú szénatomokat tartalmazó vegyület, konjugált pi kettős kötések tartalmaz, sík struktúrája van, a merev szerkezet két ketocsoportot tartalmaz *para* helyzetben. A további származékai például az 1,8-dihidroxi-antrakínon származék, melyet vizsgáltunk a szakdolgozat ideje alatt. Az 1,8-dihidroxi-antrakínon tulajdonképpen ugyanaz, mint az antrakínon, csak van rajta két  $-OH$  csoport. Ennek megfelelően hasonló reakciókban vesz részt, mint az antrakínon.

Az antrakínon az antracénből levezethető kinon származék. Citromsárga színű kristály, vízben oldhatatlan, alkoholokban is gyengén oldódik, viszont acetonitrilben remekül. Az antrakínon nagyon stabilis vegyület és a reakciókészsége is kicsi. Ellenálló az oxidációval szemben, azonban  $H_2O_2$ -dal oxidálható, amit részletesen is bemutat a későbbi, 4. ábra. Redukciója szintén nehézkes, csak erélyes körülmények mellett redukálható.  $KOH$ -dal kálium bénázottá alakul át. Legjelentősebb reakciói a szubsztitúciós reakciók. A bőrön okozhat sérüléseket, például kiütéseket. Belélegezve hosszútávon hörghurutot és náthát okozhat.<sup>1</sup>

A közel azonos szerkezet miatt az antrakínonoknál és antracénnél felmerülhetnek lehetséges veszélyforrások, amiket ez a két vegyület okozhat. Az antrakínonok esetében az alábbi funkciós csoportok esetében vizsgálták részletesen a toxicitást és a karcinogenitást: fenolos, amino- vagy nitro-szubsztituensek. Ezeknek a vegyületeknek a toxicitása és karcinogén hatása egyértelműen összefüggésben van ezekkel a szubsztituensekkel.<sup>2</sup>

Az antrakinonoknak mind a természetes, mind a szintetikus származékai széles körben használtak az iparon át az orvoslásban. Az antrakinon származékok – amelyek kromofor csoportokat tartalmaznak – a második legnagyobb családja a festékeknek az azovegyületek után, és ezeket széles körben használja a textilipar. A többsége ezeknek a festékanyagoknak nagyon ellenálló, mivel nagyon stabilis szerkezetű molekulákról van szó, azonban nagy részük kikerül a környezetbe, amivel súlyos környezetszennyezést okoznak.<sup>3</sup>

Két további antrakinon származéknál (2-acetil-3,8-dihidroxi-6-metoxi antrakinon és a 3-acetil-2,8-dihidroxi-6-metoxi antrakinon) – amelyeket elrothadt citrusfák gyökeréből izoláltak – szintén azt találták, hogy a vegyületek jól használhatóak a gyapjúszövetek festésére, és ezek természetes eredetű festékek. A festékek színerőssége és a festékfelvétel értékei a kutatások alapján igen magasak voltak. Az eredmények azt mutatták, hogy a festett szövetek masszív tulajdonsággal jellemezhetőek.<sup>4</sup>

Korábban az antrakinon festék származékairól esett szó, most kitérnék röviden az 1,8-dihidroxi-antrakinon származékaira is. Az *N*-alkil és *N*-aril-1,8-dihidroxi-dihidroxi-4,5-diaminoantrakinon származékok szintézisét már leírták korábban. Ezek szintén festékszámazékok, amelyek a szintetikus polimer szálakat kék és kékeszöld színűre színezik. Az *N,N'*-bisz-szubsztituált származékok kevésbé színesek, de ha összekeverjük *N*-szubsztituált termékkel, akkor színesebb lesz.<sup>5</sup>

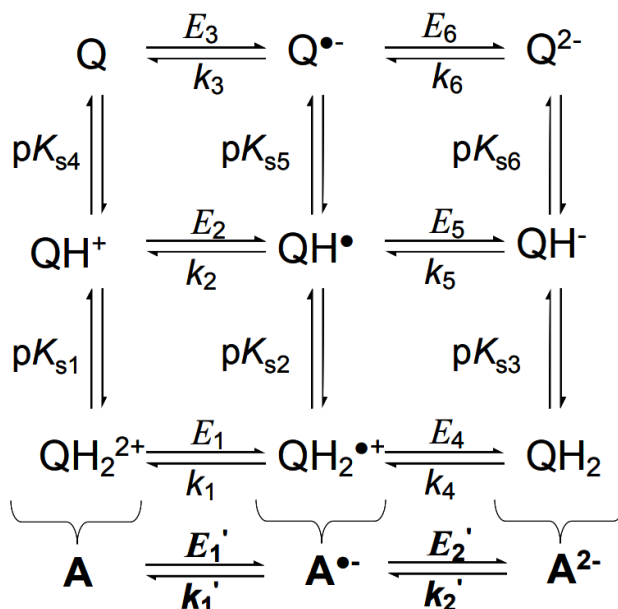
Az antrakinon és származékai mellett vírusellenes hatásúak is lehetnek. Ezek az antrakinon származékok hidroxil és alkil szubsztituenseket tartalmaznak.<sup>6</sup>

A benzokinonok hasonlóak az antrakinon származékokhoz, annyi a különbség, hogy az antrakinonhoz kapcsolódik két benzol gyűrű. A kinonok az aromás dihidroxi vegyületek oxidált alakjai, melyben a 2 hidroxilcsoport helyébe 2 karbonilcsoport lép be.

### **1.1. Kinonok redoxireakciói**

A természetben a kinonok jelentős szerepet játszanak az elektrokémiai reakciókban: az energiatarolásban és raktározásában, ilyen folyamat például a légzés és a fotoszintézis.<sup>7</sup>A *p*-benzokinon vizes oldatainak fotolízisét vizsgálták fotometriásan, széles pH-, koncentráció- és hullámhossz-tartományon. A kísérletek azt mutatták, hogy a benzol-1,2,4-triol volt az egyetlen elsődleges termék minden pH-n. A kinol és a 2-hidroxi-1,4-benzokinon ekvimoláris

mennyiségben keletkezett mind savas, mind lúgos közegben, mint másodlagos termék, abban az esetben amikor a reakció a benzokinon és a benzol-1,2,4-triol között nagyon gyorsan megy végbe.<sup>8</sup> Az 1,4-benzokinonok fotokatalizátorként alkalmazhatók fotoelektrolitikus rendszerekben.

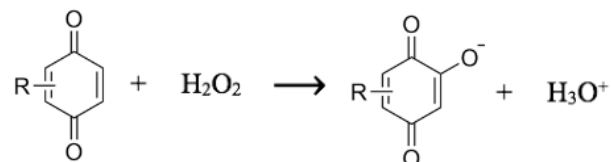


2. ábra: 1,4-benzokinonok redukciós mechanizmusa.<sup>9</sup>

A 2. ábrán látható diagram alapján két irányban indulhat el a redukciós folyamat. Mindkét esetben egyelektronos reakció játszódik le egy-egy lépésben, aminek a sebességi együtthatója  $k_1'$  és  $k_2'$ , redoxipotenciáljai pedig  $E_1'$  és  $E_2'$ . Vizes közegben az 1,4-benzokinon redukciós és protonálódási sorrendje erősen savas közegben  $\text{H}^+\text{e}^-\text{H}^+\text{e}^-$ , enyhén savas közegben ( $\text{pH} \sim 4$ )  $\text{e}^-\text{H}^+\text{H}^+\text{e}^-$ , semleges és lúgos közegben pedig az  $\text{e}^-\text{H}^+\text{e}^-\text{H}^+$  sorrend érvényesül. A benzokinon/hidrokinon rendszert viselkedésének tanulmányozására alkalmas vizes közegű voltammetriás kísérletekben a két egyelektronos átmenet egyetlen kételektronos reakciónak látszik. A szemikinon/hidrokinon formálpotenciálja ( $E_2'$ ) nagyobb, mint a kinon/szemikinon formálpotenciálja ( $E_1'$ ) tehát a két elektrontranszfer reakciót nem tudjuk detektálni külön-külön vizes közegben ciklikus voltammetriás módszerrel. A mérés során a negatívabb standardpotenciál felé közeledve a benzokinon először szemikinonná alakul át egyelektronos folyamatban, majd azonnal tovább is alakul hidrokinonná. Elektrokémiai pásztázó alagút mikroszkóppal (EC-STM) végzett kísérletek alkalmasak a két elkülönülő elektrontranszfer detektálására.

## 1.2. 1,4-Benzokinon-származékainak reakciója hidrogén-peroxiddal

1,4-Benzokinonok hidrogén-peroxiddal való oxidációjakor hidroxi-kinonok jönnek létre. A reakció sztöchiometriája az alábbi egyenlettel adható meg:

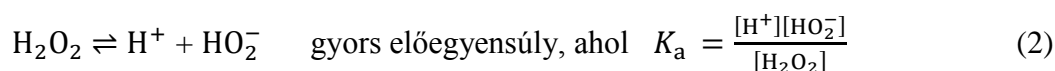


3. ábra: 1,4-Benzokinon reakciója hidrogén-peroxiddal.

A mechanizmus feltárására irányuló kísérletekben több vegyületre is kiderült, hogy a kinetika elsőrendű a benzokinonra valamint hidrogén-peroxidra, negatív elsőrendű hidrogénionra nézve. A kísérletek során mindig állandó hidrogénion-koncentráció mellett dolgoztak (ezt pufferrel biztosították), valamint a hidrogén-peroxid koncentrációját is állandó értéken tartották úgy, hogy a hidrogén-peroxid nagy feleslegben volt a benzokinonhoz képest. Ebben az esetben a kinetikai görbe exponenciális volt, ami arra utal, hogy a meghatározó reagensre (azaz a benzokinon-származékra) nézve a reakció elsőrendű. A görbék illesztésével meg lehetett határozni a látszólagos sebességi együtthatót ( $k_{\psi 1}$ ):

$$v = k_{\psi 1}[\text{QR}] = \frac{k_1[\text{QR}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}, \text{ ebből } k_1 = k_{\psi 1}[\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (1)$$

Ezen összefüggés alapján kiszámolták több, különbözően szubsztituált származék  $k_1$  értékét. A reakcióban a deprotonált hidrogén-peroxid az aktív oxidáló ágens.<sup>10</sup> Az alábbi mechanizmus megmagyarázza a kísérletileg mért sebességi egyenletet:



Ekkor a

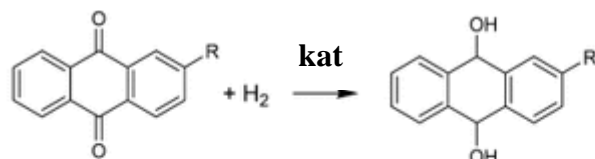


a sebességhatározó lépés, melynek a sebességi együtthatója ( $k_b$ ) a következő:

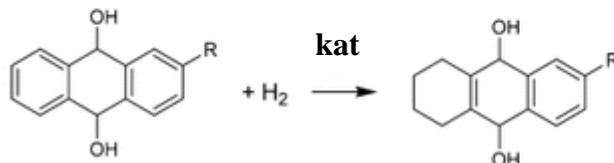
$$k_b = \frac{k_1}{K_a} \quad (4)$$

### 1.3. Antrakinonok reakciója hidrogén-peroxiddal

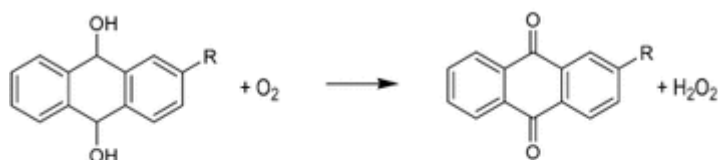
#### a) Alkilantrakinon hidrogénezése



#### b) Gyűrű hidrogénezése



#### c) Hidrogén-peroxid képződése



#### d) Hidrogén peroxid képződése



#### 4. ábra: Egy alkilantrakinon autooxidációja, ahol a folyamat végén H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keletkezik.

A továbbiakban a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> és az antrakinon kapcsolatáról lesz szó röviden. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> halványkék színű, folyékony halmazállapotú szervesetlen vegyület. Erős oxidálószerként használják. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> széles körben használt számos iparágban, különösen a vegyiparban és a környezetvédelemben. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-al végbemenő reakciók végterméke a víz, ezért nagy szerepet játszik a környezetbarát technológiákban.

A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> előállítható az antrakinon oxidációjával, azonban ez a módszer nem környezetbarát: az antrakinon oxidációja egy több lépéses folyamat (4. ábra), ami jelentős energiabefektetéssel jár, és sok hulladékot termel, ezért negatív hatással van a fenntarthatóságra és nagyon költséges is. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> szállítása, tárolása és a kezelése szintén veszélyes és magas költségekkel jár. Ismert azonban egy tisztább módszer is a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> előállításával kapcsolatban. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> direkt szintézisét

O<sub>2</sub>-ből és H<sub>2</sub>-ből lehet megvalósítani, továbbá számos katalitikus módszert is használhatunk. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keletkezését és bomlását befolyásoló tényezőiket részletesen vizsgálták.<sup>11</sup>

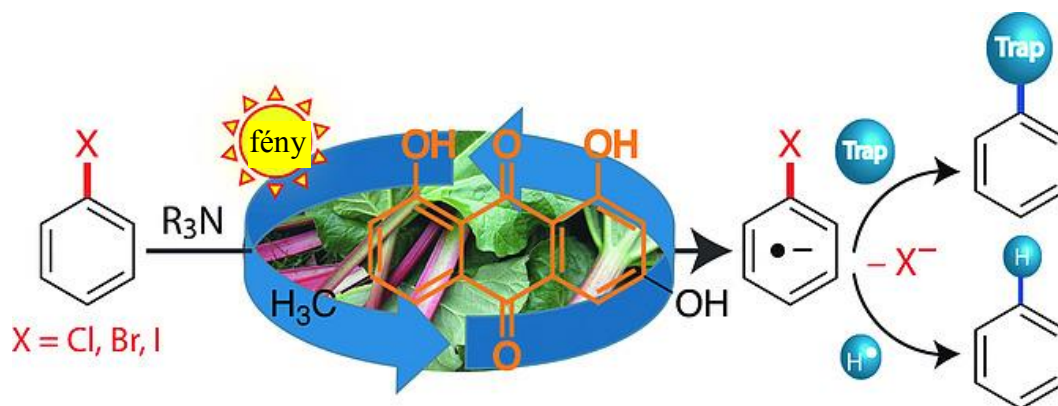
Az antrakinonokon keresztüli hidrogén-peroxid előállítási módszer kinetikáját, valamint a katalitikus lehetőségeket E.Santacesaria és munkatársai tanulmányozták. Az eljárás négy lépése közül háromnak a jellemzésével foglalkoztak: a 2-etil-tetrahidroantrakinon palládium által katalizált hidrogénezésével, az első lépésben kapott termék oxidációjával, valamint az elbomlott molekulák rekonverziójával. Mindegyik reakció esetében megadták a folyamat feltételezett mechanizmusát és a sebességi egyenletét, valamint kiszámolták a sebességi állandók értékét.<sup>12</sup>

#### **1.4. Antrakinonok fotokémiája**

Az antralinnak, valamint a fotooxidált termékének, az 1,8-dihidroxi-antrakinonnak a fotokémiáját vizsgálták etanolban, acetonitrilben és dimetilszulfidban spin-csapdázással és a szinglet állapotú oxigén (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) közvetlen detektálásával, lumineszcenciás technikákkal. UV-besugárzás hatására az 1,8-dihidroxi-antrakinon etanolban és acetonitrilben jelentős mértékben termel szuperoxidot és szinglet állapotú oxigént egyaránt. Ellenben dimetilszulfidban csak szuperoxid volt jelen.<sup>13</sup>

Az elektrontranszfer reakciókat vizsgálták az 1,8-dihidroxi-antrakinon (egy fotoérzékenyítő vegyület) és 3 pirimidin-származék (citozin, timin, és uracil) között. A reakció vizsgálatához nanoszekundumos lézerfény fotolízist alkalmaztak. 355 nm-es fényrel megvilágítva az 1,8-dihidroxi-antrakinont, mind a normál, mind a tautomer szerkezete azonosítható volt tiszta acetonitrilben és acetonitril-víz elegyében egyaránt.<sup>14</sup> A szintetikus, valamint a természetes forrásokból származó antrakinon-származékokból a látható fény által fotoindukált elektrontranszport folyamatokban egyrészt gyökök, másrészt szemikinon-anionok képződnek. A továbbiakban gerjesztésnek vetették alá a színes gyököket, valamint az 1,8-dihidroxi-antrakinon-származékból képzett szemikinon anionokat. Az volt a tapasztalat, hogy a megvilágítás során elég energia halmozódott fel ahhoz, hogy aktiválja az aril-halogenidek szén-halogen kötését.<sup>15</sup>





**5. ábra: Egy aril-halogenid fény besugárzás hatására bekövetkező reakciójának folyamata.<sup>15</sup>**

Az 5. ábrán az látható, hogy egy aril-halogenidet (ahol X jelzi a halogént, ami lehet Cl, Br vagy I) egy tercier aminnal reagáltatva az 1,8-dihidroxi-antrakinon származékon keresztül fény hatására keletkezik a szemikinon.

### 1.5. Spektrofotométer, mint fotoreaktor

A spektrofotométerek a kémiai laboroknak az alapvető műszerei. A spektrofotométereket használhatjuk különféle célokra: például mennyiségi meghatározásra, illetve kémiai reakciók kinetikájának a vizsgálatára. Azonban ezek a berendezések okozhatnak váratlan eseményeket fényérzékeny rendszerekben, mivel fotokémiai reakciókat indukálhatnak a fény abszorpciója által. Ezeket a folyamatokat figyelembe kell venni; olyan ez, mint egy matematikai egyenlet, ha egy valami rossz benne, akkor rossz az egész.

Azonban a spektrofotométereknek ez a tulajdonsága újabb lehetőséget is nyújt számos fotoreakció kinetikájának a vizsgálatára. A műszer használatának alapkoncepciója gáz és folyadékfázisban egyaránt működik, a fotokémiai kísérletek azonban általában vizes oldatokban hajtják végre.

A pásztázó spektrofotométerben a fénysugár áthalad, a mintán miközben mérjük az áteresztett fényt a hullámhossz függvényében. A műszer a fényt először felbontja különböző hullámhosszú komponensekre. Ebből az következik, hogy csak viszonylag kis intenzitású, keskeny sávzélességű monokromatikus fény halad át a mintán, amikor felvesszünk egy spektrumot. A műszer fényforrása 2 lámpából áll: egy deutérium- és egy halogénlámpából.

A diódasoros spektrofotómeterben a detektor alacsony érzékenysége miatt a lámpák fényintenzitása nagy, és itt egy nagy intenzitású polikromatikus fény jut rá a mintára a mérés alatt, mely lefedi a 190-1100 nm-es spektrumtartományt. Ha megmérjük a fényintenzitást, azt lehet észrevenni, hogy a legnagyobb fotonszám a legrövidebb hullámhosszokon figyelhető meg, azaz nagyobb az energiája a fotonoknak, ami nagy fluxussal jár együtt, ezáltal könnyedén tudunk fotokémiai reakciókat indukálni ezekben a műszerekben (feltéve, ha van fotoreaktív anyag a mintában). A diódasoros spektrofotómeter használható fotoreakciók mérésére, hogyha a mintán áthaladó fotonok számát közvetlen mérésekkel vagy kalibrációval meghatározzuk. A fotokémiai vizsgálatok során egyidejűleg megy végbe a fotoaktív anyagok gerjesztése és a fotokémiai reakciók előrehaladásának követése. Meg kell említeni azt is, hogy ezek a műszerek nem tudnak elsődleges fotokémiai folyamatokat (pl. a gerjesztett molekula képződését) követni, mert ezeknek a folyamatoknak a felezési ideje nagyságrendekkel rövidebb, mint a diódasoros spektrofotómeterek időfelbontása. A spektrofotómetereknek van beépített, nem mozgatható fényforrása, azonban a fényintenzitásának a változtatása nehézkes, bár van rá megoldás. Egyik opció a vizsgált minta térfogatának megváltoztatása. Így nem változik meg a fényforrásból származó fotonáram, azonban minél nagyobb a térfogat, annál kisebb fény mennyiség fog elnyelődni egységnyi térfogatban. Fotokémiai célokra készített szűrőket és más, hasonló eszközöket használva az ideális hullámhosszon tudjuk a fényt elnyeletni. Erre a célra megfelelő megoldás például az 1,0 vagy 2,0 mm úthosszú, nagy abszorbanciájú oldattal feltöltött kvarcküvetta használata, amelyet be tudunk helyezni a szűrő helyére. Ebben az esetben bármilyen koncentrációjú minta vizsgálható, ezáltal a kísérlet a kísérletező igényeihez igazítható. Időfüggő üzemmódban is képes a műszer működni, ezáltal folyamatosan, vagy csak a mérési időszakokra világítja meg a vizsgálni kívánt mintát. Ez azért lehet fontos, mert egyszerű fotokémiai reakciók esetén, alacsony konverziónál a termék mennyisége arányos a megvilágítási idővel.<sup>16</sup>

A 7. ábra a diódasoros spektrofotómeter blokk sémáját és az egyes részeit mutatja be:



**7. ábra: A diódasoros spektrofotométer blokksémája.**

A fényforrás után – amivel a mintánkat fogjuk megvilágítani – egy belépőrésen halad át a fény egyenesen a monokromátorba, ami a kívánt hullámhosszúságú fényt állítja elő, majd a kilépő résen át rájut a mintára a fény. A kuvetta anyaga lehet műanyag, üveg vagy kvarc, a mi méréseinket kvarcküvetával végeztük, az úthossz 1,00 cm volt.

A szakdolgozatban mi is egy diódasoros spektrofotométerrel végeztük méréseinket. Amennyiben ezt a módszert fotoreakciók követésére használjuk, fontos a mágneses kevertetés alkalmazása a kinetikai mérések alatt, ugyanis a fény nem egyenletesen éri a mintát, így keverés nélkül az oldat inhomogénné válik, azaz a kinetikai görbék reprodukálhatatlanok lesznek.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Felhasznált vegyszerek

Az analitikai tisztaságú szilárd antrakinon és 1,8-dihidroxi-antrakinon vegyszerek a Sigma-Aldrich Kft-től lettek beszerezve a mérésekhez. A törzsoldataim kb.  $10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjúak voltak az antrakinonra, illetve az 1,8-dihidroxi-antrakinonra nézve, amikből a hígításokat, majd a méréseket végeztem. Az antrakinon és az 1,8-dihidroxi-antrakinon is szilárd halmazállapotú, így a bemért tömegből és a készített oldat térfogatából számoltam ki ezeket a koncentrációkat. Az oldatokat mindig mérőlombikban készítettem el.

A két, általam vizsgált antrakinon-származék vízben gyakorlatilag nem oldódik, így oldószerként 2-propanolt, dimetil-szulfoxidot és acetonitrilt használtam. Ezeket az oldószereket a Merck Kft.-től rendeltük, és analitikai minőségűek voltak.

Készítettem továbbá 0,50 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú pufferoldatot szilárd NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O és NaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-ból, ami analitikai tisztaságú és a Sigma Aldrich Kft-től vásároltuk meg. A pufferoldatok készítéséhez ioncserélt vizet használtam, amit a tanszéken található VentFilter MPK01 ioncserélővel állítottunk elő.

A kinetikai méréseimhez az antrakinon-származék oxidációjához 30 m/m%-os H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oldatot használtam, melynek sűrűsége 1,11 g cm<sup>-3</sup>, és a pontos tömegét a reakció végén visszamértem analitikai mérlegen. A tömény H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oldatot a Molar Chemicals Kft-től vásároltuk meg.

### 2.2. Mérési módszerek

#### 2.2.1. UV-VIS spektrofotometria

A kinetikai méréseket és a különféle spektrumokat UV-VIS spektrofotometriás eljárással, diódasoros Analytik Jena SP S600 spektrofotométerrel mértem, WinASPECT szoftveren futtattam. A mintát 1,00 cm úthosszú, kupakkal lezárható kvarcküvetttában világította meg a lámpa, melyet egy beépített küvetttartóba helyeztem, és a kinetikai méréseknél a spektrofotométerbe beépített mágneses keverő segítségével folyamatosan kevertettem az oldatokat. A mérések során a mintákat nem termosztáltam, így a hőmérséklet szobahőmérséklet (kb. 22-23 °C) körül volt.

Egy-egy spektrum felvételéhez használtam Analytik Jena SPECORD 210 PLUS pásztázó spektrofotométert is, szintén WinASPECT szoftverrel. Ezeknél a méréseknél lassabb volt a spektrumfelvétel, de a diódasoros spektrofotométerrel szemben itt nem kell figyelembe venni azt, hogy a fotométer fénye jelentős fotoreakciót indukálhat.

### **2.2.2. Eredmények számítógépes értékelése**

A spektrofotometriás méréseim esetében Microsoft Excel programmal szerkesztettem az ábrákat, illetve az egyszerű, lineáris illesztéseket is ezzel a programmal végeztem. Emellett a kezdeti sebességek meghatározásához a SciDAVis illesztőprogrammal is dolgoztam, így határoztam meg a számított paraméterek standard deviációját.

### **2.2.3. pH-mérés**

A hidrogén-peroxiddal végbemenő reakciónál fontos az oldat pH-ját is ismerni. A mintáim (illetve a minták összeállításánál használt puffer) pH-ját Inolab WTW pH 730 potenciométerrel és WTW SenTix81 kombinált üvegelektóddal mértem. A méréseknél használt pufferoldatom pH-ja 6,740 volt.

### 3. Eredmények és értékelésük

#### 3.1. Antrakinon oldhatósági vizsgálata különböző oldószerekben

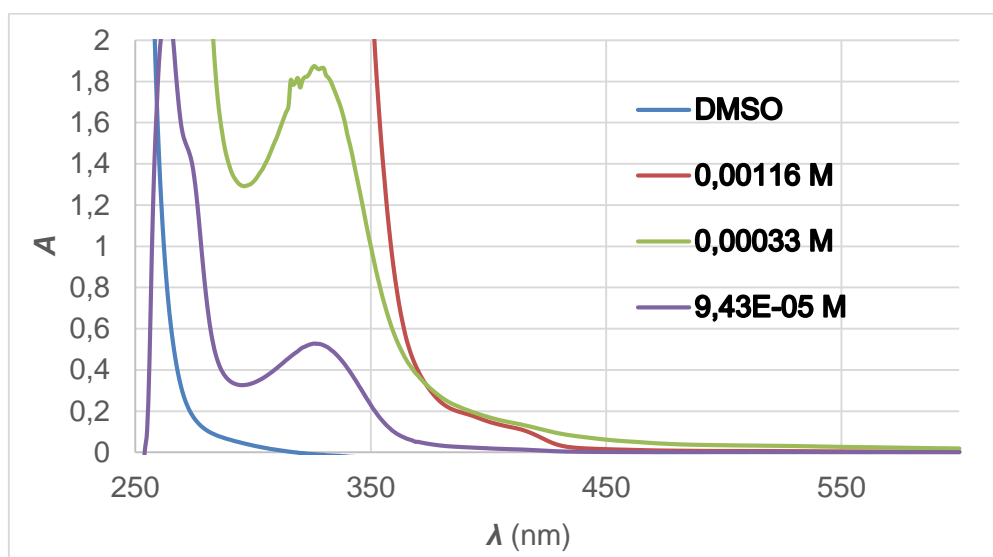
Az antrakinon oldhatósága vízben nem a legjobb, ezért e vegyületek vizsgálatánál különböző oldószereket próbáltunk ki. Amik szóba jöttek, az alábbi oldószerek voltak:

- DMSO
- acetonitril
- 2-propanol

A megfelelő oldószer kiválasztásánál az egyik nagyon fontos pont az volt, hogy az oldószernek ne legyen jelentős elnyelése az UV-tartományban azért, hogy minél szélesebb spektrális tartományban tudjuk vizsgálni a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal való reakciót. A használt oldószereink vízzel jól elegyednek. A  $\text{H}_2\text{O}_2$ , illetve a pufferoldat minden mérésnél vízben készült a későbbi méréseinkhez.

#### 3.2. Antrakinon vizsgálata DMSO oldószerben

Az antrakinon DMSO-ban oldott oldatának az egyik jól mérhető abszorpciós maximuma 330 nm-nél található (8. ábra). A  $9,43 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  és a  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  oldatnak ez a maximuma mérhető, míg az  $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  oldatnál már 2-nél nagyobb az abszorbancia. Az oldat moláris abszorbanciája  $\varepsilon = 5586 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , ami a 9. ábráról olvasható le.



**8. ábra: Antrakinon spektruma DMSO-ban. A koncentrációk megtalálhatóak a jelmagyarázatban. A mérések során a referencia oldat víz volt.**

A moláris abszorbancia kiszámítható a Lambert–Beer-törvény alapján:

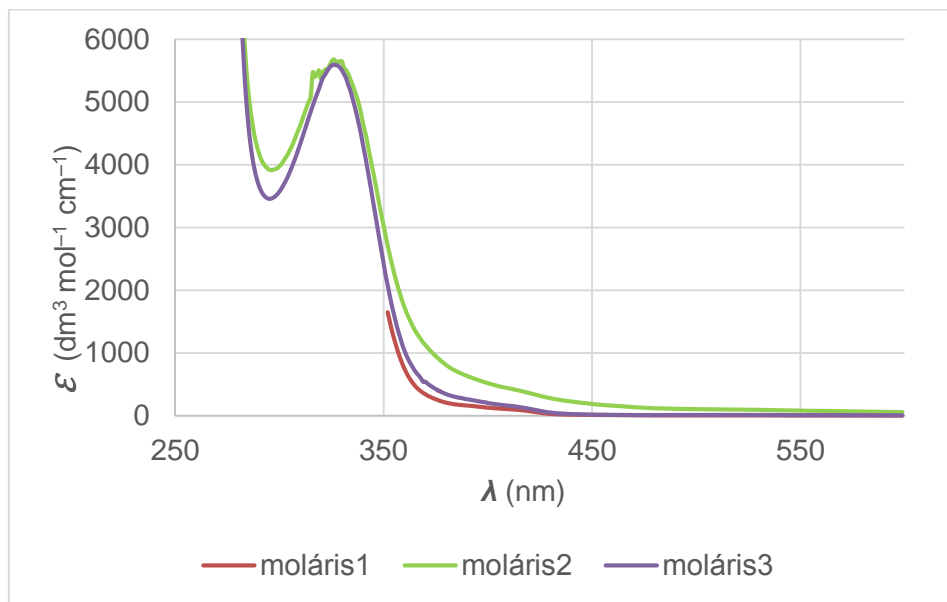
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell \quad (5)$$

$A$  = abszorbancia

$\varepsilon$  = moláris abszorbancia ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

$\ell$  = optikai fényúthossz (cm), ez folyamatosan 1,000 cm volt minden egyes mérés alatt.

$c$  = oldat koncentráció ( $\text{mol dm}^{-3}$ )



**9. ábra: Antrakinon moláris spektruma DMSO-ban, ahol a koncentrációk megtalálhatóak a 8. ábra jelmagyarázatában.**

### 3.3. Antrakinon vizsgálata acetonitril oldószerben – oldhatóság és fotokémia

A DMSO után az acetonitrilben oldottuk fel mind az antrakinon, mind az 1,8-dihidroxi antrakinon vegyületet. A 11. ábrából látszik, hogy több abszorpciós csúcs is van. DMSO-nál jobb oldószernek tűnt az acetonitril, ezért a hátralévő méréseim ezzel az oldószerrel történtek.

Az abszorpciós csúcsok és a hozzá tartozó moláris abszorbanciák a következők:

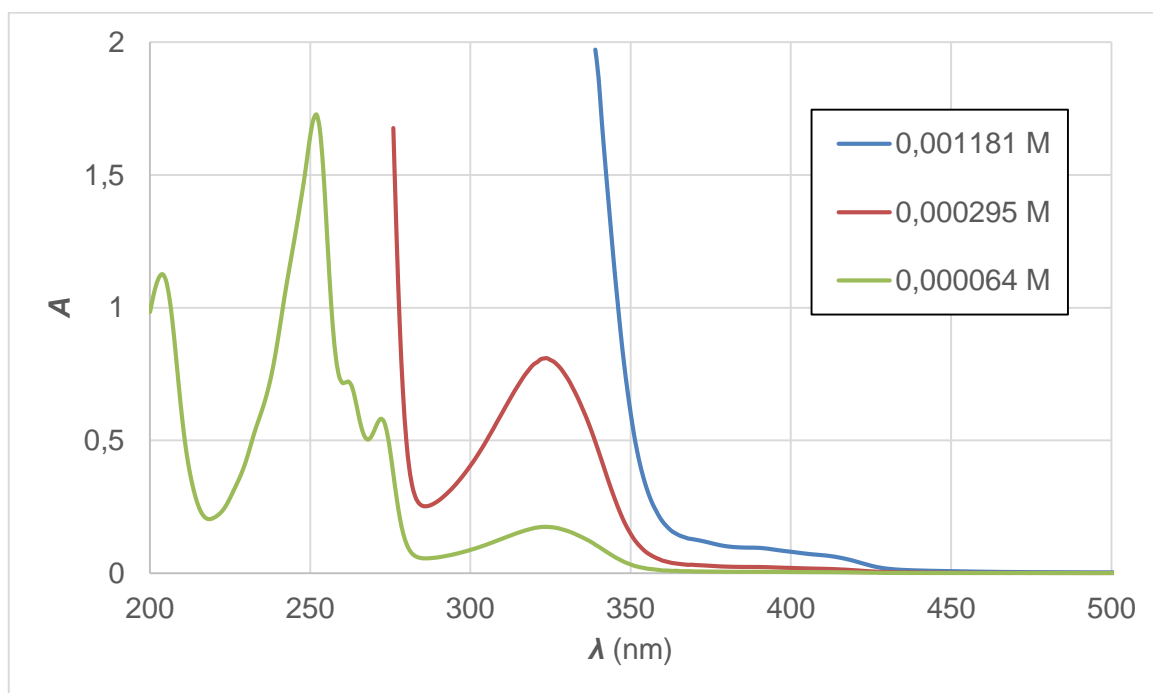
1.  $\varepsilon_{\text{max}} = 17196 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$   $\lambda_{\text{max}} = 205 \text{ nm}$
2.  $\varepsilon_{\text{max}} = 26707 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$   $\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ nm}$
3.  $\varepsilon_{\text{max}} = 10971 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$   $\lambda_{\text{max}} = 263 \text{ nm}$

4.  $\epsilon_{\max} = 8920 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$   $\lambda_{\max} = 273 \text{ nm}$

5.  $\epsilon_{\max} = 2725 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$   $\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$

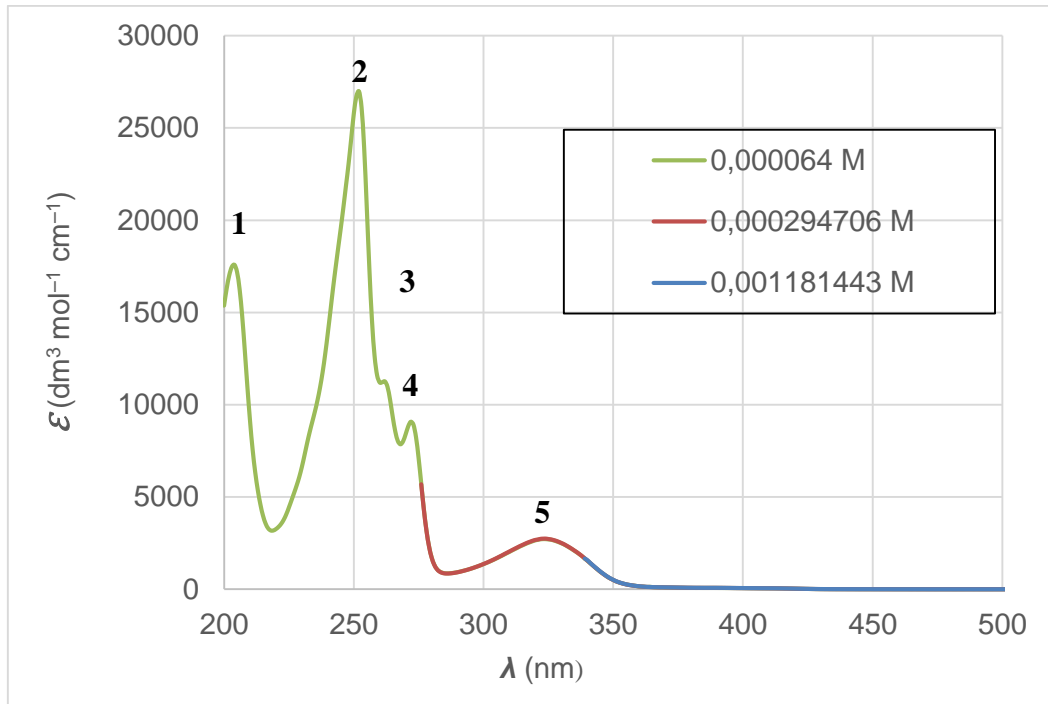
Itt is különböző koncentrációkban mértem meg az antrakinon abszorbanciáját, amint az a 10. ábrán az látható.

Jól zárható, kupakos kvarcküvetében dolgoztunk, mivel az acetonitril gyorsan párolog, ezért fontos volt, hogy ezt elkerüljük. Az acetonitril oldószer párolgása inkább a hosszabb (20 órás) kinetikai vizsgálatoknál jelentett problémát, így azoknál minden esetben alkalmaztuk ezt a zárt küvetés módszert, mivel ott enélkül az oldat 2/3-a elpárolgott a mérés során. A kupakos küvetét úgy teszteltük, hogy megtöltöttük acetonitrillel és 1 napra félre raktuk állni. A küvetének és a benne lévő oldatnak előtte és utána is lemértük a tömegét analitikai mérleggel, és azt kaptuk, hogy ennyi idő alatt mindössze az oldat 0,1%-a párolgott el.



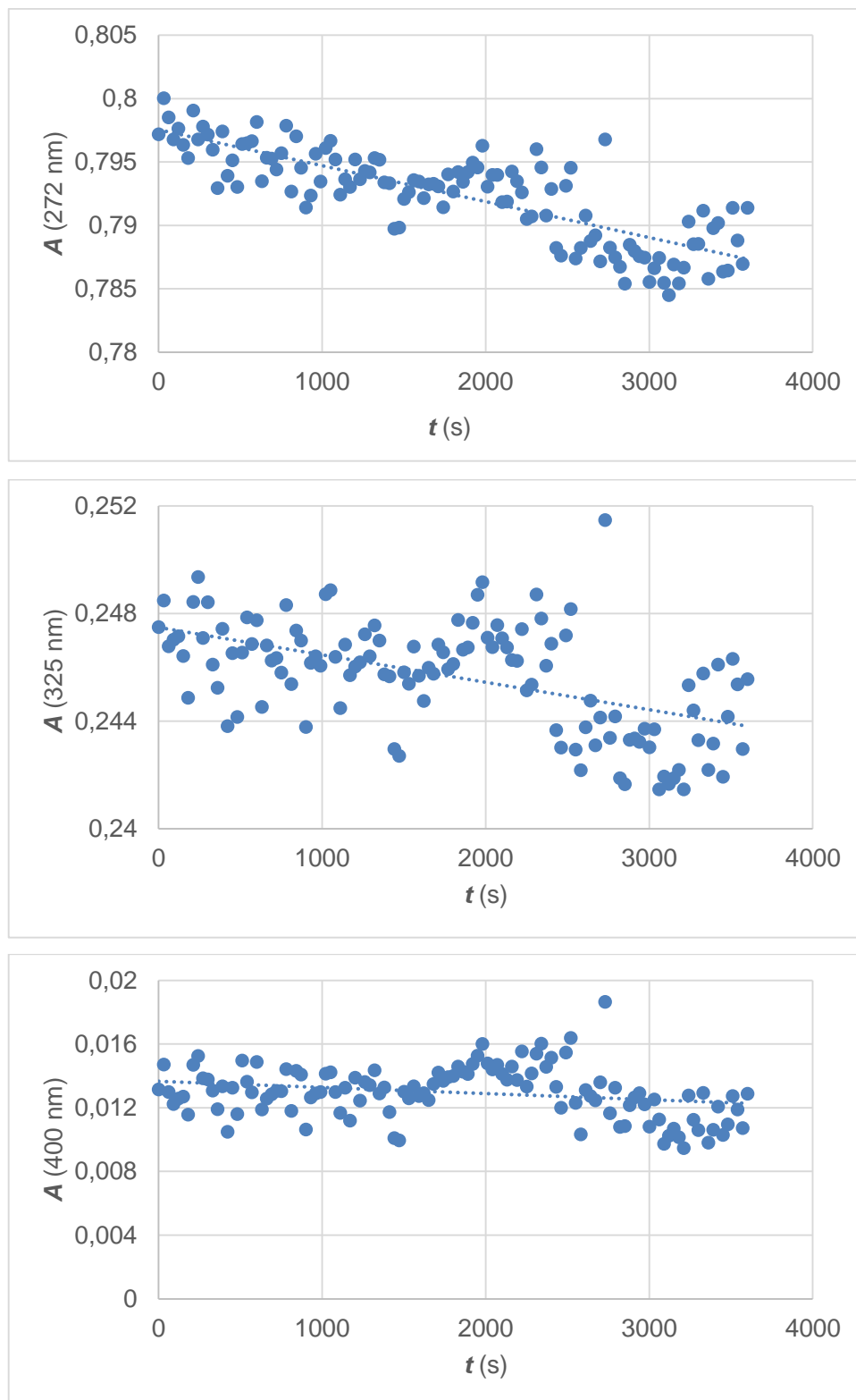
**10. ábra: Az antrakinon abszorpciós spektruma acetonitrilben, különböző koncentrációk esetén. Az antrakinon koncentrációja megtalálható a jelmagyarázatban.**





**11. ábra: Antrakinon moláris spektruma acetonitrilben eltérő hígításokban. A koncentrációk megtalálhatóak a jelmagyarázatban.**

Ezután az antrakinon-oldattal kinetikai mérést végeztem és figyeltem az abszorbanciájának a változását az idő függvényében, a spektrofotométerben való folyamatos megvilágítás mellett. A 12. ábra mutatja az eredményeket. 1 óras világítást alkalmaztam (30 másodpercenként, összesen 120 spektrumot vetem fel) és itt 3 hullámhosszon is néztem az abszorbanciaváltozást, amik a következők voltak: 272 nm, 325 nm és 400 nm. Az látható, hogy nem történt jelentős változás az abszorbancia értékekben.



**12. ábra: Antrakinon abszorbanciájának a változása 272, 325 és 400 nm-en az idő függvényében, 1 órás folyamatos megvilágítás alatt. A méréseket diódasoros Analytik Jena SP S 600 spektrofotométerrel végeztük.  $c(\text{antrakinon}) = 0,003709 \text{ mol dm}^{-3}$ , oldószer: acetonitril. Az illesztés paramétereit tartalmazza az 1. táblázat.**

Az egyenesek illesztését kiszámoltuk a SciDAVis programmal is, és így meghatároztuk a paraméterek (meredekség és tengelymetszet) hibáját. Ezeket tartalmazza az 1. táblázat.

**1. táblázat: Az antrakinin spektrofotometriás megvilágításának a hatására végbemenő fotoreakció sebessége ( $dA/dt$ ) különböző hullámhosszakon. A méréseket diódasoros Analytik Jena SP S 600 spektrofotométerrel végeztük.  
 $c(\text{antrakinin}) = 0,003709 \text{ mol dm}^{-3}$ , oldószer: acetonitril.**

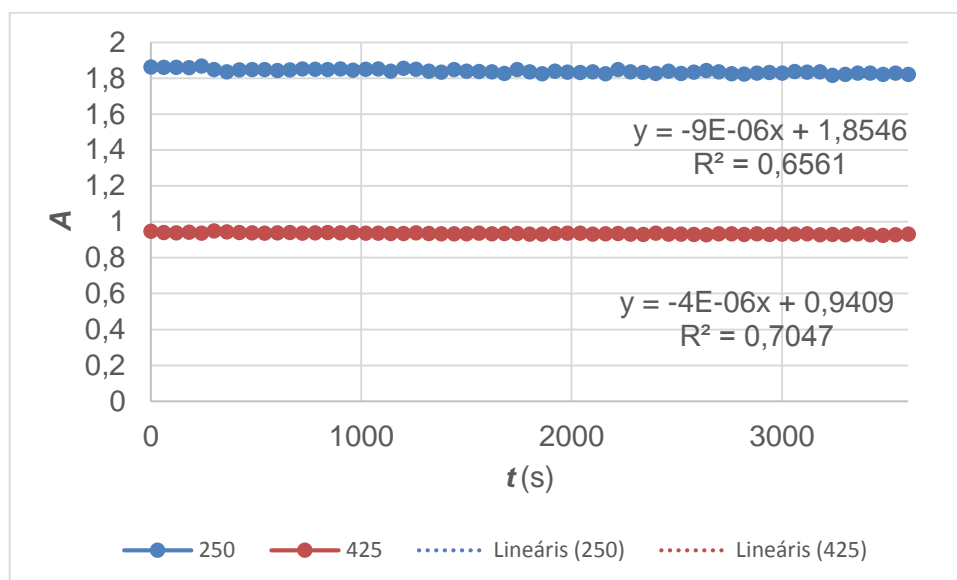
Hullámhossz (nm)	272	325	400
$dA/dt \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$-2,8 \cdot 10^{-6}$	$-1,0 \cdot 10^{-6}$	$-3,9 \cdot 10^{-7}$
SD (s <sup>-1</sup> )	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$A_0$	0,7975	0,2475	0,0137
SD	0,0004	0,0003	0,0003
Chi <sup>2</sup>	0,000541	0,000362	0,000295
R <sup>2</sup>	0,6631	0,2766	0,0630
<b>Abszorbanciaváltozás (<math>\Delta A</math>) 1 óra megvilágítás alatt (%)</b>	1,3	1,5	2,8

Az, hogy a %-ban megadott abszorbanciaváltozás nem ugyanaz minden hullámhosszon, az következik, hogy a reakció végén nem mindenhol 0 lenne a termékek abszorbanciája. Ahol kisebb % értékeket mértünk (272 és 325 nm), ott a terméknek van elnyelése azon a hullámhosszon.

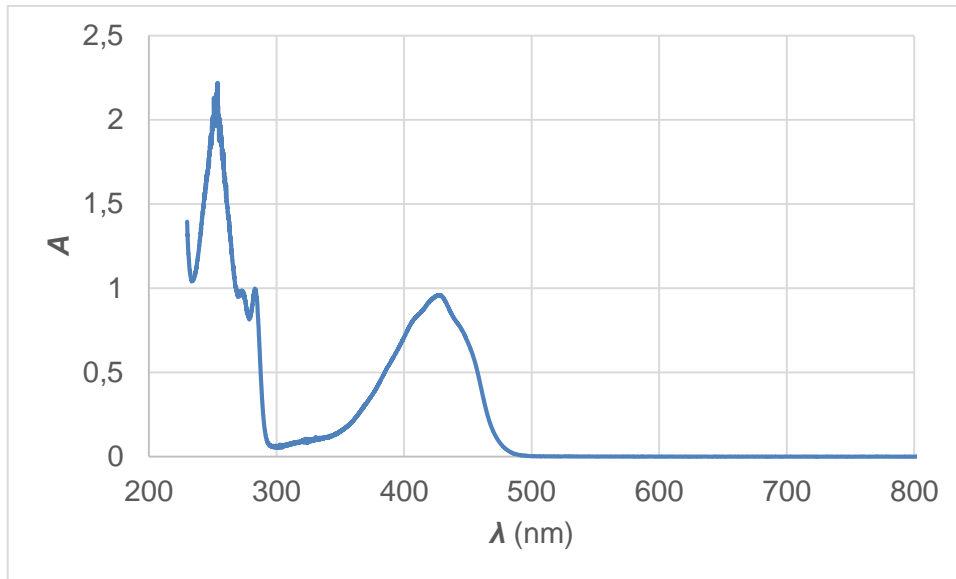
Ahogy az előző bekezdésekben említettem, az antrakinin esetében nem tapasztaltunk jól mérhető fotoreakciót az acetonitriles oldatban, ezért egy másik származékkal, az 1,8-dihidroxi-antrakinnal folytattuk a méréseinket.

### 3.4. 1,8-Dihidroxi-antrakinon fotokémiai reakciója acetonitril oldószerben

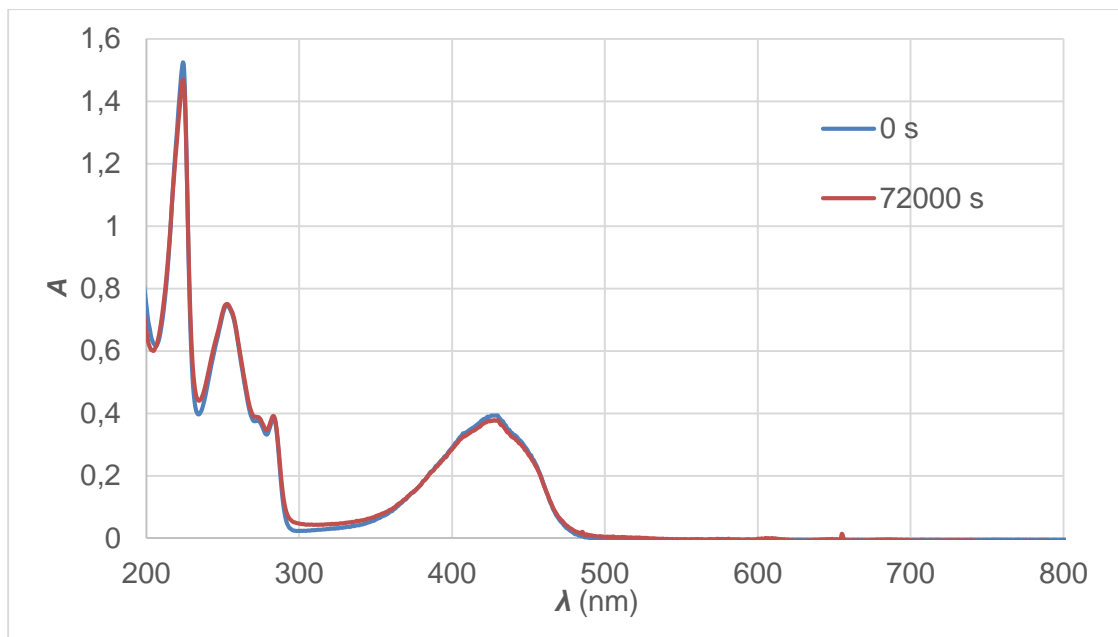
Az 1,8-dihidroxi-antrakinon származékkal végeztem tehát a további kinetikai méréseket acetonitrilben oldva. Az 1,8-dihidroxi-antrakinon is jól oldódik acetonitrilben. A 13. ábrán látható az 1,8-dihidroxi-antrakinon spektrumának a változása 1 órás megvilágítás alatt, a 14. ábrán pedig az 1,8-dihidroxi-antrakinon abszorpciós spektruma látható a megvilágítás előtt. Itt is látható, hogy egy óra elteltével nincs igazán abszorbanciaváltozás, ezért elvégeztünk egy másik mérést, ahol 20 órás mérést indítottunk és ott már tapasztaltunk némi változást, de ez sem olyan nagy (lásd: 15. ábra). A mérések alapján elmondhatjuk, hogy az 1,8-dihidroxi-antrakinon fotoreakciójával nem kell számolni akkor sem, ha diódasoros spektrofotométerben vizsgáljuk a reakcióit. Ezek után folytattuk a kísérleteket a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -vel való reakciókkal.



**13. ábra: 1,8-dihidroxi-antrakinon abszorbanciájának változása 1 óra megvilágítás után 425 és 250 nm-en diódasoros Analytik Jena SP S 600 spektrofotométerrel, ahol  $c(1,8\text{-dihidroxi-antrakinon}) = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .**



14. ábra: Az 1,8-dihidroxi-antrakinon abszorpciós spektruma acetonitrilben, ahol  $c(1,8\text{-dihidroxi-antrakinon}) = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .



15. ábra: 1,8-dihidroxi-antrakinon abszorbanciájának változása 20 óra megvilágítás hatására diódasoros Analytik Jena SP S 600 spektrofotométerrel, ahol  $c(1,8\text{-dihidroxi-antrakinon}) = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .

### 3.5. 1,8-Dihidroxi-antrakinon H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal lejátszódó reakciójának kinetikai vizsgálata víz-acetonitril oldószerkelemben

A korábbi benzokinon származékok vizsgálata azt mutatta, hogy a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal lejátszódó oxidációs reakció sebességi egyenletében szerepel a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a kinonszármazék (ezek elsőrend szerint befolyásolják a sebességet), valamint a hidrogénion (ennek a részrendűsége –1). Ez alapján én is azt vizsgáltam meg, hogy a reakció sebessége hogyan függ ettől a háromféle koncentrációtól.

A reakció általános sebességi egyenlete (ha ezeknél a származékoknál is egytagú a sebességi egyenlet) a következő:

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha[\text{AQ}(\text{OH})_2]^\beta[\text{H}^+]^\gamma \quad (6)$$

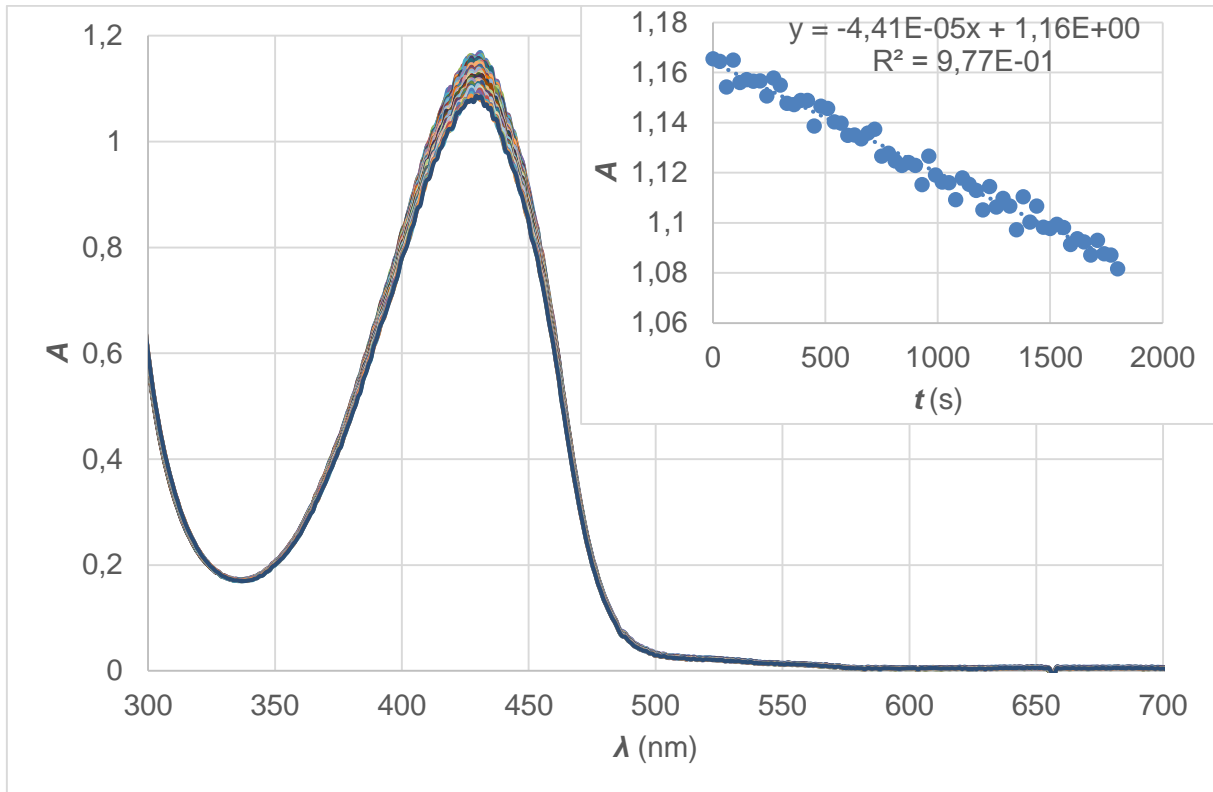
ahol  $v$  a reakció sebessége ( $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ),  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  a részrendek.

A mérések során a kezdeti sebességek módszerét alkalmaztam. A mért kezdeti sebesség arányos az abszorbanciaváltozás sebességével ( $dA/dt$ ), ha mindig ugyanazon a hullámhosszon dolgozunk (azaz, ha a moláris abszorbancia állandó). Emiatt elég, ha az abszorbanciaváltozás sebességét ismerjük, mivel a Lambert–Beer-törvényben a moláris abszorbancia értéke és a kivetta hossza minden esetben állandó. Így csak a koncentráció megváltozása fogja befolyásolni a mért sebességet ( $dc/dt$ ), és mivel ez egyenesen arányos lesz a térfogattal, a linearizálás után kapott függvény meredeksége (részrend) megegyezik, csak a számunkra nem fontos tengelymetszet értéke lesz eltérő.

Az 1,8-dihidroxi-antrakinon fogyását a 425 nm-nél található abszorpciós csúcs csökkenésén keresztül követtük. Az általunk használt koncentrációk esetében fél óra reakcióidő elteltével már jól mérhető abszorbancia csökkenést tudunk leolvasni.

250 nm-nél (az 1,8-dihidroxi-antrakinon másik abszorpciós maximumánál, lásd: 15. ábra) nem lehetett követni a reakciót, mert ott már a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nak túl nagy a fényelnyelése, így az abszorbancia 2 felett van.

A korábbi tapasztalatok azt mutatják, hogy az acetonitrilből már ilyen rövid reakcióidő alatt is jelentős mennyiség párologhat el, így minden kinetikai méréshez kupakos küvettát használtunk. Az egyes kinetikai méréseknél vizsgált oldatok összetételét tartalmazza a 2. táblázat.

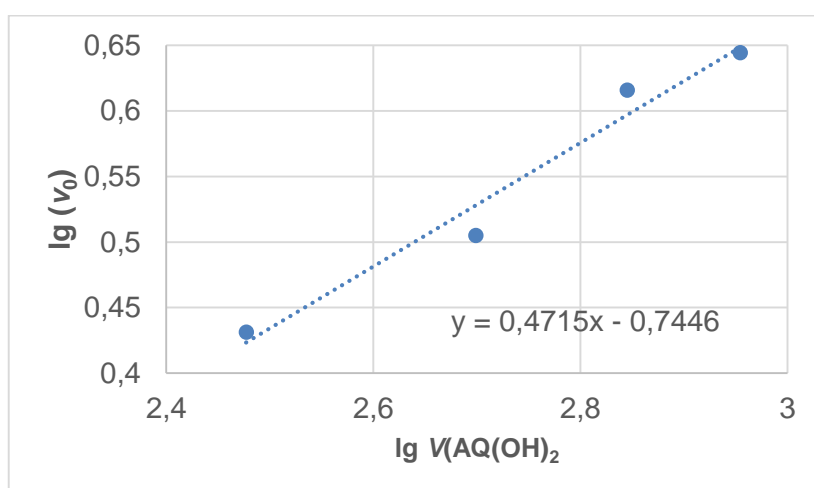


**16. ábra: 1,8-dihidroxi-antrakinon pufferes és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-es oldatának az abszorbancia változása 30 perces megvilágítás után a hullámhossz függvényében, ahol  $c(1,8\text{-dihidroxi-antrakinon}) = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,34 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 6,740$**

Az 1,8-dihidroxi-antrakinonnal először pufferált közegben ( $\text{pH} = 6,740$ ) a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-al való kinetikáját vizsgáltuk különböző 1,8-dihidroxi-antrakinon koncentrációknál, és azonos koncentrációjú H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal. A 16. ábrán látható, hogy a csúcsmaximum 425 nm-nél van, így a reakciót ezen a hullámhosszon követtük. Elegendő volt pusztán 30 perces kinetikai mérést alkalmaznunk, és ennyi idő alatt már jól látható abszorbanciaváltozás figyelhető meg ennyi idő alatt is, ami a 16. ábra jobb felső sarkában található kinetikai görbén jól látszik.

**2. táblázat:** Az 1,8-dihidroxi-antrakinon  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal lejátszódó reakciójának kinetikai vizsgálatához összeállított minták. A térfogatértékek ( $V$ ) minden esetben  $\text{mm}^3$ , a tömegek g, a koncentrációk  $\text{mol dm}^{-3}$  mértékegységben szerepelnek. A táblázatban szereplő kezdeti sebességek ( $v_0$ ) az abszorbanciaváltozás sebességét ( $dA/dt$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) adják meg. A minták összeállításához használt  $\text{AQ}(\text{OH})_2$  törzsoldat koncentrációja  $4,0 \cdot 10^{-4}$  M volt, a  $\text{H}_2\text{O}_2$  törzsoldaté 9,8 M.

Minta sorszáma:	1	2	3	4
$V(\text{H}_2\text{O}_2)$	100			
$V(\text{H}_2\text{O})$	900			
$V(\text{puffer})$	1000			
$V(\text{AQ}(\text{OH})_2)$	900	700	500	300
$V(\text{ACN})$	0	200	400	600
$m(\text{AQ}(\text{OH})_2)$	0,7074	0,5502	0,3930	0,2358
$m(\text{puffer})$	1,068	1,090	1,075	1,056
$m(\text{ACN})$	0	0,1572	0,3144	0,4716
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$	0,34			
$c(\text{AQ}(\text{OH})_2)$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$9,65 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-5}$	$4,12 \cdot 10^{-5}$
pH	6,740			
$A_0$	1,16	0,928	0,60	0,42
$v_0 \cdot 10^5$	4,41	4,13	3,20	2,70

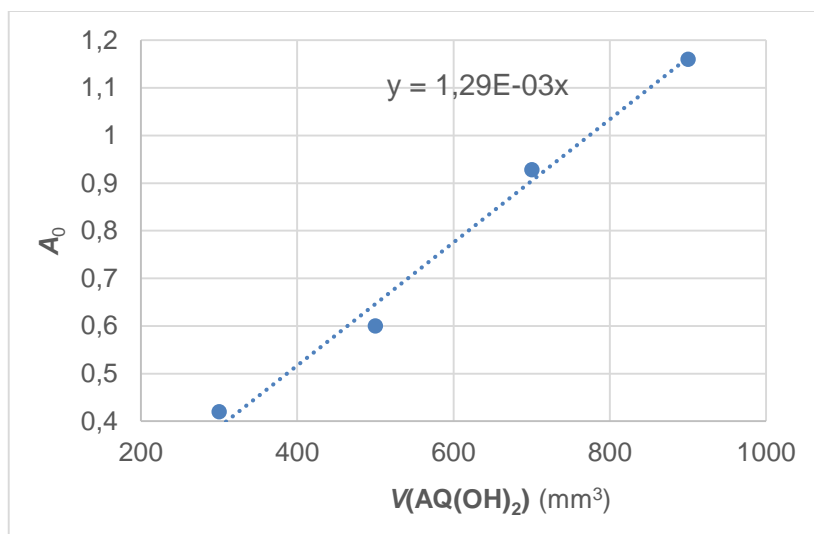


**17. ábra:** 1,8-dihidroxi-antrakinon részrendjének meghatározása a kezdeti sebességek módszerével. ( $V(\text{AQ}(\text{OH})_2)$ : 1,8-dihidroxi-antrakinon-oldat térfogata [ $\text{mm}^3$ ];  $v_0$ : kezdeti sebesség [ $\text{s}^{-1}$ ]).



A kezdeti sebességek módszerével megállapítható az 1,8-dihidroxi-antrakinon részrendje, hogyha ábrázolom a  $[\lg V(\text{AQ}(\text{OH})_2)]$  függvényében a  $[\lg v_0]$ -t és a meredeksége fogja szolgáltatni a részrendet.

A 17. ábrából egyértelműen látszik, hogy minél nagyobb az 1,8-dihidroxi-antrakinon törzsoldat térfogata (azaz az 1,8-dihidroxi-antrakinon koncentrációja) az oldatban, annál nagyobb a kezdeti sebesség. Az elsőrendű függés nem jön ki a mérésből, ennek egyik oka a pipettázás pontatlansága lehet. A pontok eléggé szórnak is.



**18. ábra: 1,8-dihidroxi-antrakinon oldat abszorbanciájának ábrázolása az antrakinon térfogatának a függvényében, ahol koncentrációk megtalálhatóak a 2. táblázatban.**

Az 1,8-dihidroxi-antrakinon térfogatának (koncentrációjának) növelésével nő az abszorbanciája az oldatnak (18. ábra). Minél nagyobb mennyiségben van jelen az antrakinon, annál nagyobb mennyiségű fotont tud elnyelni. Ez a Lambert–Beer-törvény érvényességét mutatja a méréseim során (így azt is, hogy a  $t = 0$  időpontig még nem történt reakció a mintáimban, azaz a kinetikai mérések során valóban a reakció kezdeti sebességét mértem).

Próbáltam olyan méréseket is végezni, ahol a  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációját változtattam állandó pH és állandó 1,8-dihidroxi-antrakinon koncentráció mellett. Ezeknél a méréseknél a  $\text{H}_2\text{O}_2$  térfogata 40 és 200 mm<sup>3</sup> között változott. A mérések során a bemért  $\text{H}_2\text{O}_2$  mennyiségét tömegméréssel próbáltam ellenőrizni, de ezt minden esetben a fél órás kinetikai mérés után tettem meg. Azt tapasztaltam azonban, hogy a tömeg- és a pipettán beállított térfogatértékek eléggé különböztek egymástól (3. táblázat). Ennek oka lehetett az, hogy a pipetta pontatlan volt, illetve, hogy nem

sikerült elkerülni az oldat párolgását még a kupakos küvettával sem. A mérések során ugyanakkor azt tapasztaltam, hogy itt is jól mérhető reakciósebesség-értékeket kaptam, azaz az itt leírt körülmények alkalmasak lehetnek a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ra vonatkozó rendűség megállapítására pontosabb térfogatmérések esetén, vagy ha a  $\text{H}_2\text{O}_2$  tömegét a reakció indítása előtt mérem meg, és a reakciót az 1,8-dihidroxi-antrakinon hozzáadásával indítom el.

**3. táblázat: Az 1,8-dihidroxi-antrakinon  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal lejátszódó reakciójának kinetikai vizsgálatához összeállított minták. A térfogatértékek ( $V$ ) minden esetben  $\text{mm}^3$ , a tömegek g, a koncentrációk  $\text{mol dm}^{-3}$  mértékegységben szerepelnek. A táblázatban szereplő kezdeti sebességek ( $v_0$ ) az abszorbanciaváltozás sebességét ( $dA/dt$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) adják meg. A minták összeállításához használt  $\text{AQ}(\text{OH})_2$  törzsoldat koncentrációja  $4,0 \cdot 10^{-4}$  M volt, a  $\text{H}_2\text{O}_2$  törzsoldaté 9,8 M.**

Minta sorszáma	1	5	6	7	8
$V(\text{H}_2\text{O}_2)$	100	70	40	150	200
$V(\text{H}_2\text{O})$	900	930	960	850	800
$V(\text{puffer})$	1000				
$V(\text{AQ}(\text{OH})_2)$	900				
$m(\text{AQ}(\text{OH})_2)$	0,702	0,700	0,703	0,812	0,819
$m(\text{H}_2\text{O})$	0,90	0,93	0,96	0,85	0,80
$m(\text{puffer})$	1,07	1,04	1,05	1,04	1,05
$m(\text{H}_2\text{O}_2)$ – kinetikai mérés végén mérve a tömegét	0,087	0,06	0,0121	nem mértem	0,473
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$	0,34	0,24	0,14	0,51	0,68
$c(\text{AQ}(\text{OH})_2)$	$1,24 \cdot 10^{-4}$				
pH	6,740				
$A_0$	1,16	1,17	1,17	1,06	1,08
$v_0 \cdot 10^5$	4,41	4,96	4,54	2,63	2,02

A következő mérésorozathoz már a minták összeállítását a  $\text{H}_2\text{O}_2$  küvettába való adagolásával kezdtem. Az acetonitriles 1,8-dihidroxi-antrakinon oldat tömegét nem mértem meg, hanem a koncentráció pontosságát a kezdeti abszorbanciák alapján ellenőriztem (ezekhez a mérésekhez nem ugyanazt az acetonitriles 1,8-dihidroxi-antrakinon törzsoldatot használtam, mint az előző méréshez, viszont a pufferoldat és a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -oldat ugyanaz volt itt is).

**4. táblázat: Az 1,8-dihidroxi-antrakinon H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal lejátszódó reakciójának kinetikai vizsgálatához összeállított minták. A térfogatértékek (V) minden esetben mm<sup>3</sup>, a tömegek g, a koncentrációk mol dm<sup>-3</sup> mértékegységben szerepelnek. A táblázatban szereplő kezdeti sebességek (v<sub>0</sub>) az abszorbanciaváltozás sebességét (dA/dt, s<sup>-1</sup>) adják meg. A minták összeállításához használt AQ(OH)<sub>2</sub> törzsoldat koncentrációja 3,0·10<sup>-4</sup> M volt, a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> törzsoldaté 9,8 M.**

Minta sorszám	9	10	11
V(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	100	50	20
V(H <sub>2</sub> O)	900	950	980
V(puffer)	1000		
V(AQ(OH) <sub>2</sub> )	900		
m(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,1139	0,0520	0,0218
m(H <sub>2</sub> O)	0,8996	0,9475	0,9763
m(puffer)	1,0412	1,0469	1,0441
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,34	0,17	0,068
c(AQ(OH) <sub>2</sub> )	9,3·10 <sup>-5</sup>		
pH	6,740		
A <sub>0</sub>	0,905	0,919	0,942
v <sub>0</sub> ·10 <sup>5</sup>	4,75	4,30	3,03

A 4. táblázatban látható mérések eredménye azt mutatta, hogy a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentrációjának a csökkentésével a reakció sebessége csökken, de – hasonlóan, mint amit az 1,8-dihidroxi-antrakinon esetében tapasztaltam – a reakció rendűsége itt is 0 és 1 között van. Ez arra utal, hogy az 1,8-dihidroxi-antrakinon H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal lejátszódó reakciója nem egy egyszerű hatványszorzat típusú sebességi egyenlettel, hanem összetett sebességi egyenlettel írható le. Ilyen esetekben jóval szélesebb koncentrációtartományban szükséges kinetikai méréseket végezni, és ez rendszerint azt is jelenti, hogy a reakció követésére többféle mérési technika kombinációja szükséges (pl. spektrofotometria és NMR spektroszkópia).<sup>17</sup>

Az viszont az általam végzett mérésekből is látható, hogy a reakció sebessége nő mind a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mind az 1,8-dihidroxi-antrakinon koncentrációjának a növelésével. Ugyanakkor azt is láthatjuk, hogy ez a reakciósebesség nem túl nagy, még az általam használt viszonylag nagy koncentrációk esetében is több óra kell a kezdeti sebesség méréséhez.

## 4. Összefoglaló

A szakdolgozatom az antrakinon és szubsztituált származéka, az 1,8-dihidroxi-antrakinon köré épül. Ezt a 2 anyagot terveztem megvizsgálni a munkám során egyrészt fotokémiai szempontból, másrészt a hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakcióját szerettem volna vizsgálni. Az antrakinon-származékok vízben nem oldódnak, így ezeket a méréseket acetonitrilben és DMSO-ban, valamint víz-acetonitril oldószerkeletben végeztem.

A fotoreakció vizsgálatánál azt kaptuk, hogy a két vizsgált származék fotokémiai bomlása nagyon lassú abban az esetben, ha a spektrofotométer fényét használom a reakció előidézésére: több órányi mérés kellett ahhoz, hogy mérhető változást mutassak ki a mintákban. Ilyen hosszú mérések esetében azonban már ügyelni kellett arra is, hogy az acetonitril oldószer párolog, így minden mérésemet kupakos küvettában végeztem el.

A spektrofotometriás mérésekkel megállapítottam emellett, hogy a reakció 1,8-dihidroxi-antrakinon esetében jól követhető a 250 és 425 nm-nél található abszorpciós csúcsokon mért abszorbanciaváltozás alapján.

A  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal lejátszódó reakciót szintén spektrofotometriás módszerrel mértük, viszonylag nagy  $\text{H}_2\text{O}_2$ -koncentrációk esetében. A mérések alapján azt állapítottuk meg, hogy a kezdeti sebességek módszere jól használható: már fél óra elteltével jól mérhető abszorbancia csökkenést tapasztaltunk 425 nm-nél. 250 nm-en a reakciót nem lehetett követni, mert ott már a  $\text{H}_2\text{O}_2$  abszorbanciája túl nagy.

Mind az 1,8-dihidroxi-antrakinon, mind pedig a  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációjának a növelésével a reakció sebessége nő, de egyik esetben sem kaptunk egész reakciórendűségeket a vizsgált koncentráció tartományban (1,8-dihidroxi-antrakinonra  $4,12 \cdot 10^{-5}$  -  $1,24 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, hidrogén-peroxidra 0,068 - 0,34 mol dm<sup>-3</sup>): a reakció rendűsége 0 és 1 között van, azaz az 1,8-dihidroxi-antrakinon  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal lejátszódó oxidációja összetett sebességi egyenlettel írható le. Ennek a sebességi egyenletnek a méréséhez jóval szélesebb koncentrációtartományban végzett kinetikai mérésekre lesz majd szükség a későbbiekben, többféle mérési technika kombinációjával. Emellett a reakció pH-függése is érdekes lehet – ezt jelen dolgozatban nem vizsgáltam, hanem minden mérést állandó, 6,740-es pH-jú pufferben végeztem.

## Rövidítésjegyzék

A	abszorbancia
ACN	acetonitril
AQ	antrakinon
AQ(OH) <sub>2</sub>	1,8-dihidroxi-antrakinon
DMSO	dimetil-szulfoxid
SD	standard deviáció
Q	1,4-benzokinon

## 6. Hivatkozások listája

- <sup>1</sup> Wikipédia: Antrakinon tulajdonságai
- <sup>2</sup> L.E.Sendelbach **A review of the toxicity and carcinogenicity of anthraquinone derivatives** *Toxicology* 1989, **57**, 227-240  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0300483X89901133>
- <sup>3</sup> Hai-hong Li, Yang-tao Wang, Yang Wang, Hai-xia Wang, Kai-kai Sun, Zhen-mei Lu: **Bacterial degradation of anthraquinone dyes**, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE B*, 2019, **20**, 528–540. <https://link.springer.com/article/10.1631/jzus.B1900165>
- <sup>4</sup> F.A.Nagia R.S.R.EL-Mohamedy **Dyeing of wool with natural anthraquinone dyes from *Fusarium oxysporum*** *Dyes and Pigments*, 2007, **75**, 550-555  
[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806002853?casa\\_token=SDQ\\_VesYm53gAAAAA:AXycHsn8j9OC14y0A5aLstAzeeKldpOVRu5XMBkoIHn8AZdR8ezI5qqjFtdf48E8-xrUNeuQKg](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806002853?casa_token=SDQ_VesYm53gAAAAA:AXycHsn8j9OC14y0A5aLstAzeeKldpOVRu5XMBkoIHn8AZdR8ezI5qqjFtdf48E8-xrUNeuQKg)
- <sup>5</sup> A.T.Peters **4,5-amino and thioether derivatives of 1,8-Dihydroxyanthraquinone** *Dyes and Pigments* 1988, **9**, 167-185  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0143720888850071>
- <sup>6</sup> Douglas O. Andersen, Norbert D. Weber, Steven G. Wood, Bronwyn G. Hughes, Byron K. Murray, James A. North: **In vitro virucidal activity of selected anthraquinones and anthraquinone derivatives**, *Antiviral Research*, 1991, **16**, 185-196.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/016635429190024L>
- <sup>7</sup> Eun Jin Son, Jae Hong Kim, Kayoung Kim and Chan Beum Park **Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials** *Journal of Materials Chemistry A* 2016,**4**, 11179-11202  
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/TA/C6TA03123D>
- <sup>8</sup> K. C. Kurien and P. A. Robins **Photolysis of aqueous solutions of *p*-benzoquinone: a spectrophotometric investigation** *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* 1970, 855-859 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1970/J2/j29700000855>
- <sup>9</sup> Józsa Éva: **1,4-Benzokinon-származékok fotokémiai és redoxisajátságai**, PhD értekezés, Debreceni Egyetem, 2014.
- <sup>10</sup> Gábor Lente and James H. Espenson **A kinetic study of the early steps in the oxidation of chlorophenols by hydrogen peroxide catalyzed by a water-soluble iron(iii) porphyrin**

- New Journal of Chemistry (RSC Publishing) New Journal of Chemistry 2004,**28**, 847-852 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2004/NJ/b400482e>
- <sup>11</sup> Jose M. Campos-Martin Dr.,Gema Blanco-Brieva,Jose L. G. Fierro Prof. Dr. **Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process** Journal of the German chemical society, 2006, **45**, 6962-6984 [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.200503779?casa\\_token=MIZ02tcM4EsAAAAA%3Agxtgk60dDVmban3-46BniTicma26oq\\_3ZFAqop7e2qXjA0otg8SCge9NuvED2lGjeleKHUfuPYJQsAg](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.200503779?casa_token=MIZ02tcM4EsAAAAA%3Agxtgk60dDVmban3-46BniTicma26oq_3ZFAqop7e2qXjA0otg8SCge9NuvED2lGjeleKHUfuPYJQsAg)
- <sup>12</sup> E.Santacesaria M.Di Serio A.Russo U.Leone R.Velotti **Kinetic and catalytic aspects in the hydrogen peroxide production via anthraquinone** - ScienceDirect Chemical Engineering Science 1999, **54**, 2799-2806 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250998003777>
- <sup>13</sup> Reza Dabestani, Robert D. Hall, Robert H. Sik,C olin F. Chignell **Spectroscopic studies of cutaneous photosensitizing agents–xv.anthralin and its oxidation product 1,8-dihydroxyanthraquinone** Photochemistry and Photobiology 1990, **52**, 961-971 <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1751-1097.1990.tb01812.x>
- <sup>14</sup> Xiang Liu Lin Chen Qiaohui Zhou Xiaoguo Zhou Shilin Liu **Electron transfer reactions between 1,8-dihydroxyanthraquinone and pyrimidines: A laser flash photolysis study** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2013, **269**, 42-48 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S101060301300302X>
- <sup>15</sup> Javier I. Bardagi,Indrajit Ghosh,Matthias Schmalzbauer,Tamal Ghosh,Burkhard König **Anthraquinones as Photoredox Catalysts for the Reductive Activation of Aryl Halides** European Journal of Organic Chemistry 2017, **2018**, 34-40 <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ejoc.201701461>
- <sup>16</sup> István Fábián and Gábor Lente **Light-induced multistep redox reactions: The diode-array spectrophotometer as a photoreactor** Pure and Applied Chemistry 2010, **82**, 1957-1973 <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-11-16>
- <sup>17</sup> Katalin Ósz, James H. Espenson **A non-radical chain mechanism for oxygen atom transfer with a thiorhenium(V) catalyst** Inorganic Chemistry 2003, **42**, 8122-8124 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic034933i>

Táncsics Zsolt:

---

---

DU MELLÉKLET 6.5.

**NYILATKOZAT**

az írásmű eredetiségéről

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

Alulírott ..Táncsics Zsolt...(név)

..... **D1W952** .....(NEPTUN kód), büntetőjogi felelősségem tudatában kijelentem,  
hog..... **Antrakinon és 1,8-dihidroxi-antrakinon fotokémiai és redoxisajátságai**....

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 .....04..... hó ...30..... nap

*Táncsics Zsolt*

.....  
hallgató aláírása