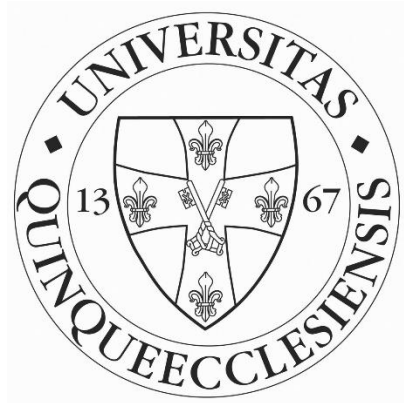


**Pécsi Tudományegyetem**  
Természettudományi Kar  
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

**Szakdolgozat**

**PhotoCube™ fotoreaktor kalibrálása különféle aktinometriás módszerekkel**



Témavezető: Dr. Ósz Katalin  
Egyetemi docens

Készítette: Lukács Panna (EDBN5M)  
Vegyész MSc

Pécs, 2024

# Tartalom

1. Bevezetés és célkitűzések.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1 Aktinometria.....	5
2.1.1. IUPAC által javasolt aktinometriás módszer.....	11
2.1.2. Ferrioxalátos aktinometria komplexképzés nélkül.....	14
2.1.3. Aktinometria Reinecke-sóval.....	15
3. Kísérleti körülmények.....	17
3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek.....	17
3.1.1. Ferrioxalátos aktinometria komplexképzés nélkül.....	17
3.1.2. IUPAC által javasolt aktinometriás módszer.....	20
3.1.3. Nagy koncentrációjú aktinométer-oldattal végzett mérések.....	21
3.1.4. Aktinometria Reinecke-sóval.....	22
3.2. Alkalmazott mérési módszerek.....	23
3.2.1. Fotoreaktor.....	23
3.2.2. UV-látható spektrofotometria.....	24
4. Mérési eredményék és kiértékelésük.....	25
4.1. Száloptikás spektrofotométerrel végzett mérések.....	25
4.2. Fehér LED.....	26
4.3. UV (365 nm) LED.....	32
4.4. Viola (395 nm) LED.....	35
4.5. Kék (457 nm) LED.....	37
4.6. Cián (500 nm) LED.....	39
4.7. Fotoreaktor kalibrált LED-einek összehasonlítása.....	41
4.8. Reinecke-só.....	43
4.8.1. Reinecke-só szintézise.....	43
4.8.2. Aktinometria Reinecke-sóval.....	45
5. Összegzés.....	48
6. Köszönetnyilvánítás.....	50
7. Irodalomjegyzék.....	51

## 1. Bevezetés és célkitűzések

Az emberiség megnövekvő energiaigényének biztosítása érdekében egyre nagyobb hangsúly kerül a korszerűbb megújuló energiaforrásokra, mint nap-, víz-, szél-, geotermikus energia, egyrészt a környezetszennyezés mértékének csökkentése, másrészt fosszilis energiahordozók kimerülése végett. A nap fényének kémiai energiává alakítására egy ígéretes lehetőséget az átfolyásos galváncellák fejlesztése kínál, melyekben használhatunk oldott állapotú energiahordozóként kinonokat, antrakinonokat is.<sup>1</sup> Ezek jól alkalmazhatóak lehetnek vízzoldhatóságuknak köszönhetően, illetve annak ismeretében, hogy szubsztituenstől függően különböző fizikai és kémiai tulajdonságaiknak változtatására is van lehetőség, továbbá, hogy reverzibilis redoxi reakciókban vesznek részt. A fényenergia elektromos árammá alakításának ígéretes eszközei lehetnek a kinontartalmú újratölthető akkumulátorok, amelyek elsősorban a kinonok redoxi tulajdonságait hasznosítják.<sup>2</sup>

A fotokémiában az anyagok reakcióképességét vizsgáljuk fénygerjesztés hatására – ilyen méréseket kinonokkal, antrakinonokkal és Ce(III)-sókkal is többen végeznek a kutatócsoportunkban. A fotokémiai reakció sebességét a kvantumhasznosítási tényezővel tudjuk számszerűsíteni, amely azt mutatja meg, hogy valamely elnyelt foton hatására egy reaktáns molekulából mekkora hozammal képződik a fotokémiai reakció terméke az adott körülmények között. Ehhez azonban ismerni kell a megvilágításhoz használt fényforrás fényerejét is.

Az aktinometria lehetővé teszi a fotonáram meghatározását egy adott rendszerre vonatkozóan. Az aktinométer kifejezés általában az UV és a látható spektrumtartományban használt készülékeket jelöli. Az abszolút aktinometriai mérések során egy fizikai eszköz (például fotomultiplier, fotodióda) a beeső fotonok energiáját vagy számát számszerűsíthető elektromos jellé alakítja át.<sup>3</sup>

A kémiai aktinométerek ismert kvantumhasznosítási tényezővel rendelkező fotokémiai rendszerek, amelyek felhasználhatók a fotonáram pontos meghatározására bizonyos fotokémiai reakciókhoz. Erre azért van szükség, mert enélkül ismeretlen fotokémiai reakciók kvantumhasznosítási tényezője nem számítható ki.

Az első aktinométert John Herschel találta fel a meteorológiai kutatásokkal kapcsolatos napsugárzás vizsgálatára, amely a fény réz(II)-szulfát-oldat általi elnyelése során kiváltott hőmérsékletváltozáson alapult. A kémiai aktinométerek legfőbb előnye, hogy a méréshez

legmegfelelőbb közeg kiválasztható (például folyadék, gáz, szilárd anyag vagy mikroheterogén környezet), és annak geometriája beállítható.<sup>4,5</sup>

Diplomamunkám során az egyik legelterjedtebben használt kémiai aktinometriás módszert, a IUPAC által standardként alkalmazott trisz-oxaláto-ferrát(III) komplex fotokémiai bomlásának követését *orto*-fenantrolinnal való komplexképzéssel, valamint komplexképzés nélküli ferrioxalátos aktinometriát használtam a PhotoCube™ fotoreaktor fehér, UV (365 nm), viola (395 nm), kék (457 nm) valamint cián (500 nm) LED-ek fényintenzitásának meghatározására.

Továbbá célom volt, hogy a meglévő eredményeket felhasználva vizsgáljam a fotoreaktor különböző beállítási lehetőségeinek hatását a fényintenzitására olyan módon, hogy ezen LED-ek esetén meghatározzak szorzó tényezőket, melyekkel számolható az emittált fotonszám olyan mérési körülmények esetén is, ahol tényleges aktinometriás méréseket nem tudtunk végezni.

Ezentúl szintetizáltam egy olyan aktinométert, a Reinecke-sót, mely alkalmas a nagyobb hullámhosszakon zöld (523 nm), borostyán (595 nm), piros (623 nm) működő LED-ek fényintenzitásának meghatározására is (a trisz-oxaláto-ferrát(III) komplex ugyanis csak 500 nm hullámhosszig használható).

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1 Aktinometria

A fotokémiai reaktorba időegység alatt belépő fotonok mennyiségének ismerete szükséges a fotokémiai reakciók mennyiségi viszonyainak meghatározásához. Ezeket a méréseket végezhetjük fizikai vagy kémiai aktinométerekkel. A kémiai aktinométerek fény hatására ismert kvantumhasznosítási tényezővel alakulnak át, átalakulásuk mértéke gyorsan és egyszerűen mérhető. Az e célból használt anyagok lehetnek szerves vagy szervetlen vegyületek is.<sup>6</sup>

Az aktinométer tehát olyan fizikai eszköz vagy kémiai rendszer, mely alkalmas egy kémiai reaktor egy meghatározott helyére beérkező sugárzásban az elnyelt fotonok számát időegységenként meghatározni. A kémiai aktinométerek között találhatunk gáz, szilárd, folyékony, mikroheterogén fázisú rendszert is, valamint impulzus üzemű lézerforrások fényintenzitásának kalibrálására is felhasználhatóakat. A kémiai aktinométerek esetén a fotokémiai konverzió a fotonok számával arányos. A kémiai aktinometriát több mint 70 éve alkalmazzák a fotokémiában, mint viszonylag egyszerű és pontos sugárzásmérési módszer. Fontos megemlíteni, hogy a kémiai aktinometria csak a 795 nm-ig terjedő hullámhossztartományt fedi le.

A kémiai aktinométereknek az alábbi feltételeknek kell megfelelniük:

- A fotokémiai rendszernek egyszerűnek és jól tanulmányozottnak kell lennie.
- A fotoreakciónak jól meghatározott és könnyen ellenőrizhető kísérleti körülmények között reprodukálhatónak kell lennie.
- Szükség van a kvantumhasznosítási tényezők pontos ismeretére számos hullámhosszon.
- Legyen széles spektrumtartományon használható.
- A kémiai komponenseknek termikusan stabilnak kell lenniük.
- Az analitikai módszereknek egyszerűnek kell lenniük. A közvetlen spektrofotometriás analízis előnyös.
- A rendszernek nagy érzékenységet kell mutatnia.
- A fotokémiai rendszer kezelésének és az abszorbeált fotonok számának kiértékelésének egyszerűnek és egyértelműnek kell lennie.

- Az aktinometriás anyagot könnyű legyen szintetizálni és tisztítani. Lehetőleg legyen kereskedelmi forgalomban kapható.<sup>7</sup>

A következőkben felsorolok néhány kémiai aktinométert aszerint csoportosítva, hogy szilárd, folyadék vagy gáz fázisúak-e.

Szilárd fázisú aktinométerek:

- Uracil fotodimerizáció polikristályos vékonyrétegben, mely 250 nm-nél nagyobb hullámhosszokon használható, és a reakció követése spektrofotometriásan történik.<sup>8</sup>
- DNS-fotokárosítás, pl. polietilén borítékba zárt nejlónmembránon, mely 254-330 nm-es hullámhossztartományon alkalmazható. Az itt alkalmazott analitikai módszer immunfestés károsodás-specifikus monoklonális antitesttel.<sup>7</sup>
- Timin dimerizáció, 290-320 nm-en. A reakció követésére a timin abszorpciójának csökkenését használják 265 nm-en. Az érzékenység beállítható a timin helyi koncentrációjának változtatásával, miközben a teljes koncentráció nem változik. Ahol, a timin helyi koncentrációját úgy számoljuk ki, hogy a timin anyagmennyiségét osztjuk a hozzáadott víz térfogatával, míg a teljes koncentráció a timin anyagmennyisége osztva a minta térfogatával. Egy ilyen rendszer olyan paramétert szolgáltat, amely jelzi az emberi bőrre gyakorolt halmozódó UVB sugárzás hatását. A maradandó bőrkárosodást, beleértve a bőrrákot is, a DNS timin bázisának enon csoportjainak ciklodimerizációjával hozták összefüggésbe UVB sugárzás hatására. Ha a biológiai rendszer önjavító mechanizmusa nem működik, a szalon belüli keresztkötések megváltoztathatják a DNS genetikai kódját, és bőrrákhoz vezethetnek.<sup>9</sup>

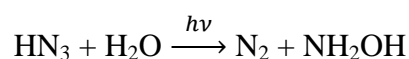
Gáz fázisú aktinométerek:

- Nitrogén-monoxid fotoionizációja, ami alkalmas 134 nm-nél kisebb hullámhosszokon történő mérésekre. Ilyen rendszer esetén alkalmazott analitika módszer az abszolút fotonimpulzusok mérése kalibrált termoelemmel.
- Trimetil-amin fotoionizációja.
- Nitrozil-klorid fotolízise, mely 230-630 nm-ig alkalmazható.

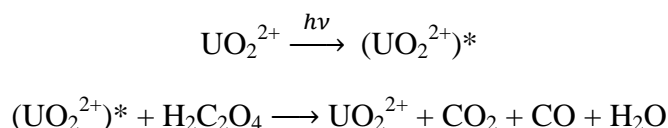
- Aceton fotolízise, melyet nyomásméréssel és -196 °C-on történő lefagyasztás után GC-vel analizálnak. 250-320 nm-ig alkalmas a fényintenzitás meghatározására.<sup>7</sup>

Folyadék fázisú aktinométerek (a méréseim során alkalmazott módszereket aláhúzással jelöltem):

- A víz fotohomolízise 0,2-0,3 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú metanololdatban. A víz nagy abszorpciós képességgel rendelkezik vákuum UV-sugárzás esetén ( $\lambda < 190$  nm), és főként hidroxilgyökökké és hidrogénatomokká alakul. A hidroxilgyökök keletkezésének sebessége a vizes reakciórendszerben oldott metanol lebomlásának mértékéből számolható.<sup>10</sup>
- Cisz-ciklootén cisz-transz fotoizomerizációja, mely során a transz-izomert vagy az ezüst-komplexe segítségével izolálják, vagy GC-vel választják el. Oldószernek n-pentánt használnak.<sup>11</sup>
- Etanol fotolízise (Farkas-aktinométer): ezt az aktinométert vizes oldatban használják 185 nm-en.<sup>12</sup> A Farkas-féle aktinométer az első vákuum UV-aktinométer, amit 1937-ben mutatott be Farkas és Hirshberg, akik 5 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú vizes etanolt világítottak meg 185 nm-es fénysugárral, a fejlődő molekuláris hidrogént detektálva. A 185 nm-es fényt a víz és az etanol egyaránt elnyeli. A Farkas-féle aktinométer rendkívül megbízható, és az egyik legjobb vákuum UV-aktinométernek tartják, bár nagy tisztaságú víz és etanol szükséges hozzá. Mivel az oxigént ki kell zárni, a fotolízist argon atmoszféra alatt végzik, amely egyben a hidrogén meghatározásának gázkromatográfiás hordozója is.<sup>4</sup>
- Hidrogén-azid fotolízise, mely 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációig az alábbiak szerint játszódik le:<sup>13</sup>

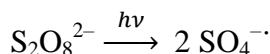


- Glükóz fotolízise, mely aktinométer 200-300 nm-es hullámhossztartományon belül alkalmas fényintenzitás meghatározásra.
- Uranil-oxalát fotolízise, ami 200-500 nm hullámhossztartományra használható megbízhatóan. Az oxalátionok bomlása széndioxidot, szénmonoxidot, és hangyasavat eredményez, eközben az urán(VI)ion urán(IV)ionná redukálódik:

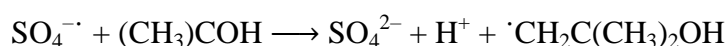


Ezen aktinométer esetén az analitikai módszer, melyet alkalmaznak, lehet akár  $\text{KMnO}_4$ -tal végzett titrálás, vagy gázkromatográfia is.

- Malachitzöld leukocianid fotoionizációja enyhén savanyított etanolban, 225-289 nm között.<sup>7</sup>
- Klórecetsav fotohidrolízise, 270 nm-nél kisebb hullámhosszak esetén.<sup>14</sup>
- 1,3-dimetiluracil fotohidratálása vizes oldatban 240-280 nm között, 266 nm-en történő abszorbanciaméréssel.
- Azobenzol fotoizomerizációja 230-460 nm között, metanol vagy izooktán oldószerben. Ezen aktinométer esetén vagy HPLC-vel, vagy 358 nm-en történő abszorbanciamérés segítségével követjük a reakciót.<sup>15</sup>
- Kálium-peroxodiszulfát/terc-butyl-alkohol fotoreakciója oxigénnel dúsított vizes közegben. A peroxodiszulfát-ion fotolízise az alábbi egyenlet alapján játszódik le:



Hidrogéndonor, pl. terc-butanol jelenlétében az  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ -gyökök szulfationokat és oxóniumionokat képeznek:



A protonképződés pH-mérővel vagy titrálással követhető.<sup>16</sup>

- Kálium-jodid dinitrogén-oxiddal telített vizes oldatban. A trijodidion abszorbancianövekedését 352 nm-en követhetjük.
- 1,1-Difenil-szilil-ciklobután fotolízise. Ezen aktinométer-oldat használata esetén difenil-metoximetil-szilán GC-analízisét szükséges elvégezni.
- Ciklohepta-1,3-dién fotoizomerizációja, mely 254 nm-en alkalmazható, oldószernek etanolt használva.
- 3-(2-hidroxifenil)-2-propénsav fotoizomerizációja vizes közegben. Alkalmazhatósági tartománya 254-300 nm, valamint 350-400 nm-ig. Nem



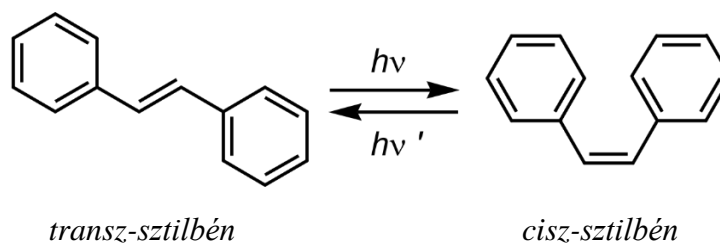
ajánlott megbízható aktinométerként, mivel a reakció sebessége erősen függ a pH-tól, az O<sub>2</sub> és az ellenion (Cl<sup>-</sup>) koncentrációjától.<sup>7</sup>

- Az adenin fotolízise az alábbi oxidatív lebontás alapján zajlik, és 254-300 nm-es hullámhosszak esetén alkalmazható:

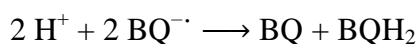
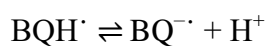
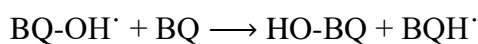
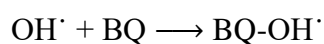
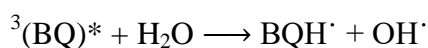
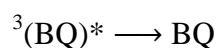
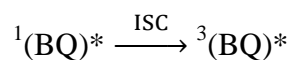
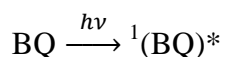


Szintén nem ajánlott megbízható aktinométerként, mivel a reakciósebesség függ mind a koncentrációtól, mind hullámhossztól, mind pedig a pH-tól.<sup>17</sup>

- Sztilbének cisz-transz fotoizomerizációja 254-366 nm közötti hullámhosszú fény hatására. Ez az egyik legalaposabban tanulmányozott fotoizomerizáció.<sup>18</sup>



- A *para*-benzokinon fotoredukciója vizes közegben, ami az alábbi feltételezett mechanizmus (BQ a *p*-benzokinont jelöli) alapján játszódik le 260-380 nm között:<sup>19</sup>



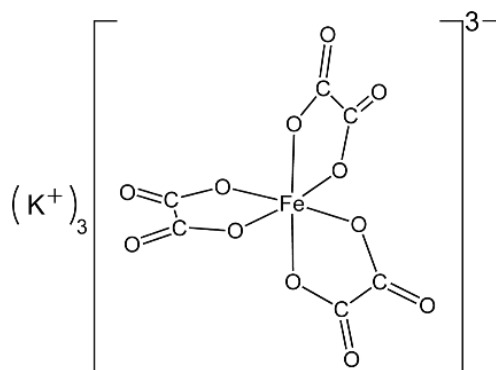


- Fenil-glioxilsav fény általi dekarboxilációja 254-405 nm között. A reakció erősen függ a pH-tól és a víztartalomtól.
- Hidrogén-peroxid fotolízise.
- Kálium-ferrioxalát fotoredukciója vizes közegben.<sup>20</sup>
- 2,3-Dimetilbut-2-én érzékeny fotooxigenizációja 280-560 nm között. Ez az aktinómeter kifejezetten nagy teljesítményű impulzus- és folytonos üzemi lézerekhez lett tervezve.
- Jodidion fotooxidációja szénsavas vízzel puffereelt oldatban. Ezt a reakciót a I<sub>2</sub> amperometriás kimutatásával vagy a jód redox-titrálásával követik. A jódképződés hatékonysága függ a pH-tól és a hőmérséklettől.
- Nátrium-nitrát/benzoecsv 305-320 nm között, ami 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> nátrium-nitrátot és 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> benzoecsvat jelent levegővel telített 2,5·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> nátrium-hidrogénkarbonát-oldatban, 7,2-es pH-n A fotoreakció erős hullámhossz- és hőmérsékletfüggést mutat.
- Difenilmetanol fotoredukciója benzolban 300-390 nm között nagyon kényelmes kémiai aktinómeter a melyet leginkább napsugárzás intenzitásának mérésére használnak.
- Tiokarbamid fotooxidációja 420-660 nm között, feofitinnel vagy feoforbiddal, mint szenzibilizátorokkal. A reakcióhoz oldószerként piridint használunk.
- 2-Metil-2-fenilpropán fotolízise 313 nm-en. Az analízis GC-vel történik, és a reakció során az alábbi termékek képződnek: izopropilbenzol, CO, valamint ciklobutanok.
- Ciklohexa-1,3-dién fotoizomerizációja 313-366 nm között.
- 9,10-Dimetilantracén fotooxigenizációja 334-395 nm között. Ezen aktinómeter előnyei közé sorolható, hogy kvantumhasznosítási tényezője hullámhosszfüggetlen, valamint a reakció jól reprodukálható, pontos és kényelmes elemzést tesz lehetővé.
- Reinecke-sója (750 nm-ig).<sup>21</sup>

### 2.1.1. IUPAC által javasolt aktinometriás módszer

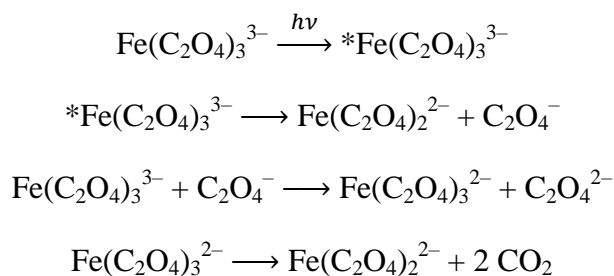
A méréseim során a felsorolt aktinometriás rendszerek közül az egyik, amit használtam, a kálium-[trisoxaláto-ferrát(III)]-trihidrát fotoredukciója volt, melyet először C.G. Hatchard és C.A. Parker alkalmazott 1956-ban.<sup>22,20</sup>

Ez az oktaédes komplex alkalmas arra, hogy 250-500 nm hullámhossztartományban meghatározzuk a beérkezett fotonok számát. A komplexet fényérzékenysége miatt fontos és szükséges sötétben tárolni, valamint minden mérés előtt új aktinométer-oldatot készíteni. Ezen kívül szükség van a reakcióelegy folyamatos kevertetésére is. Az élénkzöld oktaédes komplexben a vas +3-as oxidációs állapotban van:



1. ábra: Kálium-[trisoxaláto-ferrát(III)] szerkezeti képlete

A komplex savas közegben UV és látható fény hatására fotoindukált redoxireakcióban alakul át vas(II)-oxaláttá az alábbi reakciók szerint:<sup>6</sup>

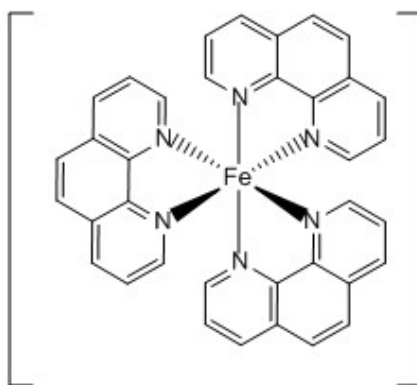


A reakció kvantumhasznosítási tényezője jól ismert:<sup>23</sup> a 250-500 nm-ig tartó alkalmazhatósági tartományában 1-1,5 közötti értékek.

A kálium-[trisoxaláto-ferrát(III)]-trihidrát ideális általános célú kémiai aktinométernek, mivel széles hullámhossz-skálán használható, valamint az uranil-oxalátnál – amit elődjeként használtak – sok szempontból jobban használható:

- Nagy érzékenység; körülbelül ezerszer nagyobb a módszer érzékenysége, mint az uranil-oxalátot használó módszeré.
- Nagy pontosság; minden körülmények között legalább ugyanolyan pontos, mint az uranil-oxalátos módszer, 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 jelentős mértékben az oldat összetételétől.<sup>20</sup>

Ezt a standard aktinometriás mérést úgy hajtják végre, hogy a képződő Fe(II) mennyiségét 2,2'-dipiridillel vagy *o*-fenantrolinnal való komplexképzés után, spektrofotometriásan határozzák meg. Az *o*-fenantrolinnal a reakcióban keletkező Fe(II)-ionok intenzív vörös színű komplexet képeznek ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ), amit ferroinnak is neveznek. A ferroin koncentrációja az 510 nm-en végzett abszorbanciaméréssel könnyen meghatározható. Méréseim során én is az *o*-fenantrolinnal végeztem a komplexképzést. Az *o*-fenantrolin helyett dipiridillel (bipy) is elvégezhető a mérés, ahol szintén vörös komplex alakul ki a Fe(II)ionokkal ( $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ). Ebben az esetben a komplex koncentrációja 520 nm-en történő abszorbanciaméréssel 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>22</sup>



2. ábra:  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  komplex szerkezeti képlete

A vas(III)komplex mellett a vas(II)komplex fényelnyelése elhanyagolhatóan kicsi, ezért elmondható, hogy a fotolízis alatt gyakorlatilag csak a triszoxalato-ferrát(III) nyeli el a beérkező fotonokat.<sup>6</sup>

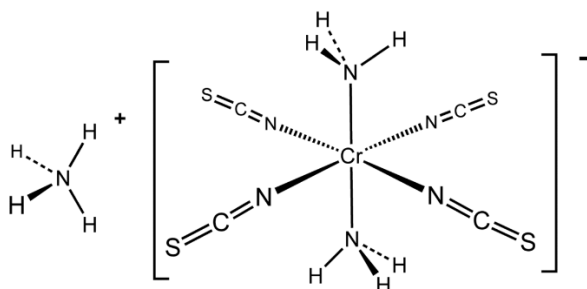
### 2.1.2. Ferrioxalátos aktinometria komplexképzés nélkül

Diplomamunkám során további aktinometriás méréseket is végeztem, olyan módon, hogy a kálium-[triszoxaláto-ferrát(III)]-ból készült aktinométer-oldatot vizsgáltam adott megvilágítási idő után spektrofotometriásan, és ebből számoltam ki a beérkező fotonok mennyiségét, további komplexképzés nélkül. Itt 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>24</sup> Kényelmessé teszi ezt az egyszerűsített módszert az is, hogy – a komplexképzés elhagyása miatt – nincs szükség pufferelt közeg biztosítására sem, ellentétben a IUPAC által leírt standard ferrioxalátos aktinometriás méréssel. Ezen módszernél 390 nm-en szükséges vizsgálni a besugárzott minta spektrális változását.

Méréseim során összevettem ezt az egyszerűsített aktinometriás módszert és a standard IUPAC módszert. Azt találtam, hogy az egyszerűsített módszer a IUPAC által standard módszerként megadott, komplexképzős módszerrel egyező eredményeket adott (lásd: 4.2. Fehér LED című alfejezet), így a több LED esetén is csak komplexképzés nélküli mérések készültek.

### 2.1.3. Aktinometria Reinecke-sóval

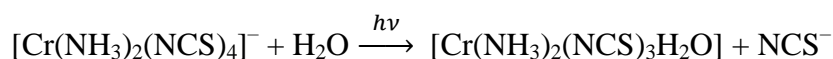
Az első Reineckát-anionon alapuló vegyületeket Morland és Reinecke fedezték fel 160 évvel ezelőtt, anélkül, hogy ismerték volna ezen anionok szerkezetét.<sup>25,26</sup> A Reinecke-só helyes összetételét végül egykristály röntgendiffrakciós technikával állapította meg Takéuchi és Saito 65 évvel ezelőtt.



3. ábra: Reinecke-só szerkezeti képlete

A Reineckátokat használják többek között kémiai aktinométerként, valamint töltésátviteli fotokémiában,<sup>27</sup> ezen kívül a gyógyszerek gravimetriás, volumetriás és spektrofotometriás elemzése során.<sup>25</sup>

A látható tartományban a Reinecke-sót gyakran választják aktinométerként. Megvilágítás hatására az alábbi reakció játszódik le:



A Reinecke-só használata azonban hátrányokkal jár:

- a kísérleteket sötét szobában kell végezni,
- a reakció érzékeny a hőmérsékletváltozásra.

A fotodisszociáció sebességét a tiocianát-anion keletkezési sebességén keresztül követjük: azt mérjük, hogy adott besugárzási idő alatt mennyi tiocianát-ion képződik. Az aktinométer abszorpciója széles tartományt fed le a látható tartományban, a spektrumon 525 nm-nél van az abszorbancia maximum.

Fontos megjegyezni, hogy a melléktermék, a  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})]$  abszorpciója azonos nagyságrendű, mint az aktinométere, ami azt jelenti, hogy az abszorpcióját figyelembe kell venni a számolás során.<sup>21</sup> Továbbá, amint azt Szychlinski és munkatársai leírták, savas közegben a melléktermék reakcióba léphet a vízzel.<sup>28</sup>

A fotoreakció során keletkező tiocianát-ionok mennyiségét klasszikusan spektrofotometriásan követik vas(III)-tiocianát-komplekképzésével. A komplex abszorbancia-maximuma 450 nm-en figyelhető meg, és a méréseknél  $c_{\text{Fe(III)}} \geq 10 \cdot c_{\text{NCS}^-}$ .<sup>21</sup>

Az első lépés az ammónium-ionok kálium-ionokkal történő helyettesítése. Ehhez a Reinecke-sót 20 °C-on kálium-hidroxid oldatban oldjuk fel. Az így kapott pH megközelítőleg 13, ami lehetővé teszi az ammónium-ionok mechanikus keveréssel történő eltávolítását ( $\text{p}K_a(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = 9,2$ ). Ezt követően egyes cikkek szerint tömény kénsavat adagolunk az oldathoz, hogy a pH-t 4 és 5 közé csökkentsük,<sup>21</sup> ezzel a lépéssel kapcsolatban megoszlanak a szakirodalomban talált leírások, egyes cikkek szerint, ahogy már írtam szükséges, mások ezt a lépést kihagyták.<sup>29</sup>

Az egész eljárást sötét szobában végezzük 25 °C-on. A spektrofotometriás mérésekhez szükséges komplekképzéshez vas(III)-nitrát-nonahidrát és salétromsav elegyét szükséges használni. A komplexek moláris abszorbanciája a vizsgált 450 nm-es hullámhosszon  $3400 \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ .

A reakció kvantumhasznosítási tényezői ismertek: látható tartományban 0,27-0,31 közötti értékek.<sup>30</sup>



### 3. Kísérleti körülmények

#### 3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek

##### 3.1.1. Ferrioxalátos aktinometria komplexképzés nélkül

Diplomamunkám során végzett aktinometriás mérések során mind a IUPAC, mind az egyszerűsített (csak a ferrioxalát komplex bomlását követő) módszer esetén kálium-[triszoxaláto-ferrát(III)]-trihidrátot használtam, melyet egy korábbi laborgyakorlaton állítottam elő. A komplexet kálium-oxalát és vas(III)klorid reakciójával állítottam elő:<sup>31</sup>



A sóból ezután 50,0 cm<sup>3</sup> térfogatú oldatokat készítettem olyan módon, hogy 0,026-0,027 g közötti tömegű komplexet mértem be, majd 0,050 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kénsavban oldottam. Ebből a mérésekhez 2,5 cm<sup>3</sup> oldattérfogatokat pipettáztam a fotoreaktor 4 ml-es mintatartójába, majd a reakció előrehaladását adott időközönként 1,000 cm úthosszú kvarcküvetében vizsgáltam pásztázó spektrofotométer segítségével. A [triszoxaláto-ferrát(III)] abszorbanciájának (azaz koncentrációjának) a csökkenését 390 nm-nél követtem.

A készített komplexet és oldatot fényérzékenysége miatt szintén sötétben tároltam, és minden mérési napon friss oldatot készítettem.

Számolásokhoz a későbbiekben bemutatott (lásd: 5. ábra) emissziós spektrum diagramon látható beütésszám értékeket használtam fel. Ezen kívül a 390 nm-en mért kinetikai görbét ábrázoltam, és határoztam meg a meredekségét ( $dA/dt$ ) minden méréssorozat esetén. A kiértékeléshez szükséges, 0 időpillanathoz tartozó teljes spektrumokat, azaz a kiindulási oldathoz tartozó abszorbancia értékeket ( $A_0$ ) szintén minden aktinometriás mérés során felvettem. A kvantumhasznosítási tényezőket 1 nm-enként adtam meg. A következőkben bemutatom a számolás menetét, ezt alkalmaztam minden komplexképzés nélküli aktinometriás méréssorozatra, valamint kis módosításokkal a IUPAC módszer esetén is (lásd: 3.1.2. alfejezet).

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

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

Ezután az aktinométer-oldat által elnyelt fotonok hányadát ( $\frac{I}{I_0}$ ) számoltam ki minden egyes hullámhossznál:

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

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

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

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

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

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

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

Az egy másodperc alatt képződött termék abszolút koncentrációja ( $\frac{dc_{\text{termék}}}{dt}$ , 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 ( $\varepsilon(390 \text{ nm}) = 312 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ) hányadosával kapható meg. A (6) egyenletben  $\ell = 1,00 \text{ cm}$ .

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

Az egész mintában egységnyi idő alatt képződött termék mennyisége ( $\sum N_{\text{P}}$ , s<sup>-1</sup>) az egy másodperc alatt képződött termék abszolút koncentrációját szorozva a dm<sup>3</sup>-ben megadott

minta térfogattal ( $V_{\text{minta}}, \text{dm}^3$ ) majd szorozva az Avogadro állandóval ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) számolható.

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

Az egész mintában képződött termék mennyiségét ( $\sum N_P, \text{s}^{-1}$ ) osztva az összes képződött termékkel (relatív) ( $\sum N_{P,\text{rel}}$ ) és szorozva a relatív emittált fotonszámmal ( $N_{\text{foton,rel}}$ ), az emittált fotonszámot adja hullámhosszonként ( $N_{\text{foton}}, \text{foton/s}$ ).

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

Ezt összegezve megkapom az emittált összes fotonszámot ( $\sum N_{\text{foton}}, \text{foton/s}$ ).

Az emittált foton energiája ( $E, \text{J/s}$ ) hullámhosszonként a hullámhosszonkénti 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 ( $\lambda, \text{m}$ ) hányadosával.

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

Ezt összegezve megkapjuk az emittált foton energiát ( $\sum E, \text{J/s}$ ).<sup>32</sup>

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

### 3.1.2. IUPAC által javasolt aktinometriás módszer

IUPAC aktinometriás mérések során pufferelt közegre volt szükség, melyhez  $0,50 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kénsavat, illetve  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú nátrium-acetátot használtam. Ezen kívül a komplexképzéshez szükséges *o*-fenantrolin oldatot is kellett készítenem, melynek koncentrációja  $0,050 \text{ mol/dm}^3$  volt.

Mérések során szintén a fotoreaktor 4 ml-es mintatérfogatú, 1,0 cm-es átmérőjű mintartójába pipettáztam  $0,650 \text{ cm}^3$  ferrioxalát oldatot ( $0,050 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kénsavban oldva). Ezek után a mintákat adott ideig világítottam, majd hozzáadtam  $0,750 \text{ cm}^3$   $0,50 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kénsav törzsoldatot,  $1,150 \text{ cm}^3$  nátrium-acetát oldatot és  $0,026 \text{ cm}^3$  *o*-fenantrolin oldatot komplexképzés céljából, majd felvettem a kialakult  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  komplex spektrumát pásztázó spektrofotométerrel, 1,000 cm úthosszú kvarc küvettában (az így vizsgált minta térfogata:  $2,576 \text{ cm}^3$  volt). A minták állandó 4,46-os pH-értéken tartását a kénsav/nátrium-acetát puffer hozzáadásával értem el. Az aktinométer-oldat bomlása során képződött Fe(II) koncentrációját ( $c_{\text{termék}}$ , lásd: (6.) egyenlet) az 512 nm-en mért abszorbancia alapján számoltam, ahol a  $([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+})$  moláris abszorbanciája  $11361 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ .

### 3.1.3. Nagy koncentrációjú aktinométer-oldattal végzett mérések

Egyes LED-ek (UV (365nm), Viola (395 nm)) esetén szükség volt arra, hogy töményebb aktinométer-oldatból induljunk ki, mivel a reakció igen gyorsan teljesen lejátszódott, így készítettem 50,0 cm<sup>3</sup>-es oldatokat olyan módon is, hogy 0,78-0,81 g közötti tömegű komplexet mértem be és oldottam fel 0,050 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kénsavoldatban, majd ezeket a trisoxaláto-ferrát(III)-ra nézve 30-szoros töménységű oldatokat világítottam meg. Megvilágítás után az aktinométert visszahígítottam (oldószerként továbbra is 0,050 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kénsavat használva), és a már IUPAC módszer esetén ismertetett módon pufferelt közegben, komplexképzés után, spektrofotometriásan, 1,000 cm úthosszú kvarcküvetében vizsgáltam a keletkezett Fe(II) koncentrációját.

### 3.1.4. Aktinometria Reinecke-sóval

Reinecke-sóval végzett mérések során, 50 cm<sup>3</sup> térfogatú oldatot készítettem, úgy, hogy 0,266 g komplexet oldottam 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-hidroxid oldatban, majd ezt 30 percig ultrahangos keverővel kevertetem (ahogy az irodalmi részben írtam ezután a szakirodalomban van ahol savanyítják a mintát, valahol ezt a lépést kihagyják, én diplomamunkám ideje során nem savanyítottam tömény kénsavval az oldatom, viszont a későbbiekben azt a módszert is szeretném vizsgálni).

Ezt az oldatot diódasoros spektrofotométerrel vizsgáltam, először a teljes spektrumát vettem majd, több kinetikai mérést is végeztem vele. Mérések során 1,000 cm úthosszú kvarcküvetét használtam és kinetikai mérés esetén a mintát mágneses keverővel kevertetem. A méréseket szobahőmérsékleten végeztem. Ezenkívül, hogy biztosan semmi fény ne érje a spektrofotométer lámpáin kívül a mintámat, kartonnal lefedtem a készüléket.

## 3.2. Alkalmazott mérési módszerek

### 3.2.1. Fotoreaktor

Diplomamunkám során PhotoCube™ fotoreaktor lámpáinak kalibrálásával foglalkoztam. A ThalesNano által gyártott műszer 7 hullámhosszon (365, 395, 457, 500, 523, 595, 623 nm) és fehér fénnel is képes megvilágítani a mintákat két *mode*-ban (*high mode* és *low mode*), melyeken belül 10 százalékonként állítható a megvilágítás intenzitása. A fotoreaktorban továbbá beállítható, hogy a vizsgált mintát az összes négy panel közül eggyel, kettővel, vagy mind a négyvel szeretnék megvilágítani. A fotoreaktorban végrehajthatók hagyományos, áramlásos és "*stop-flow*" kémiai reakciók is. A LED teljesítménye színenként 128 W-ig változtatható. Alacsonyabb intenzitású megvilágítás esetén (*low mode*) lehetőség van több hullámhossz együttes használatára is. Továbbá tudjuk termosztálni is a reaktorteret 20-80 °C hőmérséklettartományban, valamint kevertethetjük is a mintákat egy mágneses keverő segítségével. Méréseimet 25-31 °C közötti hőmérsékleten végeztem. A reaktorhoz elérhető 30 ml-es és 4 ml-es üvegfiolek közül a 4 ml térfogatúakat használtam minden mérés esetén.

A PhotoCube™ fotoreaktor többek között alkalmas szerves szintézisek végrehajtásához is<sup>33</sup> – kutatócsoportunkban pl. kiterjedten használják az 1,4-benzokinonok és antrakionok vizes fázisú fotoreakcióinak a vizsgálatához.



4. ábra: PhotoCube™ fotoreaktor

### 3.2.2. UV-látható spektrofotometria

A PhotoCube™ reaktorban kalibrálása során az aktinométer-oldat spektrális változásait UV-látható spektrofotometria segítségével követtem úgy, hogy adott megvilágítási idő után mértem az oldatok abszorbanciáját. Ehhez Analytik Jena SPECORD 210 PLUS kétfényutas spektrofotométert használtam, mely WinASPECT szoftverrel vezérelt. A méréseket 1,000 cm úthosszú kvarcküvetében végeztem, az aktinometriás módszertől függően 390 vagy 512 nm hullámhosszon. Emellett minden aktinometriás mérés 0. időpillanatában (azaz a frissen elkészített, még nem megvilágított oldat esetében) 200-1000 nm hullámhossz tartományon, szobahőmérsékleten felvettem a teljes spektrumokat is, ezekre ugyanis a későbbiekben szükség van a mérések kiértékeléséhez.

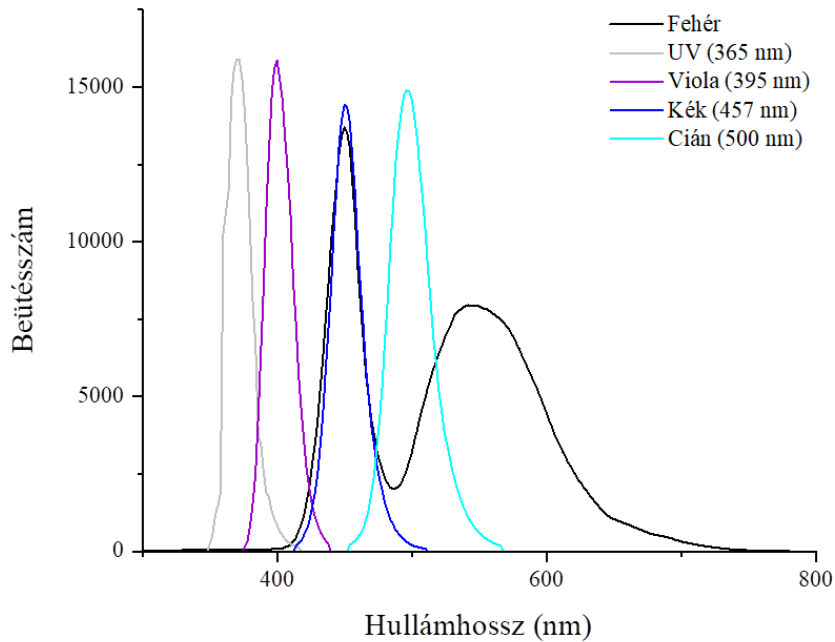
Ezen kívül a fotoreaktor LED lámpáinak az emissziós spektrumának a méréséhez felhasználtam egy hordozható száloptikás Avantes StartLine AvaSpec-2048 típusú AvaSoft 8.0 szoftverrel vezérelt spektrofotométert is. A műszer egy kombinált deutérium-halogén AvaLight-DHc fényforrással rendelkezik. Az emissziós spektrum mérések során a különböző hullámhosszakon mért beütésszámot kaptuk meg, amiből a kalibrálás során energiát, illetve fotonszámot számoltunk a hullámhossz függvényében.

A Reinecke-sóval végzett mérések során Analytik Jena SPECORD S600-as diódasoros spektrofotométert használtam, mely deutérium- valamint halogénlámpa fényforrással rendelkezik, illetve WinASPECT szoftverrel vezérelt. A spektrumfelvétel 180-1100 nm között történt. Az Analytik Jena SPECORD S600-as diódasoros spektrofotométernél van lehetőség a kinetikai görbék felvételére *shutter always open* funkcióval is, ami azt jelenti, hogy a mintán nem csak a spektrumok felvétele közben, hanem folyamatosan áthalad a fotométer lámpáinak a fénye, ezt a funkciót használva végeztem 30 perces kinetikai méréseket a Reinecke-só vizsgálata során.



## 4. Mérési eredmények és kiértékelésük

### 4.1. Száloptikás spektrofotométerrel végzett mérések



**5. ábra: A triszoxaláto-ferrát(III) aktinometriás kalibrálások során használt LED-ek energia spektruma 10% relatív fényintenzitáson**

Minden használt LED esetén szükség volt arra a kiértékeléshez, hogy felvegyük az energiaspektrumot. A készülék geometriája miatt erre száloptikás Avantes hordozható spektrofotométert tudtuk használni. Ezen mérések során egy paneles megvilágítást alkalmaztunk minden LED esetén. Mivel a *low* és a *high mode* esetében nem volt mérhető fényintenzitás különbség, így a *low mode*-ban mért értékeket használtam kiértékelés során. Fontos megjegyezni, hogy ennek ellenére az aktinométer fotoreakciójának sebességét ez a beállítás szintén befolyásolni tudta (valószínűleg geometriai paramétert jelenthet a *low* és *high mode* beállítás, így a reaktortér felső felében található 4 ml-es térfogatú mintatartót a *high mode*-ban jobban éri a fotoreaktor fénye).

## 4.2. Fehér LED

Aktinometriás méréseimet a fotoreaktor fehér LED-jének vizsgálatával kezdtem. Először 10 és 50%-os relatív fényintenzitáson végeztem a standard IUPAC módszerrel méréseket, mind *high*, mind *low mode*-ban, valamint 1, 2, és 4 panellel besugározva a mintám. A 10%-os relatív fényintenzitású mérések során 60 másodpercenként vizsgáltam az aktinométer-oldat spektrális változásait, míg 50%-os fényintenzitás esetén 30 másodpercenként vettem fel spektrumot a reakció gyorsabb lejátszódása miatt. Minden esetben 8 időpillanatban vizsgáltam a mintát, és két párhuzamos mérést végeztem.

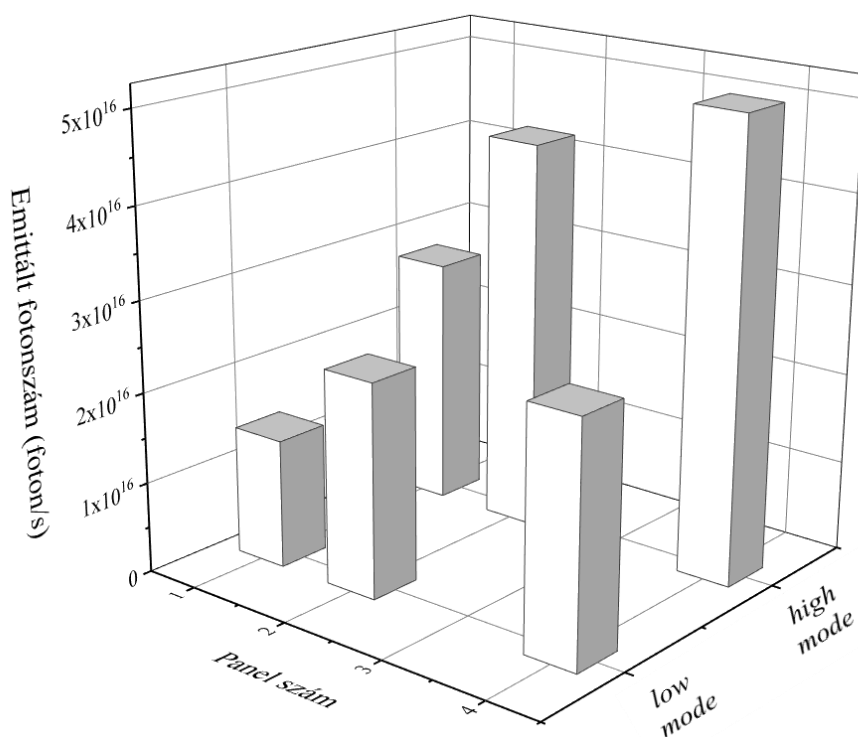
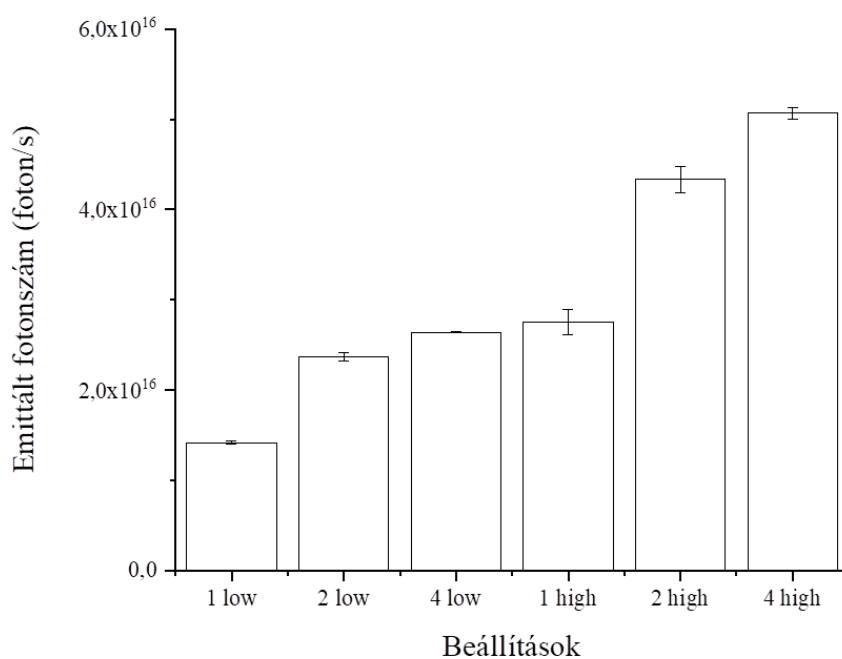
Mivel ilyen beállítások mellett jól mérhető volt a fotoreaktor lámpáinak fényintenzitása, így ugyanilyen relatív fényintenzitás százalékoknál, ugyanilyen besugárzási időkkel elvégeztem a fehér LED kalibrálását a komplexképzés nélküli módszerrel is. A kiértékelés során kapott eredmények mind 10, mind 50%-os relatív fényintenzitás esetén egyeztek, ezért a további LED-ek esetén csak egy fajta módszert használtam. Komplexképzés nélküli módszer esetén is két párhuzamos mérést végeztem minden beállítás esetén.

**1. táblázat: Fehér LED 10 és 50%-os relatív fényintenzitáson végzett mérések eredményének összehasonlítása módszer alapján.**

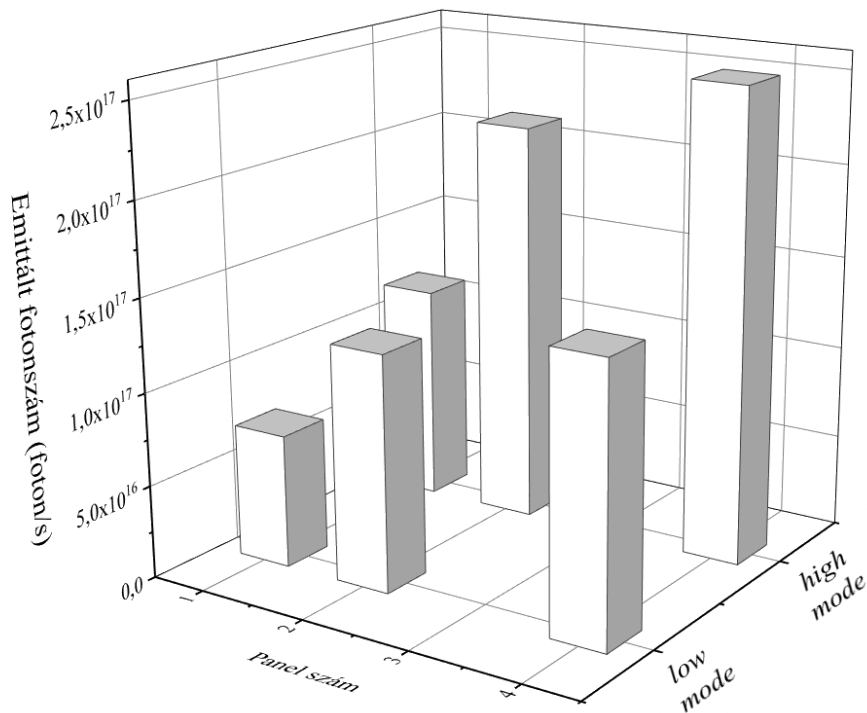
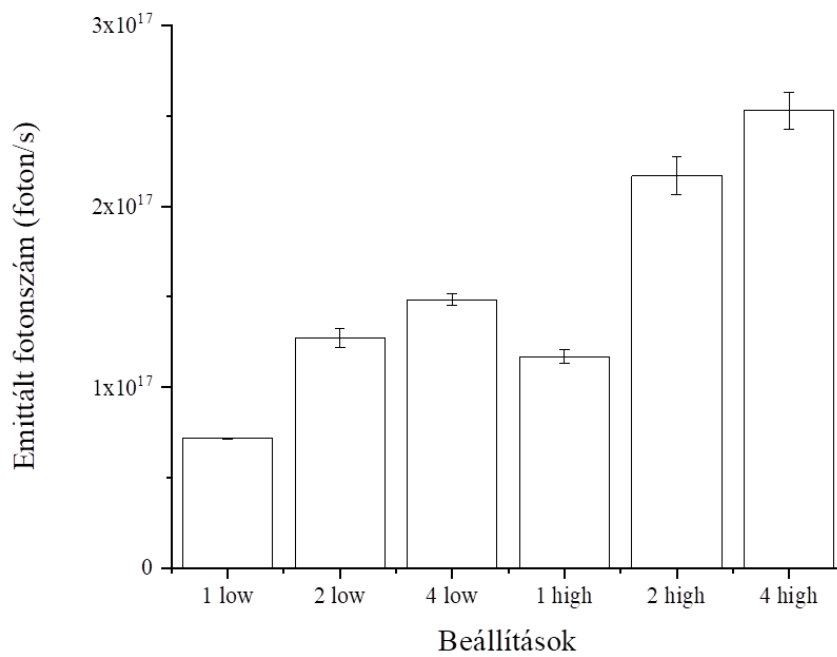
\*: IUPAC módszerrel végzett mérések, minden esetben két párhuzamos mérés készült.

\*\*: Komplexképzés nélküli módszer, minden esetben két párhuzamos mérés készült.

<i>Mode</i>	%	<i>Panelek száma</i>	<i>Emittált fotonszám</i> ( $10^{15}$ foton/s) *	<i>Emittált fotonszám</i> ( $10^{15}$ foton/s) **
<i>low</i>	10	1	14,18±0,01	14,22±0,01
<i>low</i>	10	2	23,45±0,05	23,947±0,003
<i>low</i>	10	4	26,401±0,006	26,413±0,007
<i>high</i>	10	1	27,52±0,02	27,5±0,2
<i>high</i>	10	2	43,02±0,08	43,7±0,2
<i>high</i>	10	4	51,06±0,06	50,26±0,05
<i>low</i>	50	1	71,62±0,08	71,60±0,07
<i>low</i>	50	2	123,424±0,008	131,12±0,04
<i>low</i>	50	4	146,20±0,01	150,55±0,03
<i>high</i>	50	1	115,25±0,04	118,54±0,02
<i>high</i>	50	2	208,301±0,005	225,40±0,05
<i>high</i>	50	4	245,25±0,08	260,68±0,01

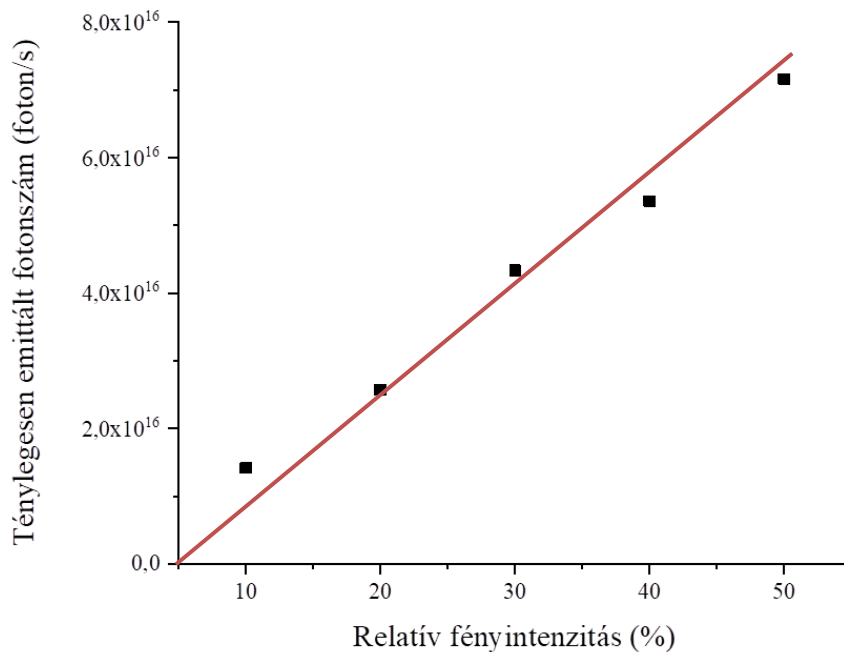


**6. ábra: Fehér LED 10%-os relatív fényintenzitáson végzett aktinometriás mérések eredménye (IUPAC és komplexképzés nélküli módszer eredményét is tartalmazza a diagram)**



**7. ábra: Fehér LED 50%-os relatív fényintenzitáson végzett aktinometriás mérések eredménye (IUPAC és komplexképzés nélküli módszer eredményét is tartalmazza a diagram)**

A 10 és 50%-os relatív fényintenzitáson végzett mérések után elvégeztem a fehér LED kalibrálását 1 panellel *low mode*-ban megvilágítva 20, 30, 40%-os relatív fényintenzitás értékeken is, hogy vizsgáljuk a készüléken az intenzitás százalék beállításának hatását. Ezen mérések esetén is 8 pontból álló kinetikai görbét illesztettem, a mintámat 30 másodpercenként vizsgáltam és minden esetben a komplexképzés nélküli módszert használtam. Ismételten két-két párhuzamos mérést végeztem.



**8. ábra: Emittált fotonszám változása fehér LED 10-50%-os relatív fényintenzitáson 1 panel és *low mode*-on végzett aktinometriás mérések során**

Ábrázolva a 10-50%-ig a mért emittált fotonszámot látható, hogy a százalék beállításáról elmondható, hogy valóban a várt módon egymás számszorosai a mért értékek, így nincs szükség arra, hogy az összes lehetséges fényintenzitás %-on kalibráljuk a készüléket. Ez azért is hasznos, mert nagyobb relatív fényintenzitások esetén (sőt egyes LED-ek esetén már 10% relatív fényintenzitáson is) az aktinométer-oldat fotoreakciója mérhetetlenül gyorsan játszódna le.

A mérések alapján a fényintenzitásra hatással van ezen kívül az, hogy *high mode* vagy *low mode* beállítást használunk, valamint, hogy mennyi panel működik a megvilágításkor. A mérések során azt láttuk, hogy ha csak egyféle beállítást változtatunk, akkor annak adott LED esetén mindig jó közelítéssel ugyanolyan hatása van, függetlenül attól, hogy az egyéb nem

változtatott beállításai milyenek a fotoreaktornak. Tehát ha pl. a panelek számár 1-ről 2-re emeltük a fehér LED esetén, akkor az mindig kb. ugyanakkora mértékű intenzitásnövekedést eredményezett, függetlenül attól, hogy hány %-os volt a fényintenzitás, vagy hogy éppen *high*- vagy *low mode* beállítást alkalmaztunk-e. Így aztán mindezen hatásokat az alábbi, általános képlettel lehet figyelembe venni:

$$\sum N_{\text{foton}} = \sum N_{\text{foton}(10\%,\text{low},1 \text{ panel})} \cdot C \cdot C' \cdot C'' \quad (11)$$

ahol  $\sum N_{\text{foton}(10\%,\text{low},1 \text{ panel})}$  az adott LED esetén mérhető legkisebb fényintenzitás (10%-is fényintenzitással, *low mode*, 1 panel bekapcsolásával),  $C$  a százalékos megvilágítás/10% hányados,  $C'$  fejezi ki annak a hatását, ha *low mode* helyett *high mode* beállítást használunk,  $C''$  pedig annak a hatását, ha 1 helyett 2 vagy 4 panel van bekapcsolva. A kapott mérési eredmények alapján az excel solver kiegészítő csomagját használva optimalizáltam a  $C$ ,  $C'$  és  $C''$  paramétereket. Az illesztésnél a cél az volt, hogy a mért és számolt értékek közötti eltérés négyzetösszege minimális legyen. A későbbiekben pedig a képletet és a hozzá tartozó paramétereket használva meg tudjuk majd adni a kísérletileg nem vizsgált beállítások esetén is az emittált fotonszámot. Erre szükség is van, mert vannak a fotoreaktornak olyan beállításai, melyek egy adott fotoreakció lejátszatásához (pl. kinon fotokémiai bontásához) rendkívül hatékonyak, de közvetlenül aktinometriás kalibrálással nem mérhetőek az aktinóméter-oldat túl gyors (esetleg túl lassú) bomlása miatt.

Ilyen módon azt kaptam, hogy a fehér LED esetén  $C' = 1,71$ ,  $C''(1 \rightarrow 2) = 1,84$  és  $C''(1 \rightarrow 4) = 2,14$ . A relatív fényintenzitás hatását a korábban már bemutatott módon tudjuk figyelembe venni (lásd: 8. ábra), vagyis a 10%-os relatív fényintenzitáshoz képest 20% kétszeres ( $C = 2$ ), 30% háromszoros ( $C = 3$ ) és minden további relatív fényintenzitás esetén számszoros.

Az ezen értékek alapján számolt emittált fotonszámok eltérés négyzetösszege  $4,7 \cdot 10^{31}$ -nek adódott, az egyes mérések esetében a mért és számolt fotonszám értékeket pedig az alábbi táblázat tartalmazza:

2. táblázat: Mérési eredmények összefoglalója, valamint összehasonlítása solverrel kapott értékek alapján számolt emittált fotonszámmal

<i>Mode</i>	<i>%</i>	<i>Panelek száma</i>	<i>Mért emittált foton szám (10<sup>15</sup> foton/s)</i>	<i>Szórás %</i>	<i>IUPAC vagy komplexképzés nélküli módszer</i>	<i>Számolt emittált fotonszám (10<sup>15</sup> foton/s)</i>	<i>Mért és számolt érték közötti eltérés (%)</i>
low	10	1	<b>14,2</b>	1,28	Mindkettő	<b>13,8</b>	2,70
low	10	2	<b>23,7</b>	1,81	Mindkettő	<b>25,4</b>	-7,04
low	10	4	<b>26,4</b>	0,15	Mindkettő	<b>29,6</b>	-11,99
high	10	1	<b>27,5</b>	5,07	Mindkettő	<b>23,6</b>	14,34
high	10	2	<b>43,4</b>	3,38	Mindkettő	<b>43,4</b>	-0,03
high	10	4	<b>50,7</b>	1,36	Mindkettő	<b>50,6</b>	0,19
low	20	1	<b>25,7</b>	1,24	Komplexképzés nélkül	<b>27,6</b>	-7,38
low	30	1	<b>43,3</b>	0,73	Komplexképzés nélkül	<b>41,4</b>	4,50
low	40	1	<b>53,6</b>	0,76	Komplexképzés nélkül	<b>55,2</b>	-2,95
low	50	1	<b>71,6</b>	0,54	Mindkettő	<b>69,0</b>	3,70
low	50	2	<b>127</b>	4,02	Mindkettő	<b>127</b>	0,35
low	50	4	<b>148</b>	2,28	Mindkettő	<b>148</b>	0,34
high	50	1	<b>117</b>	3,20	Mindkettő	<b>118</b>	-0,87
high	50	2	<b>217</b>	4,76	Mindkettő	<b>217</b>	0,01
high	50	4	<b>253</b>	4,01	Mindkettő	<b>253</b>	0,056

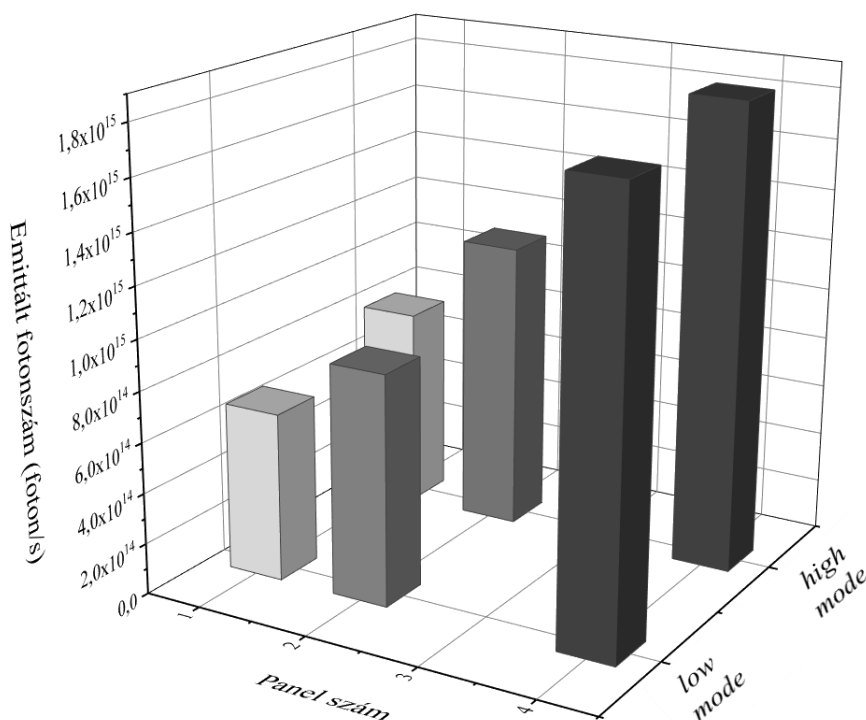
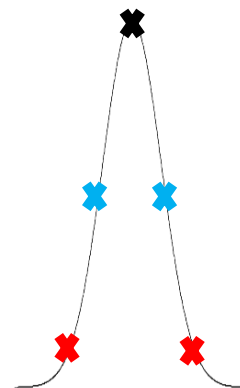
### 4.3. UV (365 nm) LED

Az UV (365 nm) LED esetében  $50,0 \text{ cm}^3$ -es oldatokat használtam, amelyeket  $0,78\text{-}0,81 \text{ g}$  ferrioxalát-komplex mérésével és  $0,050 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kénsavban való feloldásával készítettem. Azért használtam ezt a IUPAC méréseknél használthoz képest 30-szoros koncentrációjú aktinometriás oldatot, mert ezeknél a LED-eknél a reakció lényegesen gyorsabb volt. Ezt az oldatot megvilágítás után  $0,050 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kénsavval hígítottam vissza. Ezután hozzáadtam a puffert és az *o*-fenantrolin oldatot a komplexképzéshez ugyanúgy, mint az IUPAC mérések során, és felvettem  $512 \text{ nm}$ -en a kinetikai görbét. Ezen LED esetén *low mode*-ban  $10$ , míg *high mode*-ban  $5$  másodpercenként vettem fel pontokat a kinetikai görbe meredekségének meghatározásához, melyet UV LED esetén is  $8$  mérési pontból illesztettem. Itt is két párhuzamos mérés készült minden beállítás esetén. Az UV LED esetén elvégeztem egy számolást, hogy amennyiben valóban monokromatikusnak tekintem a lámpa fényét, tehát  $365 \text{ nm}$ -en kapott beütésszámot használom csak a számolás során és nullának tekintem minden más hullámhosszon akkor is ugyanazt az eredményt kapom-e mintha a tényleges emissziós spektrumban kapott széles csúcshoz tartozó, beütésszám értékeket mind figyelembe venném számolás során. Így  $1$  paneles megvilágítás esetén *low mode*-ban  $5,6332 \cdot 10^{14}$  lett az emittált fotonszám (ha nem monokromatikusnak tekintem a lámpa fényét, ez az érték  $6,647 \cdot 10^{14}$ ). Ezután megvizsgáltam az UV LED-hez tartozó emissziós spektrumon kapott csúcsot, amit vizsgálva látható volt, hogy nem csak a  $365 \text{ nm}$ -es hullámhossz járult számottevő mértékben az aktinometriás mérések során kapott emittált fotonszám értékekhez, ezért az összes LED esetén a mért beütésszámok alapján számoltam és nem tekintettem monokromatikusnak a vizsgált LED-ek fényét. Ha megnézzük a  $3.$  táblázatot, látható az, hogy abban a hullámhossztartományban, ahol az UV LED-nek emissziós csúcsa van, az aktinométer-oldat abszorbanciája jelentősen ( $0,3$  és  $1,9$  között) változik (a kvantumhasznosítási tényezők közel állandóak). Ez a nagymértékű változás magyarázat arra, hogy miért különbözik számottevően az emittált fotonszám, amennyiben egy hullámhosszat veszünk csak figyelembe.



**3. táblázat: UV (365 nm) LED emissziós csúcsához tartozó beütszszám és emittált fotonszám értékek az emissziós csúcs kb. 10, 50 és 100%-ánál**

	Hullámhossz (nm)	Abszorbancia	$\frac{I}{I_0}$
~10%	350	1,872401	0,98658474
~50%	360	1,479668	0,96686156
~100%	365	1,218517	0,93953793
~50%	382	0,852331	0,85950237
~10%	414	0,305217	0,5047973



**9. ábra UV (365 nm) LED 10%-os relatív fényintenzitáson végzett aktinometriás méréseinek eredménye**

Ahogy a fehér LED esetén is, az excel solver segítségével vizsgáltam, hogy adott beállítások hatását hogyan tudom úgy figyelembe venni, hogy számolható legyen az emittált fotonszám tényleges aktinometriás mérés kivitelezése nélkül. Szintén a mért és számolt értékek közötti eltérés négyzetösszeg minimalizálás volt a cél, ami  $1,4233 \cdot 10^{28}$ -nek adódott ennél a LED-nél.

Az UV LED-re is meghatározva a  $C$ ,  $C'$  és  $C''$  paramétereket látható volt, hogy különböző LED-ek esetén különböző együtthatókkal tudjuk figyelembe venni egyes beállítások hatását (később látható lesz, hogy a panelek számát, illetve a *low* és *high mode* közötti kapcsolatot minden LED esetében más számmal való szorzás fogja kifejezni, de adott LED esetében a solverrel kapott megoldás bármilyen beállítás esetén jó közelítést ad).

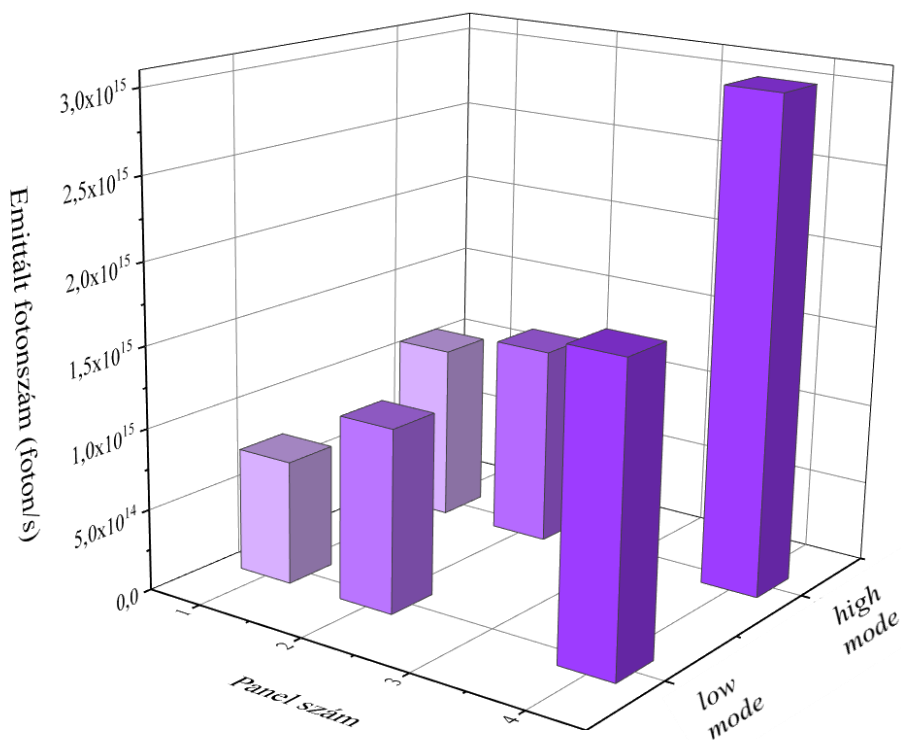
Ilyen módon azt kaptam, hogy az UV LED esetén a *low mode*-hoz képest a *high mode* ( $C'$ ) 1,11-szeres érték lesz, ez jóval kisebb különbség a két *mode* között, mint fehér LED esetében. A használt panelek számát vizsgálva 1 panelhez képest két panel esetén ( $C''(1 \rightarrow 2)$ ) 1,41-es szorzóval számolhatunk, míg ugyanígy 1 panelhez képest négy panel esetén ( $C''(1 \rightarrow 4)$ ) a várható értéket 2,46-ös szorzó segítségével becsülhetjük meg jó közelítéssel.

**4. táblázat: Mérési eredmények összefoglalója UV (365 nm) LED esetén, valamint összehasonlítása solverrel kapott értékek alapján számolt emittált fotonszámmal**

<i>Mode</i>	%	<i>Panelek száma</i>	<i>Mért emittált foton szám</i> ( $10^{15}$ foton/s)	<i>Szórás %</i>	<i>Számolt emittált foton szám</i> ( $10^{15}$ foton/s)	<i>Mért és számolt érték közötti eltérés</i> (%)
<i>low</i>	10	1	<b>0,6647</b>	0,89	<b>0,693</b>	-4,29
<i>low</i>	10	2	<b>0,9094</b>	1,27	<b>0,977</b>	-7,39
<i>low</i>	10	4	<b>1,7533</b>	1,03	<b>1,70</b>	2,86
<i>high</i>	10	1	<b>0,7936</b>	4,31	<b>0,768</b>	3,24
<i>high</i>	10	2	<b>1,1424</b>	0,98	<b>1,08</b>	5,31
<i>high</i>	10	4	<b>1,8413</b>	0,35	<b>1,89</b>	-2,46

#### 4.4. Viola (395 nm) LED

Az Viola (395 nm) LED esetében szintén, mint ahogy a 4.3. fejezetben bemutatott UV LED esetében a IUPAC méréseknél használthoz képest 30-szoros koncentrációjú aktinometriás oldatot használtam, mert ezen LED esetében is a reakció lényegesen gyorsabb volt, mint pl.: fehér LED esetében így a hígabb aktinométer-oldat reakciója mérhetetlenül gyorsan játszódott le. Megvilágítás után szintén  $0,050 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kénsavval hígítottam vissza, majd adtam hozzá a puffert és végeztem el a komplexképzést. Viola LED esetében *low mode*-ban 10, míg *high mode*-ban 5 másodpercenként vettem fel pontokat a kinetikai görbe meredekségének meghatározásához, ugyanúgy, mint UV LED esetén és szintén 8 mérési pontból illesztettem azt. Itt is két párhuzamos mérés készült minden beállítás esetén.



10. ábra Viola (395 nm) LED 10%-os relatív fényintenzitáson végzett aktinometriás méréseinek eredménye

Ahogy a korábbi LED-eknél itt is excel solvert használtam. Itt a mért és számolt értékek közötti eltérés négyzet összeg minimalizálása során  $8,98 \cdot 10^{28}$ -at kaptam.

Viola LED-et vizsgálva a *low mode*-hoz képest a *high mode* ( $C'$ ) 1,51-szeres érték lesz, (látható, hogy ez ismételten egy különböző érték, mint amit fehér vagy UV LED esetében

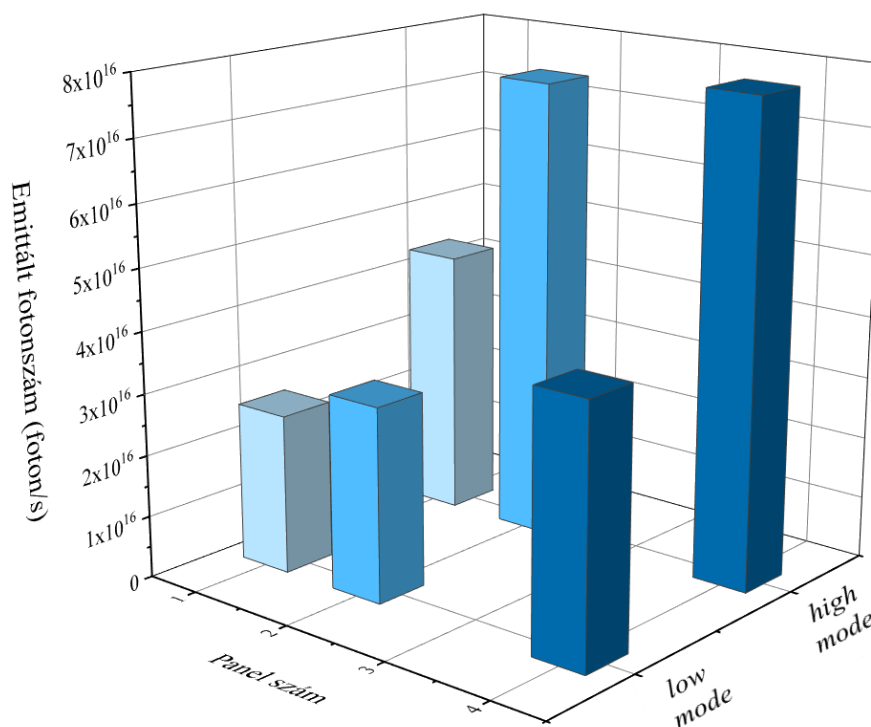
kaptunk). Használt panelek számát vizsgálva 1 panelhez képest két panelt ( $C''(1 \rightarrow 2)$ )1,24-es szorzóval volt számolható, az 1 panelhez képest négy panel ( $C''(1 \rightarrow 4)$ )pedig 2,67-szoros szorzó segítségével volt becsülhető jó közelítést kapva.

**5. táblázat: Mérési eredmények összefoglalója viola (395 nm) LED esetén, valamint összehasonlítása solverrel kapott értékek alapján számolt emittált fotonszámmal**

<i>Mode</i>	<i>%</i>	<i>Panelek száma</i>	<i>Mért emittált foton szám (<math>10^{15}</math> foton/s)</i>	<i>Szórás %</i>	<i>Számolt emittált foton szám (<math>10^{15}</math> foton/s)</i>	<i>Mért és számolt érték közötti eltérés (%)</i>
<i>low</i>	10	1	<b>0,761</b>	2,44	<b>0,734</b>	3,51
<i>low</i>	10	2	<b>1,13</b>	3,71	<b>0,910</b>	19,6
<i>low</i>	10	4	<b>1,85</b>	1,68	<b>1,96</b>	-6,12
<i>high</i>	10	1	<b>1,09</b>	1,86	<b>1,11</b>	-1,62
<i>high</i>	10	2	<b>1,23</b>	2,24	<b>1,38</b>	11,9
<i>high</i>	10	4	<b>3,04</b>	3,06	<b>2,96</b>	2,46

#### 4.5. Kék (457 nm) LED

Kék LED esetében a komplexképzés nélküli módszerrel végeztem az aktinometriás méréseket. Itt az aktinométer-oldat 390 nm-en felvett kinetikai görbéjének meredekségére volt szükségem a kiértékeléshez. 0,026-0,027g ferrioxalát komplexet mértem be, melyből  $50\text{ cm}^3$  oldatot készítettem  $0,05\text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kénsav segítségével. Ebből a fotoreaktor mintatartójába  $3\text{ cm}^3$ -t pipettáztam egy-egy aktinometriás méréshez. Ehhez szintén 8 adatpontot vettem fel minden mérésnél. A kék LED esetében *low mode*-ban 30 másodpercenként, míg *high mode*-ban 20 másodpercenként vettem fel spektrumot. A korábban bemutatott LEDekhez hasonlóan itt is minden beállítás esetén két-két párhuzamos mérést végeztem.



11. ábra Kék (457 nm) LED 10%-os relatív fényintenzitáson végzett aktinometriás méréseinek eredménye

Mérési eredményeket felhasználva a solver segítségével a kék LED-re a mért és számolt értékek között az eltérés négyzet összeget  $4,55 \cdot 10^{31}$ -nek kaptam minimálisnak.

Az egyes beállításokat a solver alapján az alábbi módon tudjuk figyelembe venni: amennyiben *low mode*-ból *high mode*-ba szeretnénk átszámolni ( $C'$ ) 2,02-szeres szorzással tudjuk megtenni, míg ha a megvilágítás során használt paneleket számát

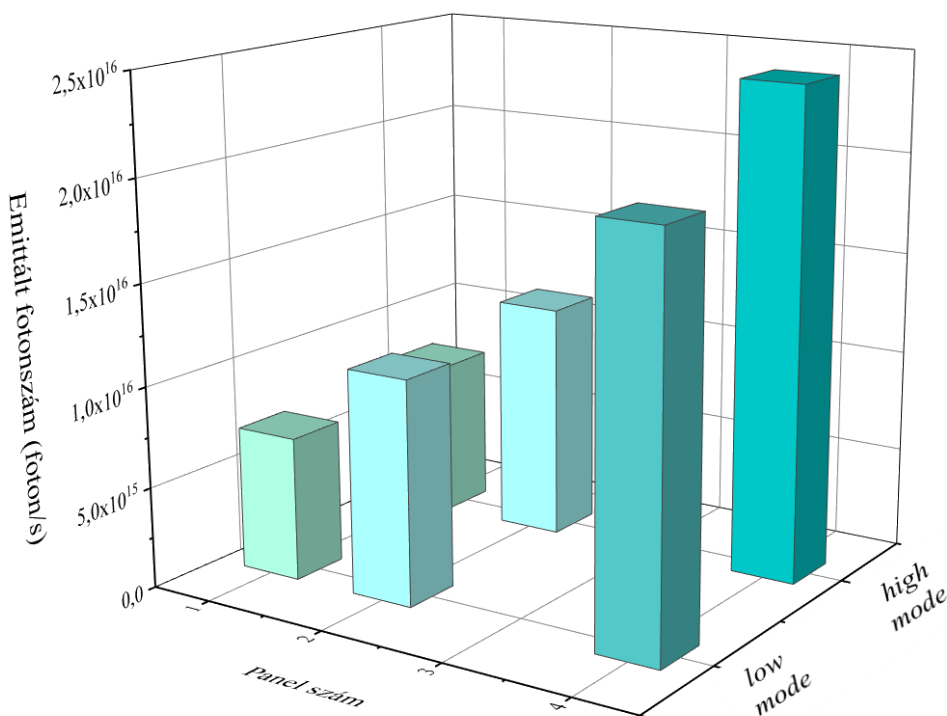
szeretnénk figyelembe venni akkor 1 panelés két panel között ( $C''(1 \rightarrow 2)$ ) 1,61-szoros szorzásra, 1 és négy panel között ( $C''(1 \rightarrow 4)$ ) 1,75-szoros szorzás szükséges.

**6. táblázat: Mérési eredmények összefoglalója kék (457 nm) LED esetén, valamint összehasonlítása solverrel kapott értékek alapján számolt emittált fotonszámmal**

<i>Mode</i>	<i>%</i>	<i>Panelek száma</i>	<i>Mért emittált foton szám (<math>10^{15}</math> foton/s)</i>	<i>Szórás %</i>	<i>Számolt emittált foton szám (<math>10^{15}</math> foton/s)</i>	<i>Mért és számolt érték közötti eltérés (%)</i>
<i>low</i>	10	1	<b>25,8</b>	0,44	<b>22,3</b>	13,4
<i>low</i>	10	2	<b>31,5</b>	1,19	<b>36,0</b>	-14,1
<i>low</i>	10	4	<b>41,2</b>	2,27	<b>39,1</b>	5,21
<i>high</i>	10	1	<b>43,4</b>	0,90	<b>45,1</b>	-3,95
<i>high</i>	10	2	<b>75,0</b>	0,78	<b>72,8</b>	2,95
<i>high</i>	10	4	<b>77,9</b>	1,00	<b>79,0</b>	-1,36

#### 4.6. Cián (500 nm) LED

A kék LED-hez hasonlóan a cián LED esetében is a komplexképzés nélküli módszerrel végeztem az aktinometriás méréseket. Itt ugyanúgy az aktinómeter-oldat 390 nm-en felvett kinetikai görbéjének meredekségére volt szükségem a kiértékeléshez. Ezen LED esetében is 0,026-0,027g ferrioxalát komplexet mértem be, melyből 50 cm<sup>3</sup> oldatot készítettem 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kénsav segítségével. Ebből a fotoreaktor mintatartójába 3 cm<sup>3</sup>-t pipettáztam egy-egy aktinometriás méréshez. Ehhez, szintén 8 adat pontot vettem fel minden mérésnél. A cián LED esetében, megint csak a kékhez hasonló módon *low mode*-ban 30 másodpercenként, míg *high mode*-ban 20 másodpercenként vettem fel spektrumot, itt is minden beállítás esetén két-két párhuzamos mérést végeztem.



12. ábra Cián (500 nm) LED 10%-os relatív fényintenzitáson végzett aktinometriás méréseinek eredménye

Mérési eredményeket felhasználva a solver segítségével a cián LED-re a mért és számolt értékek között az eltérés négyzet összeget  $1,15 \cdot 10^{30}$ -nek kaptam minimálisnak.

Az egyes beállításokat a solver alapján az alábbi módon tudjuk figyelembe venni: amennyiben *low mode*-ból *high mode*-ba szeretnénk átszámolni akkor  $C' = 1,17$ , míg, ha a megvilágítás során használt paneleket számát szeretnénk figyelembe venni akkor 1

panelés két panel között  $C''(1 \rightarrow 2) = 1,53$ , ha 1 és négy panel között szeretnénk átszámolni  $C''(1 \rightarrow 4) = 2,98$ .

**7. táblázat: Mérési eredmények összefoglalója cián (500 nm) LED esetén, valamint összehasonlítása solverrel kapott értékek alapján számolt emittált fotonszámmal**

<i>Mode</i>	<i>%</i>	<i>Panelek száma</i>	<i>Mért emittált foton szám (<math>10^{15}</math> foton/s)</i>	<i>Szórás %</i>	<i>Számolt emittált foton szám (<math>10^{15}</math> foton/s)</i>	<i>Mért és számolt érték közötti eltérés (%)</i>
<i>low</i>	10	1	<b>7,10</b>	0,24	<b>6,83</b>	3,81
<i>low</i>	10	2	<b>11,1</b>	2,65	<b>10,5</b>	5,79
<i>low</i>	10	4	<b>19,9</b>	0,89	<b>20,4</b>	-2,12
<i>high</i>	10	1	<b>7,78</b>	1,21	<b>8,01</b>	-2,96
<i>high</i>	10	2	<b>11,7</b>	2,46	<b>12,3</b>	-4,68
<i>high</i>	10	4	<b>24,2</b>	0,24	<b>23,9</b>	1,48



#### 4.7. Fotoreaktor kalibrált LED-einek összehasonlítása

Amennyiben a 11 egyenletet szeretném a vizsgált LED-ek esetén alkalmazni láthatjuk, hogy ezek minden esetben különböztek, azonban egy LED-en belül az értékek beállításoktól függetlenül egyeznek. Tehát például fehér LED-et használva a *high* és a *low mode* között ugyanazzal a szorzóval tudok számolni, függetlenül a használt panel számtól, vagy relatív fényintenzitás %-os beállításától.

**8. táblázat: A (11) egyenlet paramétereinek összehasonlítása kalibrált LED-ek szerint. A  $C$  paramétert (% hatása) nem tartalmazza a táblázat (lásd: 4.2. alfejezet)**

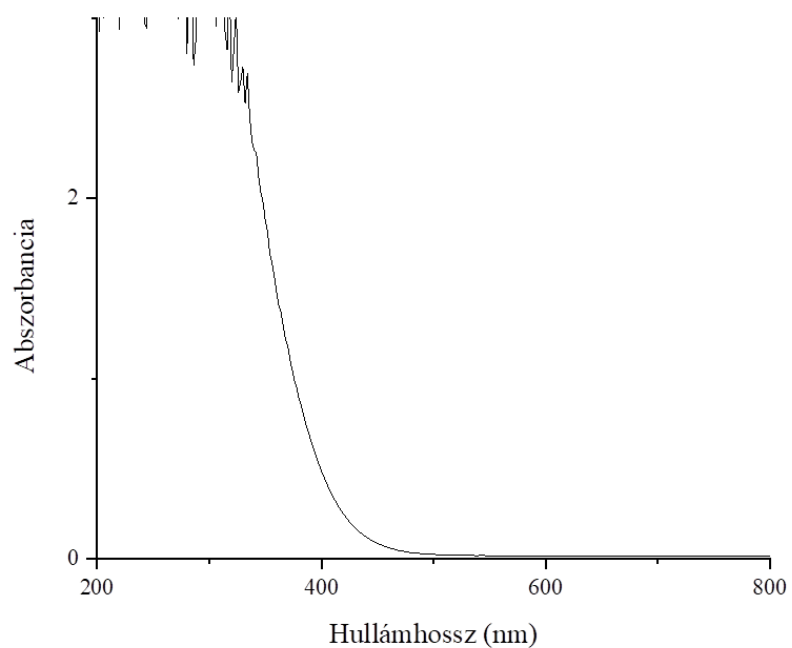
<i>LED</i>	<i>Fehér</i>	<i>UV</i> (365 nm)	<i>Viola</i> (395 nm)	<i>Kék</i> (457 nm)	<i>Cián</i> (500 nm)
$\sum N_{\text{foton}(10\%,\text{low},1 \text{ panel})}$ (foton/s)	$1,38 \cdot 10^{16}$	$6,93 \cdot 10^{14}$	$7,34 \cdot 10^{14}$	$2,23 \cdot 10^{16}$	$6,83 \cdot 10^{15}$
$C'$	1,71	1,11	1,51	2,02	1,17
$C''(1 \rightarrow 2)$	1,84	1,41	1,24	1,61	1,53
$C''(1 \rightarrow 4)$	2,14	2,46	2,67	1,75	2,98

A LED-ek továbbá összehasonlítottam emittált fotonenergiájuk alapján is, ezt tartalmazza a 9. táblázat. Ezek a fotonenergia értékek az emittált fotonszámhoz képest már kevésbé térnek el LED-enként.

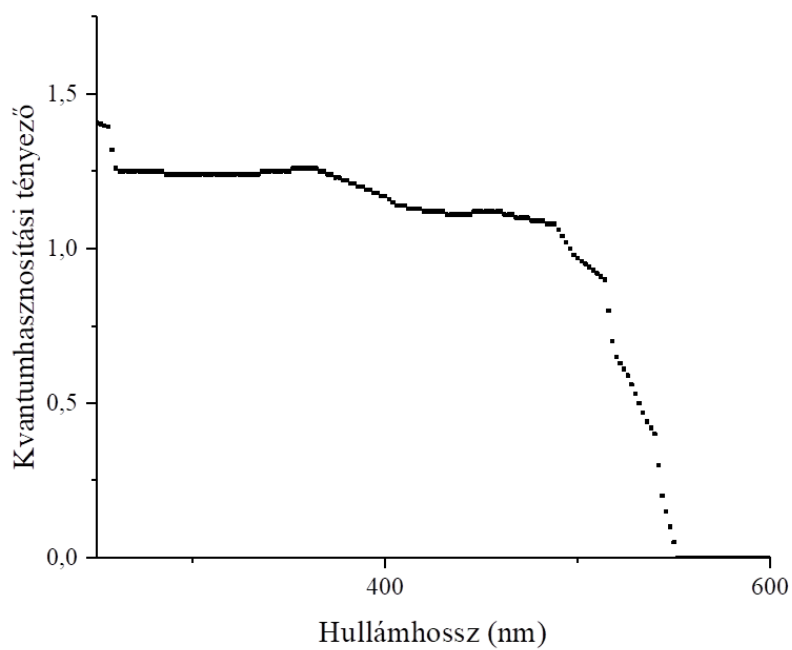
**9. táblázat: A fotoreaktor kalibrált LED-einek összehasonlítása emittált fotonenergiájuk alapján**

<i>LED</i>	<i>Fehér</i>	<i>UV</i> (365 nm)	<i>Viola</i> (395 nm)	<i>Kék</i> (457 nm)	<i>Cián</i> (500 nm)
$\sum E_{(10\%,\text{low},1 \text{ panel})}$ (J/s)	0,005204	0,000353	0,000362	0,00979	0,00271

Továbbá a 8. táblázat alapján látható az is, hogy az UV és Viola LED-ek esetén kaptuk a legkisebb emittált fotonszám értékeket, annak ellenére, hogy ezek a LED-ek azok, ahol mind a legrovidebb megvilágítási időket kellett használni, mind 30-szoros töménységű aktinóméter-oldat használatára is szükség volt. Erre magyarázatot ad az aktinóméter-oldat spektruma:



13. ábra: [trisoxalato-ferrát(III)] oldat spektruma 0. időpillanatban

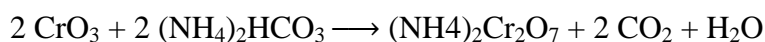


14. ábra: [trisoxalato-ferrát(III)] kvantumhasznosítási tényezői a hullámhossz függvényében

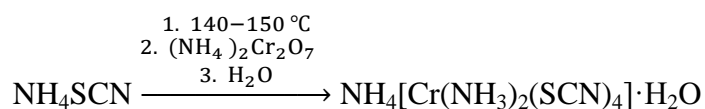
## 4.8. Reinecke-só

### 4.8.1. Reinecke-só szintézise

Reinecke-só szintéziséhez szükség volt ammónium-dikromátra, amit szintén én állítottam elő olyan módon, hogy ammónium-hidrogénkarbonát oldatát elegyítettem króm(IV)-oxid hidegen telített oldatával folyamatos kevertetés mellett kis részletekben adagolva.



Reinecke-sóval folytatott mérésekhez a komplexet az alábbi egyenlet alapján állítottam elő:<sup>34</sup>



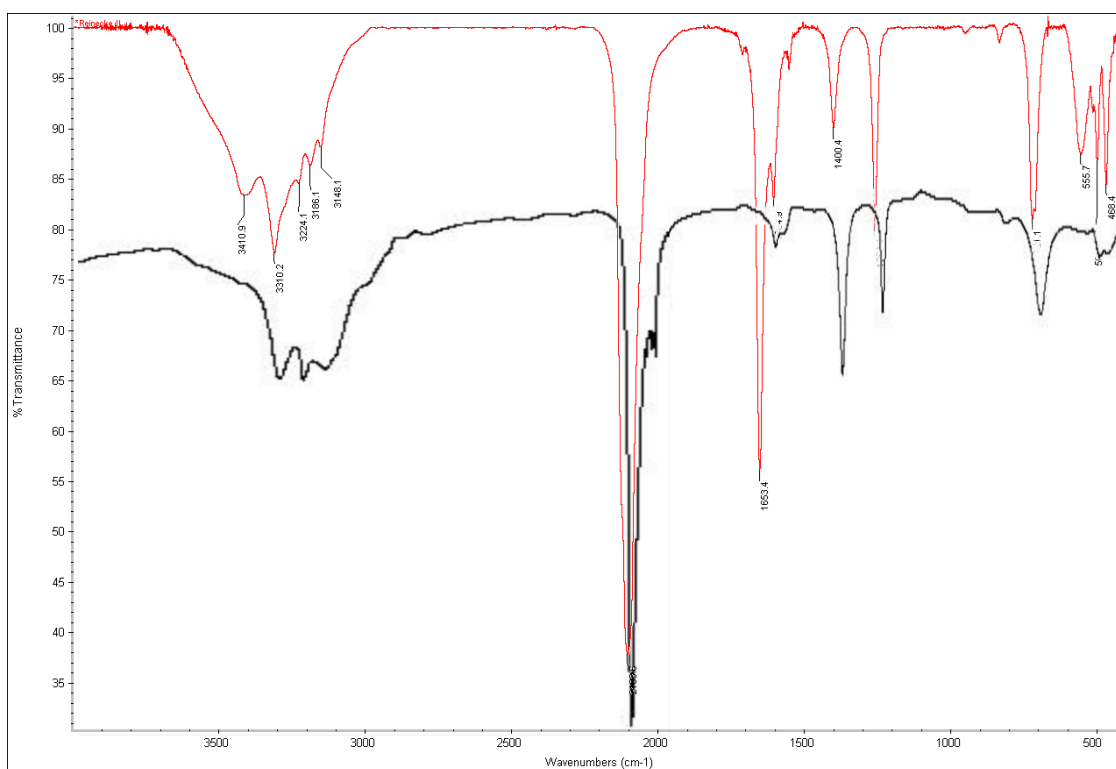
200 gramm ammónium-tiocianátot melegítettünk egy gömblombikban, amíg fel nem olvadt, majd 42,5g  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ot porítottunk és további 50 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -al keverve kis részletekben melegítés és kevertetés mellett az olvadékhoz adtuk.

A terméket hűtöttük és kb 200 cm<sup>3</sup> jeges vízzel egy nagy főzőpohárban összekevertük majd Büchner tölcséren szűrtük, és ezután 625 ml előzetesen 65 fokra felmelegített vízben oldottuk. Előzetesen melegített üvegtölcséren szűrtük (oldatlan maradék, ami melléktermékként keletkezik a Morland só ami a Reinecke sav guanidin-sója) és a szűrletet hűtőszekrénybe tettük, melyet ezután ismét vákuum alatt szűrtünk. Ezután foszforpentoxid felett exszikkátorban szárítottuk.

A Reinecke-sót 24,4 %-os kitermeléssel sikerült előállítani. Szakirodalom alapján amennyiben 800 g ammónium-tiocianátból indultunk volna ki, a várható kitermelés 52% lett volna. Az általam kivitelezett szintézis során a méretcsökkentés (800 g helyett 200 g kiindulási anyag) is befolyásolhatta a kitermelést.



15. ábra: Reinecke-só

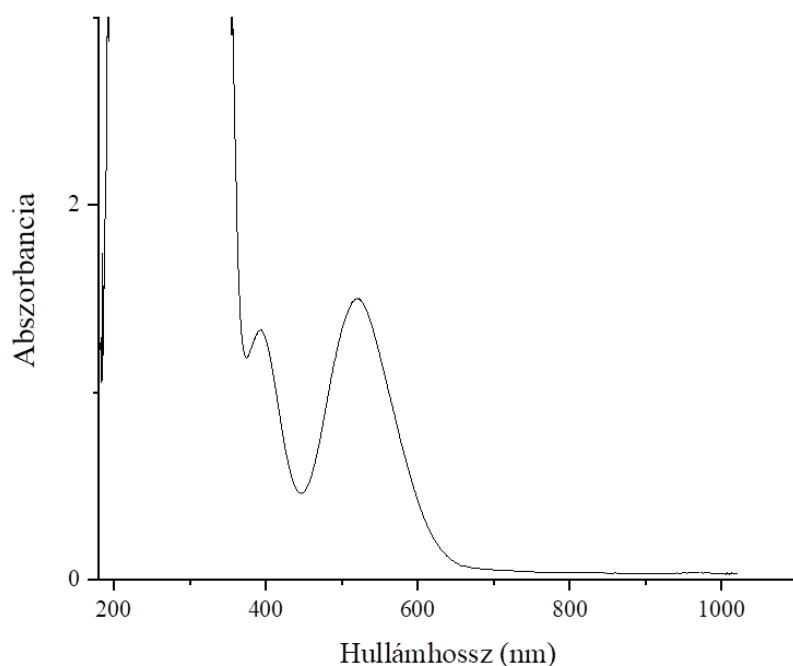


16. ábra: Reinecke-só IR spektrum a piros a saját mérés, fekete irodalomban megtalálható spektrumot jelöli

A spektrum jó egyezést ad a hullámszám értékekkel, amik megtalálhatók az irodalomban,<sup>35</sup> mint például a C-N hármas kötésre jellemző csúcs, ami  $2103\text{ cm}^{-1}$ -nél jelenik meg, vagy az  $\text{NH}_3$  ligandumra jellemző kiszélesedett csúcs  $3148\text{-}3410\text{ cm}^{-1}$  értékek között.

#### 4.8.2. Aktinometria Reinecke-sóval

Első lépésben készítettem egy oldatot, melyhez 0,2660 g Reinecke-sót ( $M = 354,42 \text{ g/mol}$ ) oldottam fel  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kálium-hidroxidban. A készített oldat térfogata  $50,00 \text{ cm}^3$  volt. Ezután felvettem ezen aktinométer-oldat teljes UV-látható spektrumát szobahőmérsékleten,  $1,00 \text{ cm}$  úthosszú kvarcküvetében.



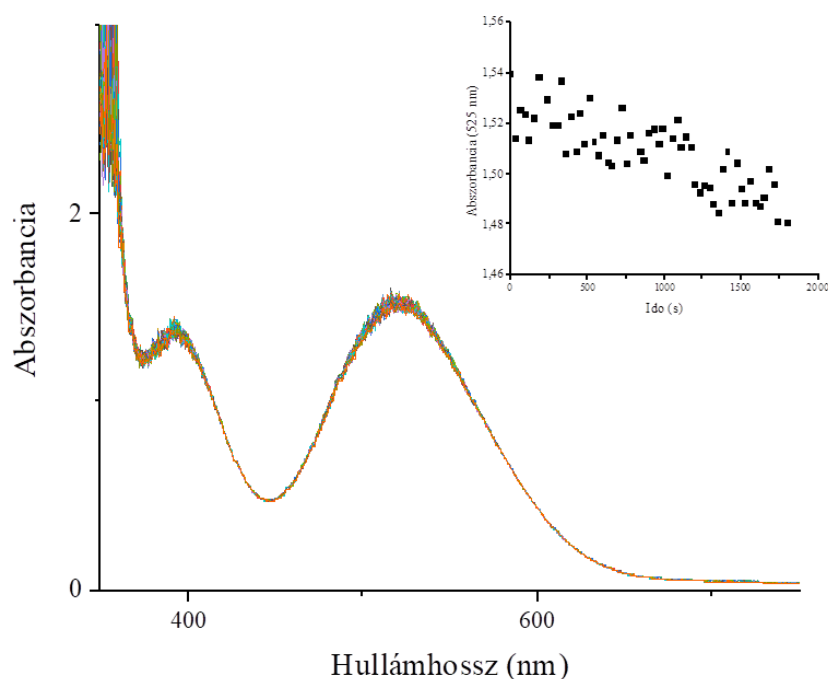
**17. ábra: Reinecke-só spektruma, szobahőmérsékleten. Oldószer:  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kálium-hidroxid oldat. A Reinecke-só koncentrációja  $0,01501 \text{ mol/dm}^3$**

Ezután kinetikai mérést is indítottam: a fent említett oldatból  $3,00 \text{ cm}^3$ -t pipettáztam az  $1,00 \text{ cm}$  úthosszú kvarcküvetébe, majd 30 percig világítottam meg az AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros spektrofotométer mindkét lámpájával, *shutter always open* funkció mellett, folyamatosan kevertetve az oldatot, szobahőmérsékleten. Továbbá – hogy biztosítsam, hogy a spektrofotométer lámpáinak fényén kívül más fény nem éri a mintám – a spektrofotométert kívülről lefedtem egy kartondobozzal.

Végeztem olyan mérést is, amely során ezt a sötétítő kartont mérés közben (10 perc eltelté után) leszedtem a spektrofotométerről, majd újabb 10 perc eltelté után ismét visszatettem, hogy megnézzem, vajon ez befolyásolja-e az aktinométer-oldat bomlásának a sebességét, de

azt tapasztaltam, hogy 30 perces mérés nem elég időtartamú, ahhoz, hogy megállapítsuk, milyen hatással van a kívülről érkező fény a reakció lejátszódására. Mivel ennyi idő alatt csak kismértékű abszorbancia változás látható, ezért hosszabb időtartamú mérések előtt érdemes lehet újra megvizsgálni a külső fénynek a fotoreakció sebességére gyakorolt hatását.

A Reinecke-só lúgos oldatának 525 nm-en van az egyik abszorbancia maximuma, és ezen a hullámhosszon megvilágítás hatására abszorbancia csökkenés volt látható.



**18. ábra: Reinecke-só aktinómeter-oldatának fotokémiai reakciója diódasoros spektrofotométerben követve, jobb felső sarokban az 525 nm-en mért kinetikai görbe,  $t_{max} = 1800$  s. A mérés során a külső fényt kartondobozzal kizártuk.**

A 30 perces mérések alapján a SciDAVis programot használva határoztuk meg a kinetikai görbe meredekségét és hibáját, ilyen módon  $\frac{dA_{525\text{ nm}}}{dt}$  kartondobozzal letakart fotométer esetében  $(-2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , tehát látható, hogy ilyen rövid megvilágítási idő esetén a kinetika görbe meredekségének hibája is számottevő.

Mivel a görbéken nem látszik annak a hatása, hogy mikor volt lefedve a minta, és mikor nem (a meredekségek hibahatáron belül megegyeznek: első 10 percben  $(-9,92 \pm 8,05) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , második 10 percben  $(-7,28 \pm 6,05) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , harmadik 10 percben  $(-1,13 \pm 0,70) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , az

egész 30 perces mérést egyben illesztve:  $(-1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ), ezért a külső fénynek nincs szignifikáns hatása a folyamatra. A végig kartonnal letakart eltérés oka nem a külső fényben keresendő, hanem más, eddig még nem azonosított tényezőben.

## 5. Összegzés

A fotokémiában az anyagok reakcióképességét vizsgáljuk fényvel való gerjesztés hatására. A fotokémiai reakció sebességét a kvantumhasznosítási tényezővel tudjuk számszerűsíteni, ennek a meghatározásához azonban ismerni kell a megvilágításhoz használt fényforrás fényerejét is, amit aktinometriával határozhatunk meg. A kémiai reakciók gerjesztésére általában az UV és látható tartományú fény alkalmas, így az ilyen fényforrások kalibrálására van szükség, és az ismert aktinométer-oldatok pont ezt a tartományt fedik le.

Diplomamunkám során különféle aktinometriás módszereket felhasználva és összehasonlítva végeztem el a PhotoCube™ fotoreaktor fehér, UV (365 nm), viola (395 nm), kék (457 nm), valamint cián (500 nm) LED-jelinek a kalibrálását. Emellett a kapott eredmények alapján felírtam egy tapasztalati képletet (lásd: (11) egyenlet), amely segítségével a fotoreaktor különböző beállításának hatását – relatív fényintenzitás, használt panelek száma (1,2 vagy 4), illetve *low mode* és *high mode*-ban való mérés – lehet figyelembe venni akár tényleges aktinometriás mérés nélkül is. Fontos kiemelni, hogy ezeket a szorzókat (a relatív fényintenzitás kivételével) minden LED esetén külön kellett meghatározni, ugyanis azok különböző LED-ek esetén különböző értékeknek adódtak. Számolásaimhoz az excel solver kiegészítő csomagját használtam, és a mért, valamint a számolt érték közötti eltérés négyzet összegének minimalizálása volt a cél.

A fehér LED esetében részletesen vizsgáltam a relatív fényintenzitás hatását 10 és 50%-os fényintenzitás-tartományban: 1 panellal, *low mode*-ban azt kaptam, hogy az aktinometriásan mért fényintenzitás-értékek valóban egyenesen arányosak a készüléken beállított %-értékkel. Ezen LED esetén mind IUPAC módszerrel ([trisoxaláto-ferrát(III)] fotokémiai bomlása, és a képződött Fe(II) koncentrációjának a mérése *o*-fenantrolinnal való komplexképzést követően), mind a Lehóczki és munkatársai által kifejlesztett, komplexképzés nélküli módszerrel elvégeztem a műszer kalibrálását. Mivel a két módszer nagyon jó egyezést mutatott, a későbbiekben már csak egyfelét alkalmaztam a vizsgált LED-ekre.

Az UV és Viola LED-ek esetén nagyobb (a IUPAC módszerhez képest 30-szoros) koncentrációjú aktinométer-oldattal kellett elvégezni a méréseket, mivel ezen a LED-ek esetében nagyon gyorsan játszódott le a ferrioxalát aktinométer bomlása. Ugyanezen okból ezeket a LED-ek csak 10%-os relatív fényintenzitáson vizsgáltam.



A kék és cián LED-ek estén is 10%-os relatív fényintenzitáson végeztem méréseket, itt a komplexképzés nélküli módszert használtam a kalibráláshoz.

Az egyes kalibrált LED-ekre a (11) egyenlet paramétereit a 8. táblázat hasonlítja össze, ahol jól látható az, hogy minden LED esetében különböző értékekkel tudjuk egyes beállítások hatását figyelembe venni.

A diplomamunkám keretein belül emellett elvégeztem egy másik aktinométer, a Reinecke-só szintézisét is, mely komplexet 24,4%-os kitermeléssel állítottam elő. Erre a sóra azért lesz szükség, mert a Reinecke-só gyakorlatilag a teljes látható tartományban (400-750 nm) alkalmas aktinometriás kalibrálásra, míg a [triszoxalato-ferrát(III)] csak 500 nm-ig alkalmazható.

A Reinecke-só fotokémiai bomlását diódasoros spektrofotométerben vizsgáltam; ehhez felvettem a spektrumát, valamint 30 perces kinetikai mérést is végeztem a komplex kálium-hidroxidos oldatával, a *shutter always open* funkcióját használva a spektrofotométernek. Ilyen módon 525 nm-en (ahol az egyik abszorbanca maximuma van a komplexnek) besugárzás hatására abszorbanca csökkenést tapasztaltam.

A Reinecke-só fotoreakcióját a továbbiakban érdemes lenne vizsgálni mind az általam alkalmazott lúgos közegben, mind kálium-hidroxidos oldatát savanyítva, hiszen mindkét módszert megtalálni a szakirodalomban. Továbbá a komplex alkalmas lehet egy egyszerűsített aktinometriás módszer kidolgozására is, hasonlóan ahhoz, amit Lehóczki és munkatársai<sup>24</sup> dolgoztak ki a [triszoxalato-ferrát(III)] esetén. Ezenkívül a későbbiekben a Reinecke-sót felhasználva elvégezhető a PhotoCube™ fotoreaktor még nem kalibrált LED-jeinek kalibrálása is (zöld (523 nm), borostyán (595-nm), piros (623 nm) LED-ek).

## 6. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik hozzájárultak, és segítségemre voltak jelen szakdolgozat megszületésében.

Köszönet illeti témavezetőm, Dr. Ósz Katalint, aki szakdolgozatom elkészítésében nyújtott magas szakmai színvonalú segítséget és támogatást.

Szintén köszönet illeti Dr. Lente Gábort, aki a száloptikás spektrofotométeres mérések, illetve Origin használata során volt segítségemre. Ezen kívül köszönet illeti Szuroczki Pétert, akinek korábbi laborgyakorlata során állítottam elő a méréseimhez szükséges ferrioxalát komplexet, valamint aki a Reinecke-só szintézise során is segítségemre volt.

Végül szeretném megköszönni a Fizikai Kémia és Anyagtudomány Tanszéknek, hogy a munkámhoz szükséges műszereket és eszközöket, valamint a méréshez szükséges teret és szakmai légkört biztosították.

## 7. Irodalomjegyzék

---

- <sup>1</sup> D. G. Kwabi, K. Lin, Y. Ji, E. F. Kerr, M. A. Goulet, D. De Porcellinis, M. J. Aziz, Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12. *Joule*. (2018) DOI:10.1016/j.joule.2018.07.005
- <sup>2</sup> P. Guin, S. Das, P. C. Mandal, Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review, *International Journal of Electrochemistry*, (2011) 1-22. DOI:10.4061/2011/816202
- <sup>3</sup> Marco Montalti, Alberto Credi, Luca Prodi, M. Teresa Gandolfi, Handbook of Photochemistry, 3rd Edition, CRC Press, (2006)
- <sup>4</sup> J. Rabani, H. Mamane, D. Pousty, J. R. Bolton, Practical Chemical Actinometry—A Review. *Photochemistry and Photobiology*, (2021) 97(5), 873-902. DOI:10.1111/php.13429
- <sup>5</sup> C. S. Zalazar, M. D. Labas, C. A. Martín, R. J. Brandi, O. M. Alfano, A. E. Cassano, The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data. *Chemical Engineering Journal*, (2005) 109(1-3), 67-81. DOI:10.1016/j.cej.2005.03.011
- <sup>6</sup> Horváth Attila: Szervetlen fotokémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, (1997)
- <sup>7</sup> H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, Chemical Actinometry, *Pure and Applied Chemistry*, (2004) 76, 2105-2146. DOI:10.1351/pac200476122105
- <sup>8</sup> G. J. Fisher and H. Johns. In Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids, Vol. 1, S. Y. Wang (Ed.), Chap. 5, pp. 225-294, Academic Press, New York (1976)
- <sup>9</sup> Y. Che, J. Huang, W. Barnard, Y. Li, Photoinduced dimerization of thymine in microemulsion for UVB radiation exposure measurements. *Analytica Chimica Acta*, (1995) 318(1), 103-112. DOI:10.1016/0003-2670(95)00429-7

- 
- <sup>10</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*, (1998) 102, 5551-5561 DOI:10.1021/jp980130i
- <sup>11</sup> H. P. Schuchmann, C. von Sonntag, R. Srinivasan, Quantum yields in the photolysis of cis-cyclooctene at 185 nm. *Journal of Photochemistry*, (1981) 15(2), 159-162. DOI:10.1016/0047-2670(81)85007-1
- <sup>12</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*, (1981) 16, 289-295 DOI:10.1016/0047-2670(81)80039-1
- <sup>13</sup> D. Shapira, A. Treinin, Photolysis of hydrazoic acid in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, (1973) 77(10), 1195-1198. DOI:10.1021/j100629a002
- <sup>14</sup> J. N. Baxter, F. J. Johnston, Photolysis Studies of the Chloroacetic Acids Using Light of 2537 Å. *Radiation Research*, (1968) 33(2), 303. DOI:10.2307/3572481
- <sup>15</sup> G. Zimmerman, L. Y. Chow, U. J. Paik, The Photochemical Isomerization of Azobenzene<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, (1958) 80(14), 3528-3531. DOI:10.1021/ja01547a010
- <sup>16</sup> G. Mark, M. N. Schuchmann, H. P. Schuchmann, C. von Sonntag, The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1990) 55(2), 157-168. DOI:10.1016/1010-6030(90)80028-v
- <sup>17</sup> M. Rivera, Photodestruction quantum yield of adenine in aqueous solution: A physical chemistry experiment. *Journal of Chemical Education*, (1989) 66(12), 1049. DOI:10.1021/ed066p1049
- <sup>18</sup> T. I. Ho, T. M. Su, T. C. Hwang, A convenient method of measuring quantum yields of photoisomerization of trans-stilbene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1988) 41(3), 293-298. DOI:10.1016/1010-6030(88)87003-5

- 
- <sup>19</sup> A. I. Ononye, J. R. Bolton, Mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solutions. 2. Optical flash photolysis studies. *The Journal of Physical Chemistry*, (1986) 90(23), 6270-6274. DOI:10.1021/j100281a040
- <sup>20</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*, (1956) A235, 518-536 DOI:10.1098/rspa.1956.0102
- <sup>21</sup> R. Radjagobalou, J. F. Blanco, V. Dias da Silva Freitas, C. Supplis, F. Gros, O. Dechy-Cabaret, K. Loubière, A revised experimental protocol for implementing the actinometry method with the Reinecke's salt. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2019) 382, DOI:10.1016/j.jphotochem.2019.111934
- <sup>22</sup> C. A. Parker, A New Sensitive Chemical Actinometer. I. Some Trials with Potassium Ferrioxalate. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, (1953) 220(1140), 104-116. DOI:10.1098/rspa.1953.0175
- <sup>23</sup> N. J. Bunce, CRC Handbook of Organic Photochemistry (J.C. Scaiano, ed.) vol. 1, pp. 241-259. CRC Press, Boca Raton, Florida (1989)
- <sup>24</sup> T. Lehóczki, É. Józsa, K. Ósz, Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection, *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, (2013) 251, 63-68. DOI:10.1016/j.jphotochem.2012.10.005
- <sup>25</sup> T. Peppel, C. Schmidt, M. Köckerling, Synthesis, Properties, and Structures of Salts with the Reineckate Anion, [CrIII(NCS)4(NH3)2]-, and Large Organic Cations. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, (2011) 637(10), 1314-1321. DOI:10.1002/zaac.201100091
- <sup>26</sup> J. Morland, XXII. Notice of a new ammonio-chrome compound. *Q. J. Chem. Soc.*, (1861) 13(3), 252-254. DOI:10.1039/qj8611300252

- 
- <sup>27</sup> B. Mainusch, A. Karocki, D. M. Guldi, Z. Stasicka, F. Wasgestian, Charge transfer photochemistry of Reinecke's salt and of some of its analogues containing organic amines. *Inorganica Chimica Acta*, (1997) 255(1), 87-93. DOI:10.1016/s0020-1693(96)05343-1
- <sup>28</sup> J. Szychliński, P. Bilski, K. Martuszewski, J. Blażejowski, Complementary study on the use of the potassium Reinecke's salt as a chemical actinometer. *The Analyst*, (1989) 114(6), 739-741. DOI:10.1039/an9891400739
- <sup>29</sup> J. F. Cornet, A. Marty, J. B. Gros, Revised Technique for the Determination of Mean Incident Light Fluxes on Photobioreactors. *Biotechnology Progress*, (1997) 13(4), 408-415. DOI:10.1021/bp970045c
- <sup>30</sup> E. E. Wegner, A. W. Adamson, Photochemistry of Complex Ions. III. Absolute Quantum Yields for the Photolysis of Some Aqueous Chromium(III) Complexes. Chemical Actinometry in the Long Wavelength Visible Region. *Journal of the American Chemical Society*, (1966) 88(3), 394-404. DOI:10.1021/ja00955a003
- <sup>31</sup> Dr. Lengyel Béla: Általános és szervetlen kémiai praktikum, Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest (1965)
- <sup>32</sup> Lukács Panna, A nátrium-antrakinon-2-szulfonát fotokémiai vizsgálata, szakdolgozat, PTE (2022)
- <sup>33</sup> M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, [Cu(dap)<sub>2</sub>Cl] As an Efficient Visible-Light-Driven Photoredox Catalyst in Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions, *Chemistry A European Journal*, (2012) 18, 7336-7340 DOI:10.1002/chem.201200967
- <sup>34</sup> H. D. Dakin. *Org. Synth.* (1935) 15, 74 DOI: 10.15227/orgsyn.015.0074
- <sup>35</sup> V. Nikolásev, J. A. Szabó, G. Szepessy, Infrared spectra of metal-Reinecke compounds, SzTE (1970)

**DU MELLÉKLET 6.5.**

**NYILATKOZAT  
az írásmű eredetiségéről**

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

Alulírott

LUKÁCS PANNA

.....(név)

EPBN5M

.....(NEPTUN kód),

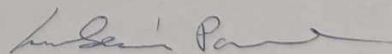
büntetőjogi felelősségem tudatában

kijelentem, hogy PhotoCube™ fotoreaktor kalibrálása

különféle aktinometriás módszerekkel

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, 2024. év ..... NOVEMBER ..... hó 28 ..... nap



.....  
hallgató aláírása