

1,4-Benzokinonok és szulfition reakciójának vizsgálata

Kiss Virág, II. Vegyész MSc

OTDK pályamunka

Témavezető: Dr. Ösz Katalin – egyetemi docens

Józsa Éva – egyetemi tanársegéd

Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar

Fizikai Kémiai Tanszék

Debrecen, 2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
1.1. Célkitűzés	4
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. Kinonok fotokémiája vizes közegben.....	5
2.2. Keton-biszulfít addíciós reakció.....	7
3. Kísérleti körülmények	9
3.1. Felhasznált vegyszerek	9
3.2. Felhasznált készülékek, módszerek	10
3.2.1. Spektrofotometria	10
3.2.1.1. Kétsugaras spektrofotométer	11
3.2.1.2. Diódasoros spektrofotométer.....	12
3.2.2. Gyorskinetikai mérés	13
3.2.3. Kloridion-szelektív elektród	14
3.2.4. Tömegspektrometria	15
3.2.4.1. GC-MS	16
3.2.4.2. ESI-MS	16
3.3. DFT számítás	17
4. Elért eredmények és értékelésük	18
4.1. Spektrofotometriás vizsgálatok	18
4.2. Gyorskinetikai mérések	21
4.3. Kloridion-szelektív elektródos mérés	25
4.4. MS mérések	26
4.5. DFT számítás	29
5. Összefoglalás.....	31
6. Köszönetnyilvánítás	32
7. Rövidítésjegyzék.....	33
8. Irodalomjegyzék.....	34

1. Bevezetés

Az OTDK pályamunkámat a célzott kémiai és biológiai alapkutatások környezeti szennyezők felszámolására – ENVIKUT (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043) projekt támogatta. A pályázat célja olyan eljárások kidolgozása, mely során a vízben lévő szennyező anyagok lebontása, átalakítása valósul meg oxidációs, illetve redukciós módszerek segítségével.

A halogéneket tartalmazó környezetszennyező szerves anyagok halogénmentesítése fontos ipari probléma. Ha a vizsgált halogénmentesítendő vegyület fényérzékeny, az segítheti (fotokémiai dehalogénezés lehetősége) vagy nehezítheti is a reakció vizsgálatát.

A kinonok a ciklikus vegyületek egyik osztályába tartoznak, melyek két szomszédos vagy egymástól egy hattagú telítetlen gyűrűben lévő vinilcsoporttal elválasztott karbonilcsoportot tartalmaznak.¹ A kinon elnevezés *para*-benzokinonok esetén is használatos.

A kinonok élő szervezetben előforduló anyagok, biológiailag is fontosak. Az emberi szervezetben² a flavin-mononukleotid oxidált és redukált formája közötti átalakulást szemikinonként teszik lehetővé. Ubikinonként a mitokondriális légzési láncban és a terminális oxidációban van szerepük, mint elektrontranszfer molekuláknak. A citrátkörben a szukcinát fumarát átalakulást szabályozó szukcinát-dehidrogenáz működését a flavin-mononukleotid oxidált és redukált formája szabályozza, aminek átalakítását az ubikinon végzi. Kinonból szemikinon enzimatiszus átalakulás során igen reaktív oxigéngyök-anion képződik (ROS), eliminálása illetve inaktiválása NADPH-kinon-oxidoreduktáz segítségével történhet. A K-vitamin ciklusban hidrokinonként van fontos szerepük.

A fotoszintézis során³ a kloroplasztiszban lévő tilakoid membránban a plasztokinon és a fillokinon elektronszállító szerepet tölt be. A II. fotorendszerben két elektrontranszfer lejátszódása plasztohidrokinon képződését eredményezi, amely a reakcióközponttól disszociálva a citokróm-b₆f proteinkomplexnek adja protonjait. Ez a folyamat úgynevezett kinonciklusként valósul meg.

A halobenzokinonok a víztisztítás melléktermékei. Érdekesség, hogy csővezetékben kisebb, de az uszoda vizében jóval nagyobb a koncentrációjuk.⁴ Ezt azzal magyarázzák, hogy képződésüket az uszoda vizében lévő napvédő testápolók, krémek, kozmetikumok prekursorokként elősegítik. A halobenzokinonok vízből való eltávolítását UV-fénnyel való megvilágítással és ozonizálással kísérelték meg.^{5,6}

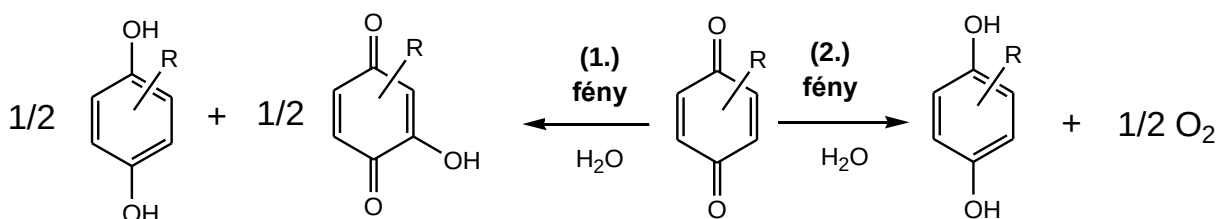
1.1. Célkitűzés

Munkám során a 2,5-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,5-Cl₂) nátrium-szulfittal lejátszódó reakcióját vizsgáltam. Célom volt az egymás mellett lejátszódó fotoreakció és a redukciós, valamint egyéb folyamatok elkülönítése, illetve ezek kinetikájának tanulmányozása. Célom volt a 2-es és 5-ös helyzetben halogénezett *para*-benzokinon (Q) redukatív dehalogénezése, azaz egy halobenzokinon, mint vízben lévő szennyező átalakítása az irodalomban leírt módszerektől eltérő módon.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Kínok fotokémiája vizes közegben

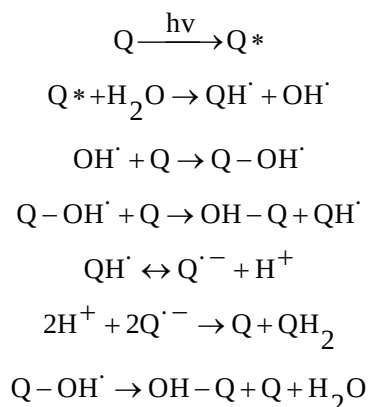
Irodalomból ismert, hogy a kinonszármazékok vizes közegben fény hatására diszproporciós reakcióval hidroxi-kinonná (OH-Q) és hidrokinonná (QH₂) alakulnak át (1.).⁷ Egy másik reakcióúton oxigén felszabadulása közben hidrokinonná redukálódhatnak (2.).⁷ Ezek a reakciók spektrofotometriásan jól követhetők, mivel a kiindulási kinon és a fotoreakció során képződő fototermékek abszorpciós spektruma eltérő.



1. ábra: A Q reakciói fény hatására.⁷

Az első reakcióút (1.) csak abban az esetben játszódik le, ha legalább az egyik szubsztituens hidrogén. A fotoreakció során keletkező hidrokinonok redukáló tulajdonságait az oldalláncon lévő szubsztituensek befolyásolják.

A kínok (Q) fotokémiai reakciója során keletkező bomlástermékeinek vizsgálatára az irodalomban számos tanulmányt találhatunk.^{8,9,10} Szubsztituátlan *para*-benzokínra (Q) vizes közegben a következő feltételezett mechanizmust javasolták (2. ábra).¹¹



2. ábra: Szubsztituátlan Q reakciójának mechanizmusa vizes közegben.¹¹

Első lépésként fény hatására a *para*-benzokín (Q) gerjesztett állapotba kerül (Q*) és ez a gerjesztett állapotú kinon reagál, –OH[·] gyök és szemikín gyök (QH[·]) képződik. Második lépésként az így keletkezett –OH[·] gyök tovább reagál a nem gerjesztett állapotú

para-benzokinonnal (Q), hidroxikín gyök (Q-OH[•]) képződése valósul meg. Harmadik lépésként a hidroxikín gyök (Q-OH[•]) reakcióba lép *para*-benzokinonnal (Q), a reakcióban szemikín gyök (QH[•]), illetve hidroxikín képződik (OH-Q). Egyensúlyi folyamatban a képződött szemikín gyök (QH[•]) szemikín gyökionná (Q^{•-}) és protonná alakul át. Két mol proton két mol szemikín gyökionnal (Q^{•-}) reagál, ami kinon (Q) és hidrokinon (QH₂) képződését eredményezi. Két mol hidroxikín gyök (Q-OH[•]) hidroxikinná (OH-Q), *para*-benzokinná (Q) és vízzé alakul át.

A 2,6-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,6-Cl₂) fotokémiai reakcióját korábban már részletesen tanulmányozták Dr. Lente G. és munkatársai.¹² Fény hatására diszproporciós reakció megy végbe, melynek termékei a 2,6-diklór-hidrokinon és a 2,6-diklór-3-hidrox-1,4-benzokinon. A vizsgált fotoreakció sebessége függ mind az oldatra jutó fény mennyiségétől, mind annak spektrális összetételétől. Az általuk vizsgált 2,6-diklór-1,4-benzokinont hidrogén-peroxiddal oxidálták, ahol csak az oxidált termék képződését figyelték meg, tehát a hidroxikínét. NMR vizsgálataik azt mutatták, hogy a 2,6-diklór-1,4-benzokinon nem cserél hidrogént deutérium-oxid oldószerben, ezért a hidrogén-peroxid deprotonálódása a felelős a reakciósebesség hidrogénion-koncentrációtól való függéséért.¹³

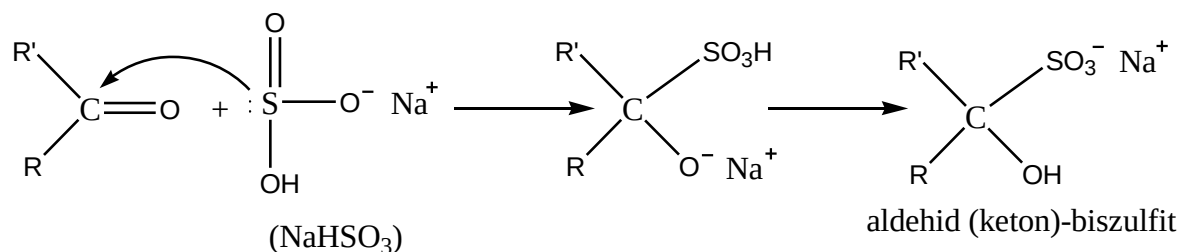
Józsa Éva PhD értekezésében¹⁴ tanulmányozta a kinonok fotokémiai reakcióit és alkalmazhatóságukat mesterséges fotoszintetikus rendszerekben. Mérései azt mutatták, hogy 1,4-benzokinon (Q), 2-metil-1,4-benzokinon (QMe), 2,5-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,5-Cl₂) és 2,6-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,6-Cl₂) nem alkalmasak a napenergia közvetlen hasznosítására.

Az 1,4-benzokinon vízzaddíciós származéka a benz-1,2,4-triol, mely lúgos közegben gyorsan átalakul hidroxikinná a levegő oxigénjével.¹² A hidrokinon oxigénérzékeny lúgos pH-n, oxidációja során kinon keletkezik.

A fototermékek gyenge savak, így az oldat pH-ja hatással van a keletkező reakcióelegy spektrális tulajdonságaira. A fent leírt reakció mindkét terméke, a hidroxikín és a hidrokinon is gyenge sav, pK_s értékük függ a gyűrűn lévő szubsztituensektől.¹⁵ Általánosságban azonban megállapítható, hogy a hidroxikínoké 7-nél kisebb (2,6-diklór-3-hidrox-1,4-benzokinon: pK_s = 1,8),¹⁶ míg a hidrokinonoké 7-nél nagyobb. A kinonok fotokémiai reakciói vizes közegben már a laboratóriumba besűrűdő fény hatására is spontán lejátszódnak, ezért kísérleteim során ki kellett zárnom a külső fényforrások zavaró hatását.

2.2. Keton-biszulfit addíciós reakció

Irodalomból jól ismert a keton-biszulfit addíciós reakció, mely során aldehidre vagy ketonra szulfit addíciónálódik a következő mechanizmus szerint:



3. ábra: A keton-biszulfit addíciós reakció.¹⁷

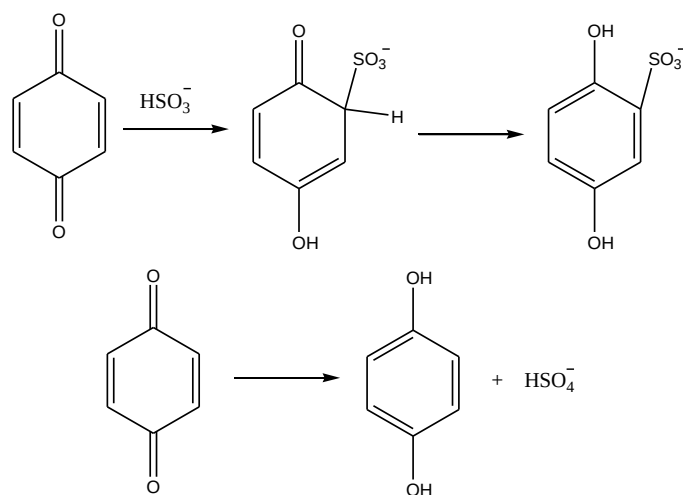
A szubsztituált *para*-benzokinonokat formálisan ketonoknak is tekinthetjük, ezért az irodalomban felírt reakciómechanizmust szem előtt kell tartanunk.

A *para*-klóranilin és *para*-benzokinon szulfittal való reakcióját vizsgálták vizes közegben.¹⁸ Szubsztituátlan *para*-benzokinonok fotolízisével hidrokinon képződik szemikinon intermediereken keresztül, míg monoszubsztituált termék esetén diszulfoszubsztituált hidrokinont eredményez a fotolízis.¹⁸ Munkájuk során a fotolízis előtt és után hasonlították össze a fluoreszcens spektrumokat az abszorpciós spektrumokkal. A halogenideknek nagy hatása van a *para*-benzokinonok fotolízisére. Feltételezték egy szulfohidrokinon képződését, aminek a szerkezete a hidrokinonéhoz hasonló. Azonban itt a gyűrűn 1,4 helyzetben lévő hidroxilcsoport mellett egy-egy szulfocsoport is kapcsolódik a kinonos szénhez, a kettes helyzetben kapcsolódott szulfocsoport mellett.

Szubsztituátlan *para*-benzokinon és szulfit reakcióját vizsgálták vizes közegben.^{19,20} M. P. Youngblood minden általa leírt folyamat sebességi együtthatóját megadta, hidrokinon-monoszulfonát képződését írta le *para*-benzokinon és szulfit reakciójában.¹⁹ Pufferelt rendszerekben is vizsgálta a reakciósebesség szulfit koncentrációjától való függését. A hidrokinon-monoszulfonát mellett diszulfoszubsztituált hidrokinon képződését feltételezte. J. E. LuValle a szulfocsoport bekötődését követően egy dimerizációs lépést írt le, ami magyarázhatja a zöldes-kék termék megjelenését az általuk vizsgált rendszerben.²⁰

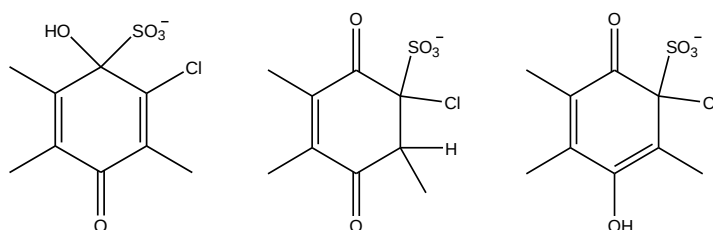
Durokinont és 2,3,5-trimetil-*para*-benzokinont szulfittal vizsgálva azt állapították meg, hogy a folyamatok sebessége a szulfit koncentrációtól jobban függ, mint a reakcióban képződő biszulfit koncentrációjától savas katalízis esetén.²¹ Tehát olyan származékokat vizsgáltak, ahol 3,5,6 helyzetben alkilcsoport található, míg 2-es helyzetben egy halogén (klór, bróm vagy jód). A vizsgált reakcióban egy másik halogénnel reagálva gyors

szubsztitúciós lépés feltételezett, ahol halogéncsere valósul meg. A legtöbb vizsgált folyamat reverzibilis, sebessége az oldat pH-értékétől függ, ha a pH-értéke nő, a reakció sebessége is nő.



4. ábra: A Q és szulfit reakciója.²¹

A szulfit és a legtöbb kinon között gyors egyensúlyi reakcióban egy kinon-biszulfit addukt képződik.²¹ Azonban az így képződő adduktok szerkezetét eddig még nem sikerült pontosan leírni, C. A. Bishop és munkatársai a következő szerkezeteket feltételezték:



5. ábra: Az adduktok feltételezett szerkezetei monoklór-származékok esetén.

Az általuk felírt reakciómechanizmus első lépéseként az oxocsoporttal történő hidrogénhíd kialakulása valósul meg. Második lépésként szulfit addicionálódik a halogénes szénre, majd egy gyors halogén disszociációt követően monoszulfo-szubsztituált kinon képződés történik, ebből szulfokinon-biszulfit addukt képződése valósulhat meg.

J. E. LuValle és munkatársai benzokínok reakcióját vizsgálták szulfittal, 4-7,5 pH-tartományban hidrokinon-monoszulfonát képződését feltételezték. $\text{pH} = 7,5$ fölött egy zöldeskék intermedier meglétét mérték és azt tapasztalták, hogy a pH-értékének növelésével az intermedier stabilitása nőtt.

3. Kísérleti körülmények

3.1. Felhasznált vegyszerek

Az oldatok készítéséhez a Sigma-Aldrich cégtől rendelt szilárd 1,4-benzokinont, 2,5-diklór-1,4-benzokinont, Na_2SO_3 -ot és KCl-ot használtam.

A benzokinon-származékok vízben igen rosszul oldódnak, ezért ezek oldódását ultrahangos fürdő használatával segítettam. A kinonok fényérzékenysége miatt az oldataimat sötétben, valamint barna üvegből készült lombikban készítettem, amiket alufóliával is befedtem. Ha az oldatokat napon vagy felkapcsolt lámpánál állni hagytam, szabad szemmel is megfigyelhető volt, hogy a fotokémiai reakció lejátszódása során a halványsárga oldat néhány óra után lilásvörös színűvé vált a képződő hidroxikinon-származékok miatt. Tapasztalati megfigyelésem, hogy a 2,5-diklór-1,4-benzokinon fotoreakciója gyorsabb, mint az 1,4-benzokinoné.

Vizsgáltam az oxigén jelenlétének hatását a reakciónra. A mérések előtt a kiindulási anyagokon (1,4-benzokinont, 2,5-diklór-1,4-benzokinont) Ar-gázt buborékolttam át, a gáz tisztasága 99.998% volt. A reagensek $25,0\text{ cm}^3$ -es részleteinek átbuborékoltatása egyidejűleg történt 20,0 percen keresztül. A gázbevezetés alatt a főzőpohárban lévő 2,5-diklór-1,4-benzokinont alufóliával védtem a külső fényforrás zavaró hatásától.

3.2. Felhasznált készülékek, módszerek

3.2.1. Spektrofotometria²²

A fény elektromágneses sugárzás, hullám- és részecsketulajdonságokkal is rendelkezik.²³ A spektroszkópia és azon belül a spektrofotometria az egyik legszélesebb körben használt anyagvizsgálati módszer. UV/VIS-spektroszkópia a molekulaszpektroszkópia egyik fajtája, az elektromágneses sugárzás a vegyérték elektronokkal lép kölcsönhatásba UV, illetve látható fény tartományában egyaránt. A fényabszorpció jellemzésére a Bauger–Lambert–Beer-törvényt használjuk,

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell \quad (1.)$$

ahol A = abszorbancia, ε = moláris abszorpciós koefficiens ($\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$), ℓ = optikai úthossz (cm), c = az abszorbeáló molekula koncentrációja (mol/dm^3). A Bauger–Lambert–Beer-törvénytől való eltérést okozhatja, ha a fény nem monokromatikus, a törésmutató megváltozik vagy a vizsgált oldat nem kellően híg ($<0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$).

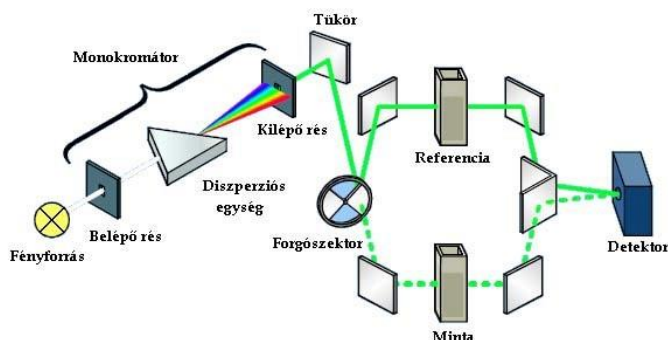
UV/VIS-spektroszkópia egyike a legrégebben használt analitikai módszereknek, már a XIX. században elkezdődött fejlődése. Mennyiségi és minőségi vizsgálatokra egyaránt alkalmas. A spektrofotometria előnye a nagy érzékenység, pontosság, rendkívüli egyszerűsége, gyorsasága és a kis anyagigény.

A spektrofotométer optikai berendezés, mellyel a gyakorlatilag monokromatikus fény intenzitását és annak változását nagy pontossággal mérni tudjuk. A gyakorlati életben műszeres jelet mérünk, ami egyenesen arányos a fényintenzitással. Az elnyelt sugárzás hullámhossza anyagi minőségtől, míg az intenzitása anyagmennyiségtől függ.

A spektrofotométereket több szempont szerint osztályozhatjuk: a mérés hullámhossztartománya szerint, a fény felbontásának módja szerint, működési elv és felépítés szerint. A spektrofotométer fő részei: a sugárforrás, a mintatér, a monokromátor, a detektor és a kijelző rendszer, azaz a számítógép.²⁴

3.2.1.1. Kétsugaras spektrofotométer

Kétsugaras spektrofotométer használata során a fényforrásból kilépő fény felbontása monokromátorban történik, majd egy forgó szektoron keresztül két egyenlő fényútra bomlik fel. Az egyik ágon a referencia oldaton, míg a másik ágon a minta oldaton keresztül halad a fény (6. ábra). Így a mérés során a két fényintenzitás azonos időpillanatban hasonlítható össze. A kétsugaras spektrofotométerekben általában fotoelektron-sokszorozó detektort, diódasort vagy fotocellát használnak. A prizmás készülékek a fénytörés hullámhosszfüggésén, míg a rácsos monokromátort használó spektrofotométerek a diffrakció és az interferencia jelenségén alapulnak. Gyakorlatban számolnunk kell azzal, hogy a küvettának és az oldószernek is lehet elnyelése, nem csak a vizsgált mintáknak.

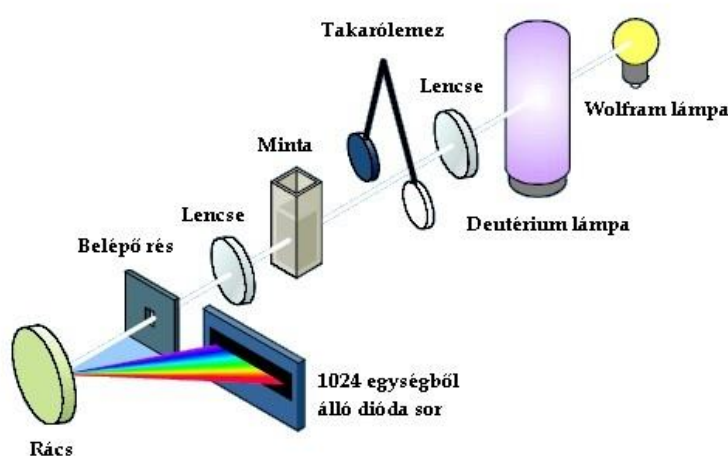


6. ábra: A kétsugaras spektrofotométer felépítésének vázlatos rajza.²⁴

Munkám során egy Japán gyártmányú UV-1601 Shimadzu kétsugaras spektrofotométerrel mértem, ami deutérium- és halogénlámpát tartalmaz.²⁵ Méréseim során 1,000 cm hosszúságú standard kvarcküvettát használtam. Az így felvett spektrumok kiértékelésére a Shimadzu spektrofotométer saját programját az UV PROBE 2.2-t használtam.

3.2.1.2. Diódasoros spektrofotométer²⁴

A diódasoros spektrofotométerben egy diódasor érzékeli a polikromátorból kilépő fényt (7. ábra), ahol rács vagy prizma bontja fel az ide érkező fényt. Kétsugaras spektrofotométerekkel összehasonlítva a különbség abban áll, hogy nem kell kiválasztanunk egy adott hullámhosszat, hanem a diódasorral és a hozzá kapcsolt elektronikával egyszerre elemezhetjük a teljes áteresztési spektrumot. Ezen elven működő spektrofotométerekben nagy energiájú fény halad át a mintán. Előnye, hogy gyors (egy spektrum felvétel 0,05-1 s alatt megtörténhet), a mintateret nem kell a külső fényhatástól elzárni.

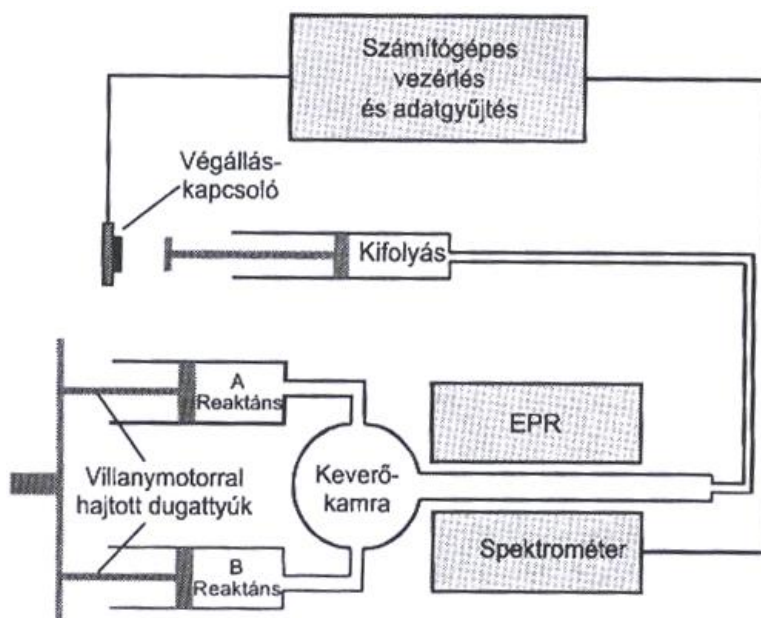


7. ábra: A diódasoros spektrofotométer felépítésének vázlatos rajza.²⁴

Számítógép által vezérelt (WinASPECT vezérlő szoftvert) AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros UV/VIS-spektrofotométert használtam, ami termosztálható (JUMO dTRON 308 termosztát), a minta mágneses keverővel kevertethető (JUMO dTRON 308 mágneses keverő).²⁶ Ebben az esetben is 1,000 cm hosszúságú standard kvarcküvetát használtam.

3.2.2. Gyorskinetikai mérés

A stopped-flow elnevezés a mérés technika, valamint a műszer megnevezésére is alkalmazott, az egyik leggyakrabban használt gyorskinetikai mérési módszer.²⁷ Előnye a kis mintaigény. A reagenseket fecskendők segítségével juttatjuk egy nagy hatékonyságú keverőn keresztül a vizsgálati cellába.²⁸ A keverőben és a folyadék áramlása közben egyensúlyi helyzet alakul ki. A gyors keveredést követően a minta a vizsgálati cellához ér, itt történik a megfigyelés (8. ábra). Az összekevert minta ezt követően egy megállító fecskendőbe kerül, ami az áramlást ideiglenesen leállítja, így a reakció előrehaladásának mértékét, azaz a reakciókinetikát tudjuk követni.²⁹ Az apparátus részei: lámpa, monokromátor, detektor, számítógép, termosztát.²⁷



8. ábra: A megállított áramlásos reaktor vázlatos rajza.³⁰

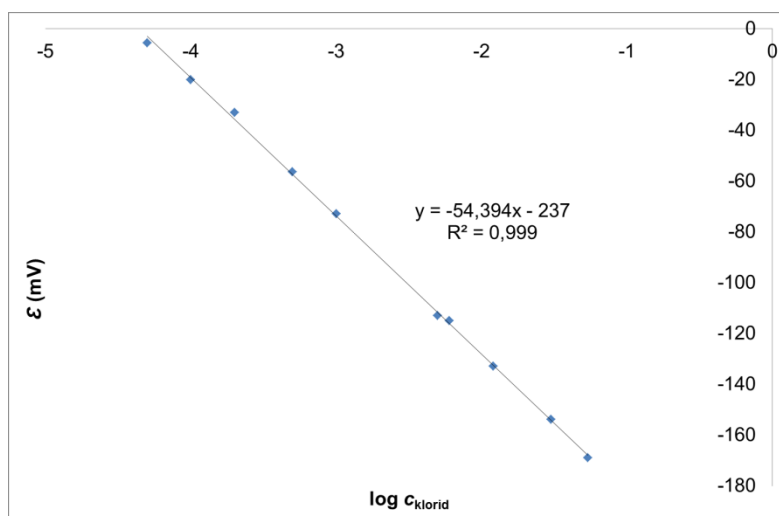
Mérésim során egy Applied Photophysics DX-17 MV Sequential Stopped-flow Apparatus³¹ megállított áramlásos mérőműszert használtam a reakció kinetikájának tanulmányozására. Valamennyi kinetikai mérésemet 25,0 °C-on végeztem el.

3.2.3. Kloridion-szelektív elektród

A kloridion koncentráció meghatározására jól használható a potenciometriás direkt elemzés. Első lépésként pontos koncentrációjú standard oldatsorozat segítségével kalibrációs egyenest vettem fel. A mintákban mért cellafeszültségnek megfelelő c_{klorid} érték a kalibrációs görbe segítségével számolható, mivel a kloridion koncentrációjának változása az elektród potenciáljának értékét megváltoztatja. A számolás során a kalibrációs egyenes meredekségét, tengelymetszetét és a Nernst-egyenletet használtam fel,

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \approx \varepsilon^0 - \frac{RT}{1F} \ln c_{\text{klorid}} \quad (2.)$$

ahol R = egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T = abszolút hőmérséklet (K), F = Faraday állandó ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$), a_{ox} és a_{red} = az elektród potenciálját meghatározó anyagfajta egymástól z töltésben különböző oxidált, illetve redukált formájának aktivitása az oldatban, ε^0 = standardpotenciál.



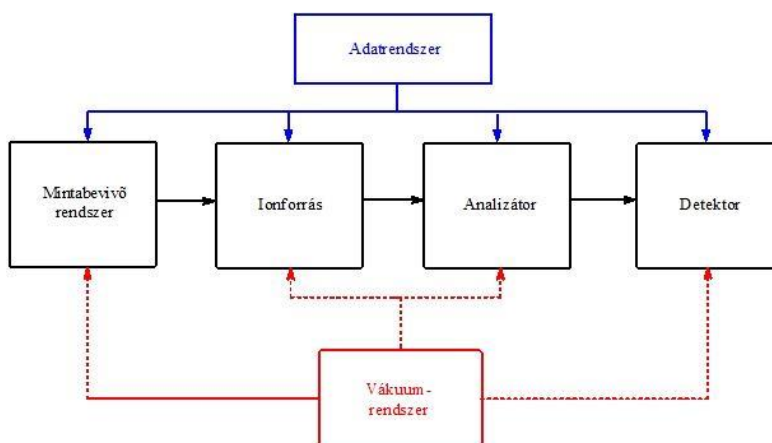
9. ábra: Kalibrációs egyenes meghatározása.

Munkám során egy Thermo Scientific ORION 9617BNWP kloridion-szelektív kombinált elektródot Radiometer ABU91 Autoburette potenciométerhez kapcsolva mértem meg a kloridion koncentrációjának változását.³²

3.2.4. Tömegspektrometria³³

A tömegspektrometriás mérések során ionos részecskéket választunk el töltésegységre eső tömegük (m/z) szerint kis nyomáson, elektromos, vagy mágneses mezők segítségével.³³ Az elválasztott ionok intenzitását folytonosan mérjük, így tömegspektrumot kapunk. A tömegspektrumok minőségi információkat szolgáltatnak, mivel nincs két olyan szerves molekula, amelynek a tömegspektruma, pontosabban a karakterisztikus tömegspektruma azonos lenne,³³ olyan egyedinek tekinthetők, mint az emberi ujjlenyomat. A tömegspektrometria gyakorlati használata igen sokrétű, kapcsolt technikákkal való felhasználása már nélkülözhetetlen a ma működő laboratóriumokban. Előnye a kis mintaigény, reprodukálhatóság, a nagy érzékenység és a nagy tömegtartományban való használhatóság.

A tömegspektrométer felépítése a 10. ábrán látható, egy mintavevő rendszerből, ionforrásból, analizátorból, adatfeldolgozó egységből és egy vákuumrendszerből áll.³³



10. ábra: A tömegspektrométer felépítésének vázlatos rajza.³³

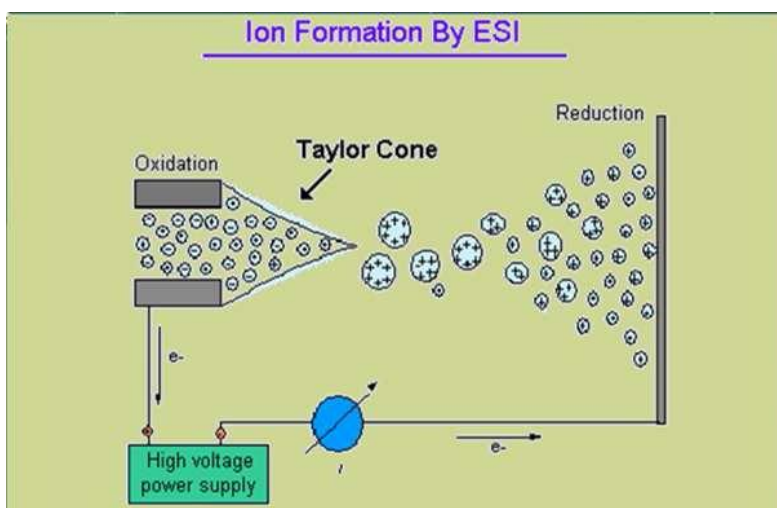
Az alkalmazott ionizációs módszerek két típusát különböztethetjük meg, a közvetett (FAB, CI, ESI, IS, TSP, MALDI), illetve a közvetlen (EI) módszereket.

3.2.4.1. GC-MS³³

A kapcsolt technikákkal alkalmazott tömegspektrometriás módszerek közül a GC-MS kombináció egyre növekvő jelentőséggel bír, iparban való használata nélkülözhetetlen. Bomlás nélkül vizsgálhatjuk az elpárolgatott oldatban lévő szerves komponenseket, akár összetett elegyek esetén is, így a mennyiségi és a minőségi elválasztás is megvalósulhat. A mérés során a minták injektálása és elválasztása gázkromatográfiás kolonnán történik. Az elválasztott komponensek közvetlenül az MS készülékre kerülnek, ahol ionizálódnak, majd m/z szerint megtörténik az elválasztás, azaz a tömegspektrum felvétele. Munkám során egy Shimadzu GC-MS-QP2010 Plus készüléket használtam, a kiértékeléseket a GCMS-QP2010 Series Software segítségével végeztük el.³⁴

3.2.4.2. ESI-MS³⁵

Az alkalmazott ionizáció szerint közvetett módszerek közé tartozik az ESI-MS, ezen belül is a porlasztásos módszerekhez. ESI (Electro Spray Ionization) egy lágy ionizációs technika, alkalmazása során lehetőség van pozitív és negatív ionmód használatára. A méréseink során mi negatív módot használtunk, ekkor anion addukt képződése (nátrium só) és deprotonálódás valósul meg.



11. ábra: ESI módban való ionképződés vázlatos rajza.³⁶

Mérés során a minta egy kamrába kerül, ahol cseppek képződnek belőle, szárító gázt áramoltatunk és feszültséget hozunk létre. Emiatt a képződő cseppek elektromosan töltöttek lesznek, majd gáz halmazállapotú ionokká alakulnak át, amik az analizátor előteréből a tömegspektrométer analizátorába kerülnek.³⁵ Munkám során egy Bruker MicroTOF-Q ESI-MS készüléket használtam, a kiértékeléseket a készülék saját szoftverével végeztük el.³⁷

3.3. DFT számítás

DFT (Density Functional Theory) sűrűségfunkcionál-elmélet lényege, hogy egy adott rendszer alapállapotának energiáját és elektronszerkezeti jellemzőit a Kohn-Sham egyenleteket megoldva kaphatjuk.³⁸ Ezek az egyenletek iteratív módon megoldhatók, ekkor egy közelítő funkcionált kell alkalmazni. Kohn-Sham egyenlet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho[r]} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.)$$

ahol $v(r)$ az atommagok protonjaiból eredő potenciál, $\int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr'$ az elektronok közötti kölcsönhatásból származó Coulomb tag, E_{xc} a kicserélődési-korrelációs funkcionál. Az elektronsűrűség ($\rho(r)$) a Kohn-Sham pályákkal modellezhető.³⁸

Ma már a DFT is egyike azon elméleteknek, amelyek a Hartree-Fock módszert kiszorítják a ma alkalmazott kvantumkémiai számításokból. Azonban vannak korlátai, a hagyományos DFT elmélet alapállapotban lévő rendszerekre vonatkozik, nem alkalmas időfüggő jelenségek leírására.³⁹

Dr. Purgel Mihály minden számítását a Gaussian09 szoftvercsomag C.01 verziójával⁴⁰ végezte el, M06 funkcionált használt 6-311+g** Pople-féle báziskészleten.

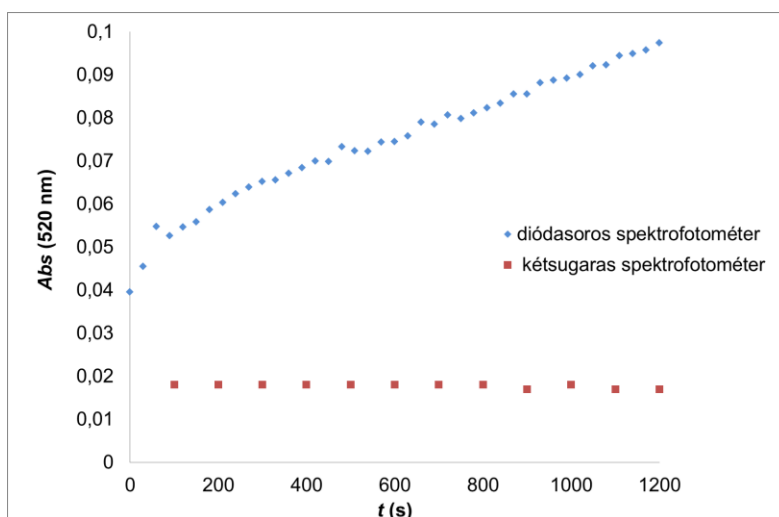
4. Elért eredmények és értékelésük

4.1. Spektrofotometriás vizsgálatok

Spektrofotometriás vizsgálataim első lépéseként az általam vizsgált két reaktáns moláris spektrumának felvételét végeztem el. A méréseim azt mutatták, hogy a nátrium-szulfitnak a kinon (Q-2,5-Cl₂) elnyelési maximumán nincsen elnyelése (350 nm).

Mindkét fotométer segítségével vizsgáltam a 2,5-diklór-1,4-benzokinon és a Na₂SO₃ közötti reakció sebességének a redukálószer koncentrációjától való függését. A kinon kezdeti koncentrációja a mindkét reaktánst tartalmazó mintákban 0,50 mmol/dm³ volt, míg a redukálószer koncentrációi a mérés során 0,05 mmol/dm³–5,00 mol/dm³ között változtak.

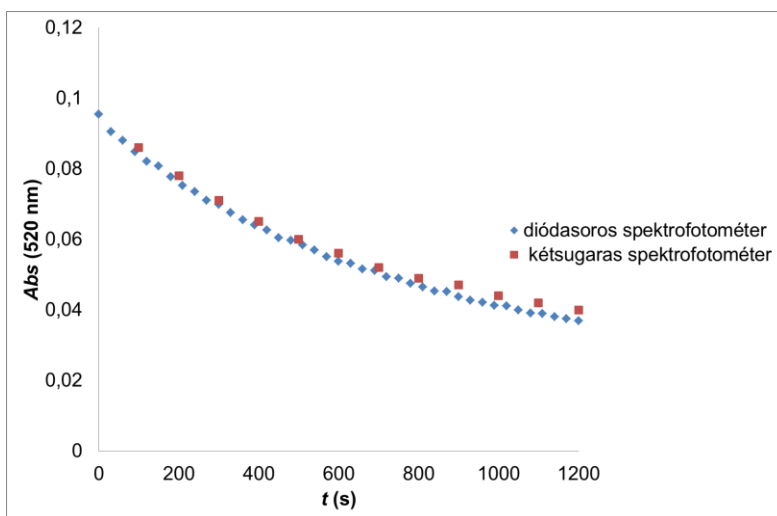
Az abszorbancia időbeli változását több hullámhosszon vizsgáltam 200-900 nm tartományban. 520 nm-en jelentős abszorbanciaváltozást tapasztaltam, így részletesebb kinetikai méréseket ezen a hullámhosszon végeztem el.



12. ábra: A Q-2,5-Cl₂ és nátrium-szulfít reakciójában mérhető abszorbanciaváltozás különböző spektrofotométerek esetén, ($c_{\text{Q-2,5-Cl}_2}$: 0,50 mmol/dm³, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$: 5,00 mmol/dm³, mérési idő: 1200 s).

Az 12. ábrán az látható, hogy 5 mmol/dm³ szulfitkoncentrációt és 0,50 mmol/dm³ kinonkoncentrációt (Q-2,5-Cl₂) alkalmazva a kétsugaras fotométerben még 1200 s alatt sem történt jelentős abszorbanciaváltozás. A kétsugaras spektrofotométer lámpája nem elég intenzív ahhoz, hogy fotoreakciót indukáljon, míg a diódasoros fotométer fotoreakciót indukált. 520 nm-en jól látható a fotoreakció egyik termékének, a hidroxí-kinonnak (OH-Q-2,5-Cl₂) a képződése. Nagyobb redukálószer koncentrációk mellett azonban más folyamatot

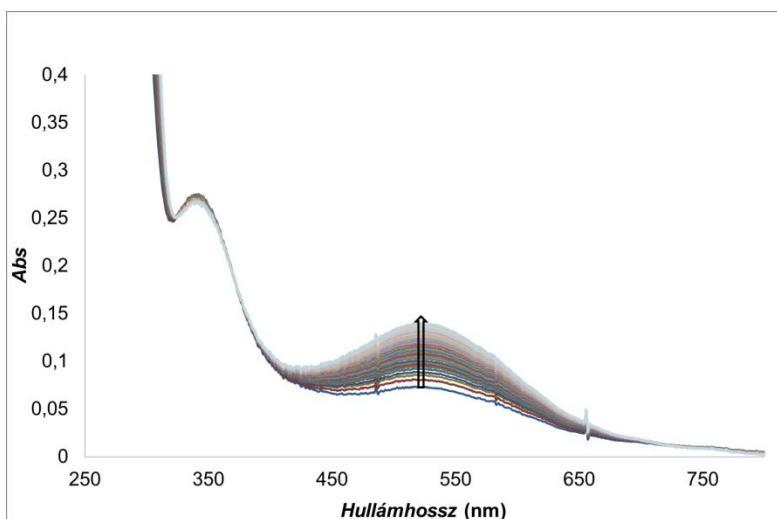
tudtam detektálni. Ez a reakció jóval gyorsabb, mint a kinon (Q-2,5-Cl₂) fotoreakciója (13. ábra).



13. ábra: A Q-2,5-Cl₂ és nátrium-szulfít reakciójában mérhető abszorbanciaváltozás különböző spektrofotométerek esetén, ($c_{\text{Q-2,5-Cl}_2}$: 0,50 mmol/dm³, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$: 0,250 mol/dm³, mérési idő: 1200 s).

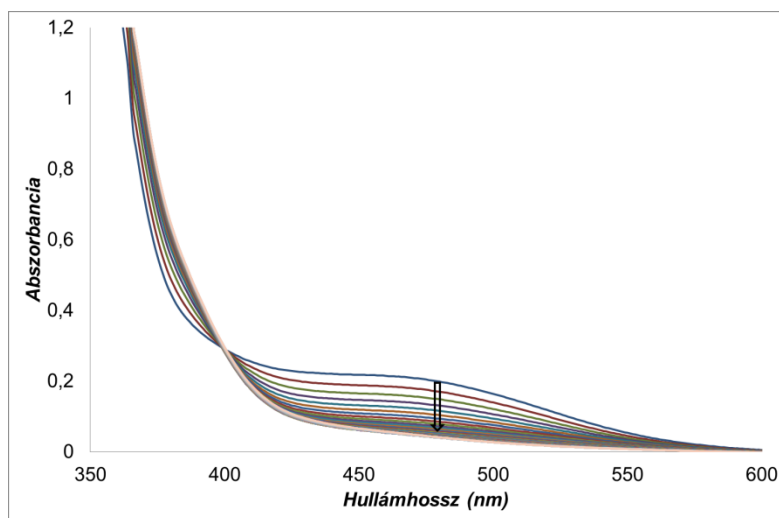
A kezdeti abszorbancia – azonos kinonkoncentráció mellett – nagyobb szulfitkoncentráció esetében jóval nagyobb, mint a kis szulfitkoncentrációnál. Ez egy gyors reakcióra utal, ami már az első spektrum felvétel előtt le is játszódott.

A kinon (Q-2,5-Cl₂) egy órás (3600 s) mérése során 2,5-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon képződése valósult meg (14. ábra).



14. ábra: A Q-2,5-Cl₂ megvilágítása során (diódasoros spektrofotométerben) mérhető spektrális változás, ($c_{\text{Q-2,5-Cl}_2}$: 0,50 mmol/dm³, mérési idő: 3600 s).

Azonban ha a vizsgált rendszer Na_2SO_3 -ot is tartalmazott, egy más abszorpciós maximumú termék képződése valósult meg (15. ábra).



15. ábra: A Q-2,5- Cl_2 nátrium-szulfittal lejátszódó reakciójában (diódasoros spektrofotométerben) mérhető spektrális változás, ($c_{\text{Q-2,5-Cl}_2}$: $0,50 \text{ mmol/dm}^3$, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$: $0,050 \text{ mol/dm}^3$, mérési idő: 3600 s).

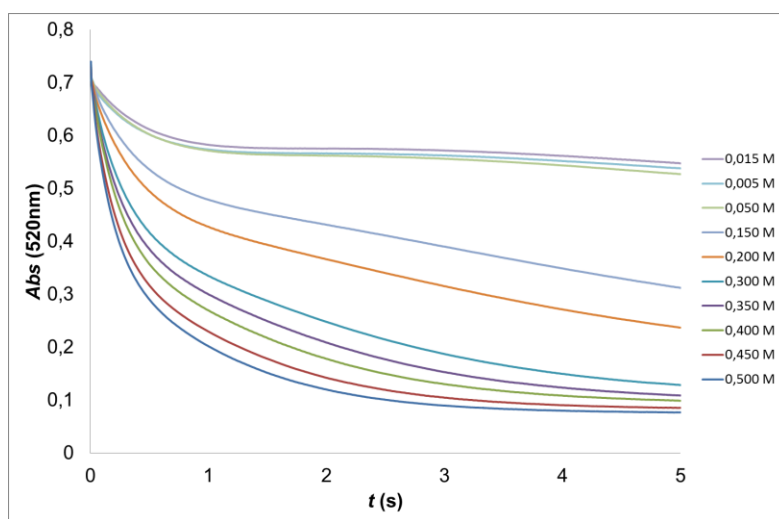
Méréseket végeztem olyan kinonoldatokkal is, melyeket előzetesen megvilágítottam, azaz már jelentős mennyiségű hidroxiki-kinont és hidrokinont tartalmaztak. Ez esetben azt tapasztaltam, hogy a megvilágított kinonoldatot szulfitoldattal összekeverve a kiindulási abszorbancia kisebb, mint a megvilágítatlan kinonoldatok és a szulfit reakciójánál, azonban a görbék lefutása nagyon hasonló ebben a két esetben. Ez arra utal, hogy a fotoreakció termékét, a hidroxiki-kinont a szulfit vagy nem képes redukálni, vagy viszonylag kis kinonkoncentráció esetében is háttérbe szorul ez a reakció a kinon-biszulfit közötti addíciós reakcióhoz és az ezt követő folyamatokhoz képest.

4.2. Gyorskinetikai mérések

Mivel 2,5-diklór-1,4-benzokinon és nátrium-szulfít reakciója olyan gyors volt, hogy spektrofotometriásan nem tudtam követni gyorskinetikai mérések végeztem. Irodalomból ismert keton-biszulfít addíciós reakció, mely során aldehidekre vagy ketonokra szulfít addicionálódik.¹⁷ Ha a pH értéke 6-11 tartományban változik, akkor hidrokinon-monoszulfonát képződését feltételezi az irodalom szubsztituátlan *para*-benzokinon és nátrium-szulfít reakciójában.²¹

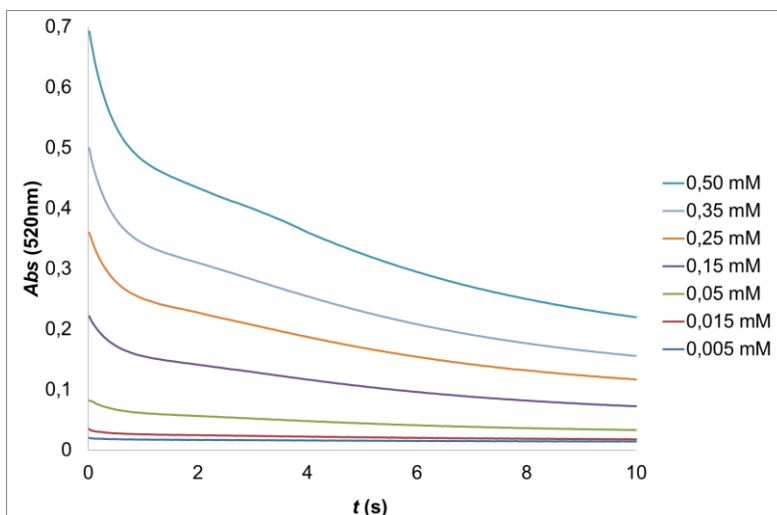
Gyorskinetikai méréseim előkísérleteiben a mért adatok nem voltak reprodukálhatók, ami a fotoreakció zavaró hatásával magyarázható. Ahhoz, hogy a fotoreakciót kizárjam, mind a kuvetta terét, mind a fecskendőt alufóliával védtem a mérések ideje alatt. Előzetes vizsgálataink azt mutatták, hogy a stopped-flow mérőműszer lámpája nem elég intenzív ahhoz, hogy fotoreakciót indukáljon 20 s-os mérési idő alatt.

Redukálószer koncentrációfüggést vizsgálva, ahol a gyors összekeverést követően a kinon (Q-2,5-Cl₂) koncentrációja 0,50 mmol/dm³ volt, azt tapasztaltam, hogy a redukálószer koncentrációjának növelésével a bomlás sebessége nő. Azonban ilyen koncentrációk esetén sem tudtam vizsgálni az addukt képződését, csak annak bomlását mérhettem. A 16. ábrán a különböző szulfít koncentrációk esetén mért abszorbancia-idő görbéket tüntettem fel.



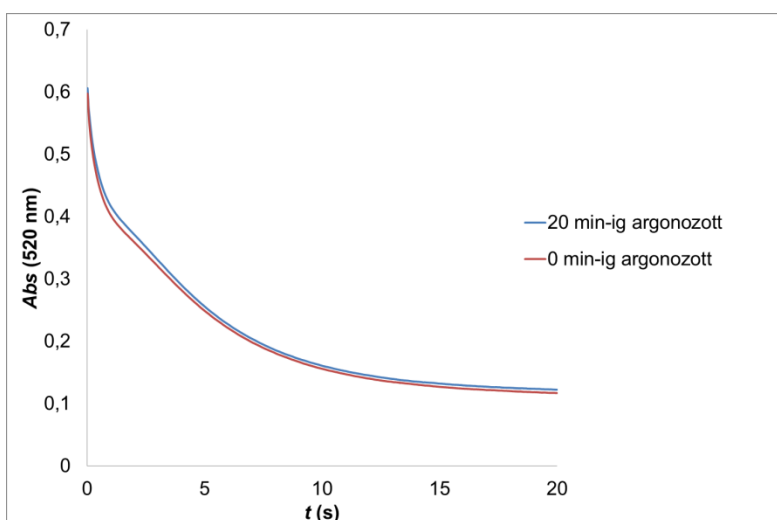
16. ábra: A Q-2,5-Cl₂ nátrium-szulfittal lejátszódó reakciójában mérhető spektrális változások redukálószer koncentrációtól való függése, ($c_{\text{Q-2,5-Cl}_2}$: 0,50 mmol/dm³, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$: 0,015-0,500 mol/dm³ között változott, mérési idő: 5 s).

Kinon (Q-2,5-Cl₂) koncentrációfüggést vizsgálva, ahol a gyors összekeverést követően a redukálószer koncentrációja 0,150 mol/dm³ volt, összetett kinetikát mutató abszorbancia-idő görbéket kaptam, a 17. ábrán a kinon koncentrációit tüntettem fel.



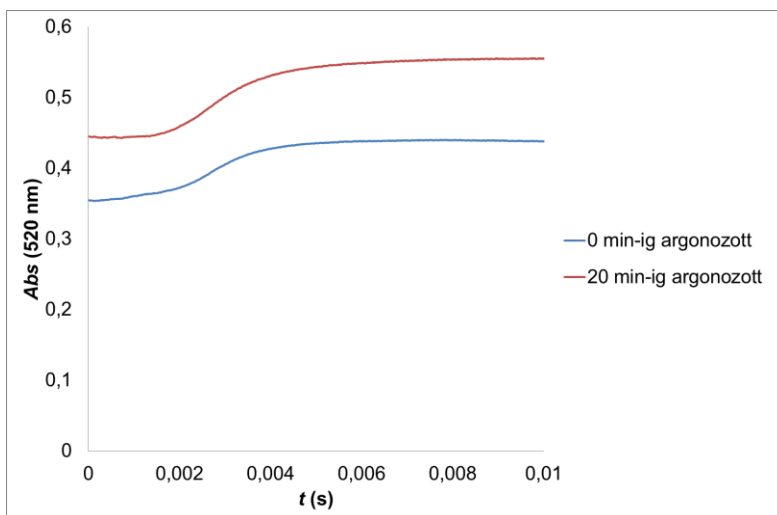
17. ábra: A Q-2,5-Cl₂ nátrium-szulfittal lejátszódó reakciójában mérhető spektrális változások kinon koncentrációtól való függése, ($c_{Q-2,5-Cl_2}$: 0,005-0,50 mmol/dm³ között változott, $c_{Na_2SO_3}$: 0,150 mol/dm³, mérési idő: 10 s).

Ahhoz, hogy ezt a spektrumot értelmezhessük, tudnunk kell, hogy előzetesen már Dr. Lente G. és Dr. Fábián I. vizsgálták Na₂SO₃ reakcióit Fe(III) és Ce(III) katalizátorok mellett⁴¹, ahol is szulfít oxigénnel egy erős oxidálószer, peroxomonoszulfát gyökianiont képez,⁴² ezért az oxigén jelenlétének hatását vizsgáltam a reakciónra. Nagy redukálószer koncentrációt alkalmazva, az argonozott és a nem argonozott mintáim kinetikai görbéinek alakjában nincs jelentős eltérés, azaz ebben az esetben az oxigénnek nem volt jelentős hatása (18. ábra).



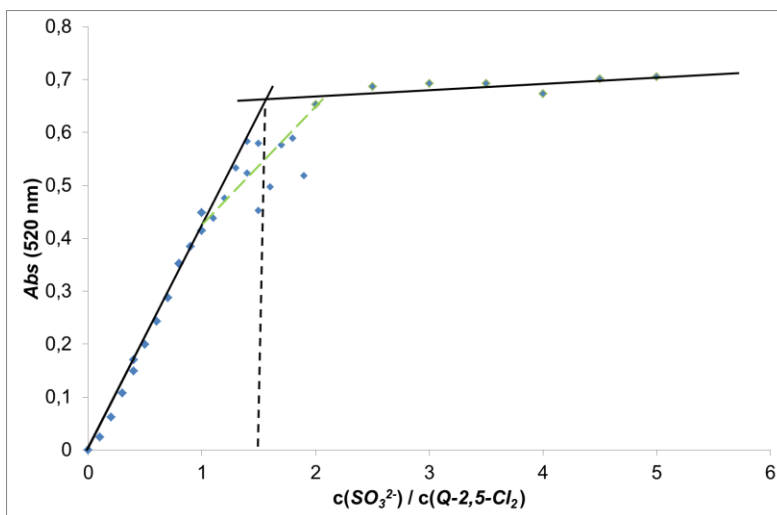
18. ábra: A Q-2,5-Cl₂ nátrium-szulfittal lejátszódó reakciójában mérhető spektrális változások argonozott és nem argonozott minták esetén nagy redukálószer koncentráció mellett, ($c_{Q-2,5-Cl_2}$: 0,50 mmol/dm³, $c_{Na_2SO_3}$: 0,150 mol/dm³, mérési idő: 20 s).

Azonban kis redukálószer koncentrációk esetén jelentős eltérést tapasztaltam a mért kinetikai görbék között. Az, hogy az argonozott minta kezdeti abszorbanciája miért nagyobb, mint a nem argonozotté, azzal magyarázható, hogy ebben az esetben a külső fényforrás zavaró hatását nem tudtam teljesen kizárni az argonozás során, ezért fény hatására 2,5-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon képződött (19. ábra).



19. ábra: A Q-2,5-Cl₂ nátrium-szulfittal lejátszódó reakciójában mérhető spektrális változások argonozott és nem argonozott minták esetén kis redukálószer koncentráció mellett ($c_{\text{Q-2,5-Cl}_2}$: 0,50 mmol/dm³, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$: 0,50 mmol/dm³, mérési idő: 0,01 s).

Stopped-flow mérőműszer segítségével megkíséréltem a reakció sztöchiometriájának meghatározását.

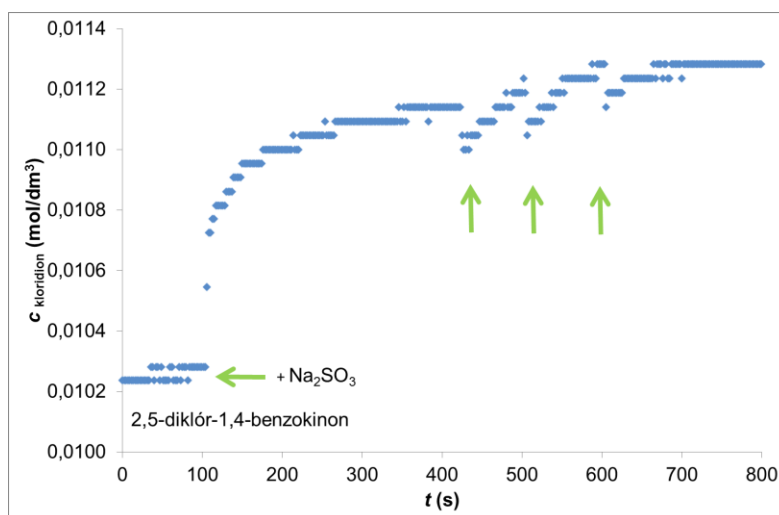


20. ábra: Sztöchiometria meghatározás stopped-flow mérőműszerrel, ($c_{\text{Q-2,5-Cl}_2}$: 0,50 mmol/dm³, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$: 0,10 mmol/dm³-5,000 mol/dm³ között változott, mérési idő: 0,0125 s).

A sztöchiometria meghatározás során a kinon koncentrációját állandó értéken tartottam ($c_{\text{Q-2,5-Cl}_2}$: 0,50 mmol/dm³), a szulfitét változtattam ($c_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$: 0,10 mmol/dm³-5,000 mol/dm³). Ilyen koncentráció tartományban 0,004-0,009 s között mérhettem az addukt képződését és a folyamathoz tartozó maximális abszorbancia értékeket. A képződés ideje a nátrium-szulfit koncentrációjától függ, ha a koncentrációja nő, a képződés ideje csökken. A maximumhoz tartozó abszorbancia értékeket a szulfit/kinon koncentrációjának hányadosa függvényében ábrázoltam (20. ábra). Azt kaptam, hogy egy mol kinon egy és/vagy két mol szulfittal reagál (20. ábra). Egy mol szulfit addíciója során a képződő addukt abszorbanciája 0,4-nek adódott. Egy és kettő arány közötti tartomány esetén nehéz a meghatározás, ennek kémiai okai lehetnek. A reakcióban valószínűleg 1:1 és 2:1 köztitermék is megjelenhet. Ezek képződésének a sebességaránya határozza meg a maximális abszorbanciát. A töréspontok azért nem élesek, mert a két sebesség nem különbözik nagyságrendekkel egymástól. Ha az első sebesség jóval nagyobb lenne, akkor éles töréspontokat lehetne tapasztalni 1:1 és 2:1 aránynál is. Ha a második sebesség lenne jóval nagyobb, akkor csak 2:1 aránynál lenne töréspont, 1:1 termék nem is keletkezne jelentős mennyiségben semelyik kísérletben. A tapasztalt arányfüggés arra utal, hogy az első folyamat valamivel gyorsabb mint a második, de nem sokkal. Így 1:1 aránynál nagyrészt az 1:1 köztitermék jelenik meg, de kis mennyiségben a 2:1 is megtalálható, ami miatt nincsenek éles töréspontok. A pontok 1:1 és 2:1 arány közötti szórását az is eredményezheti, hogy a második folyamatot nem csak az 1:1 köztitermék és a szulfition koncentrációja befolyásolja.

4.3. Kloridion-szelektív elektródos mérés

Nátrium-szulfít és 2,5-diklór-1,4-benzokinon reakcióját vizsgáltam kloridion-szelektív elektród segítségével. A reakció vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a kloridion koncentrációja időben változik (21. ábra), tehát klór disszociál a kinongyűrűről. A számolások azt igazolták, hogy 1 ekvivalens klór disszociációja valósul meg, tehát redukív dehalogénezés történik a reakció során.



21. ábra: Kloridion koncentráció változása az idő függvényében.

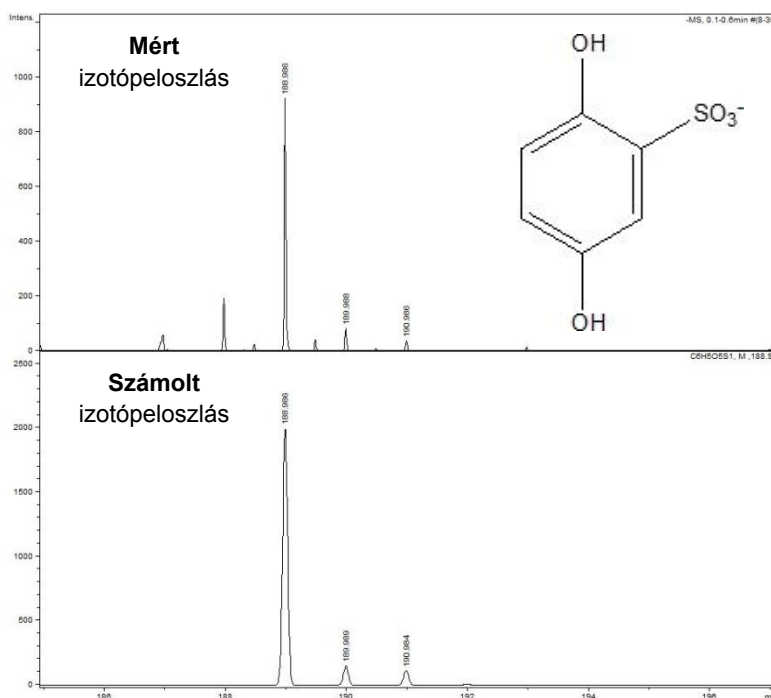
Előzetesen a kinonoldat (Q-2,5-Cl₂: 1,00 mmol/dm³, 20,0 cm³) elektródpotenciál értékét KCl-oldattal állítottam be. A beállítást az alkalmazott nátrium-szulfít oldat elektródpotenciál értékére végeztem el. Erre azért volt szükség, hogy a redukálószer hozzáadva a reakcióelegyhez, az elektródpotenciál ne változzon (mivel a nátrium-szulfít szennyeződésként tartalmazott kloridiont). 100 s-ig csak a 10 mmol/dm³ KCl-sót is tartalmazó kinonoldat (Q-2,5-Cl₂, 20 cm³) elektródpotenciálját mértem, ekkor történt a nátrium-szulfít oldat hozzáadása (0,10 mol/dm³, 0,50 cm³). 400, 500 és 600 s-nál minden esetben további redukálószer adtam a rendszerhez, de a gyűrűn lévő másik klór ilyen körülmények között sem disszociált.

4.4. MS mérések

A képződő adduktok összetételének meghatározásához MS méréseket végeztünk. Vizsgáltuk az irodalomban már feltételezett hidrokinon-monoszulfonát képződését *para*-benzokinon (Q) és nátrium-szulfít reakciójában azért, hogy igazolhassuk vagy cáfolhassuk a feltételezett szerkezetet. Emellett a 2,5-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,5-Cl₂) és nátrium-szulfít reakciójában képződött addukt összetételét is szeretnénk leírni.

Első lépésként GC-MS technikát használtunk a képződő adduktok összetételének meghatározásához. Azonban a mérés során csak a kiindulási anyagok tömegspektrumát tudtuk felvenni, az adduktokét nem. Ez azzal magyarázható, hogy a képződő adduktok nem hőstabilak. Mivel vizes oldatokkal dolgoztunk, ezért a felfűtés során 100 °C fölé kellett vinnünk a hőmérsékletet, ekkor már a képződő addukt elbomlott. A kiindulási anyagok intenzitása a vártnál jóval kisebb volt, ezért ezt a technikát nem tudtuk további méréseinkhez használni.

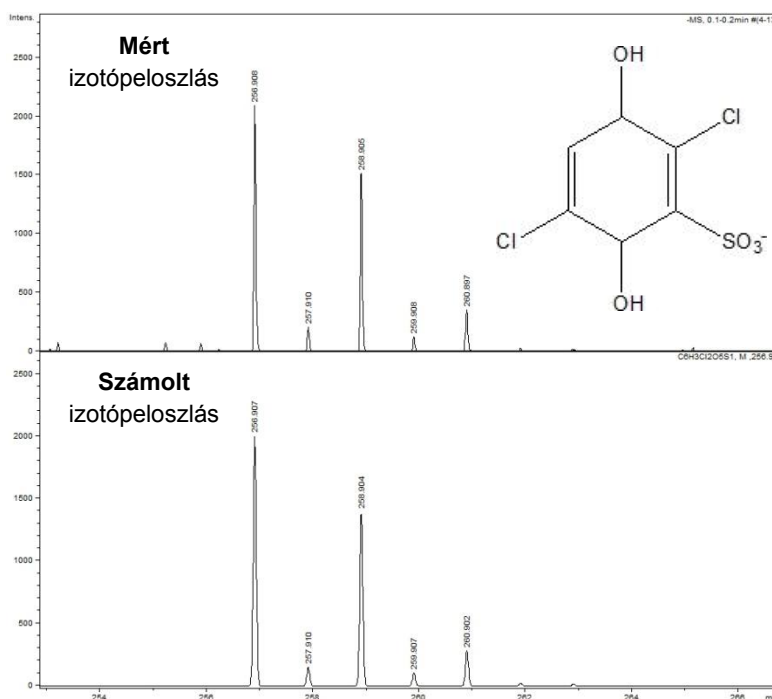
Második lépésként ESI-MS technikát használtunk negatív módban, így a kiindulási anyagok mellett az adduktok összetételét is tudtuk mérni. A *para*-benzokinon (Q) és nátrium-szulfít reakciójából az irodalomban feltételezett hidrokinon-monoszulfonát képződött (22. ábra).



22. ábra: Az Q nátrium-szulfittal lejátszódó reakciójában képződött addukt tömegspektruma.

Minden esetben az ábrák felső részén a mért, alul pedig a számolt izotóp eloszlások láthatók. A mért értékek sorban: m/z (m1) = 188,986, m/z (m2) = 189,988, m/z (m3) = 190,986. A számolt értékek sorban: m/z (sz1) = 188,986, m/z (sz2) = 189,989, m/z (sz3) = 190,984. A jelölések jelentése m: mért izotópeloszlás, sz: számolt izotópeloszlás, a számok pedig a sorrendiséget jelölik. Mivel a számolt és a mért értékek jó egyezést mutattak, így az irodalomban feltételezett szerkezetet igazoltuk.

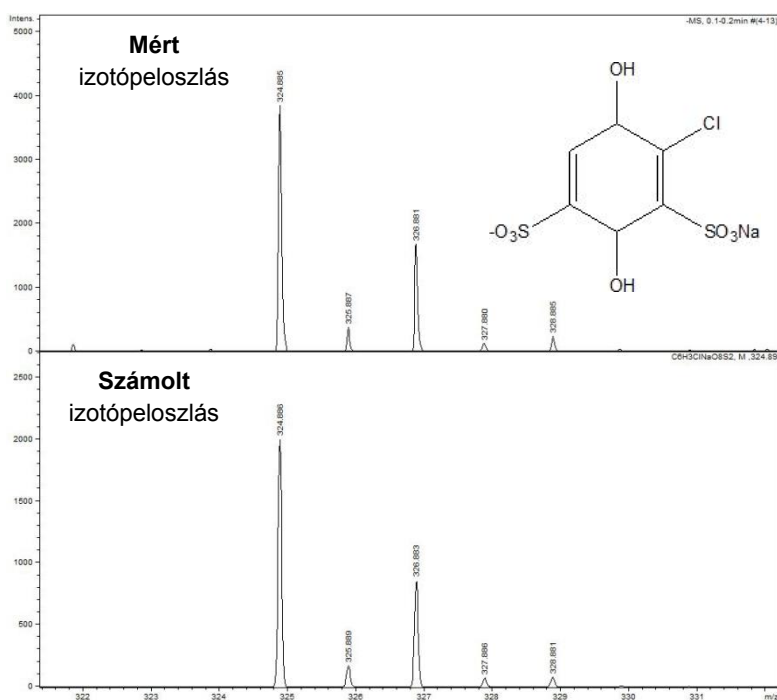
További méréseket végeztünk 2,5-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,5-Cl₂) és nátrium-szulfid reakciójában képződött adduktok esetében.



23. ábra: A Q-2,5-Cl₂ nátrium-szulfittal lejátszódó reakciójában képződött addukt tömegspektruma.

Ekkor azt találtuk, hogy monoszulfo-szubsztituált hidrokinon képződése valósul meg (23. ábra). A mért és a számolt izotópeloszlások a következők: m/z (m1) = 256,908, m/z (m2) = 257,910, m/z (m3) = 258,905, m/z (m4) = 259,908, m/z (m5) = 260,897, m/z (sz1) = 256,908, m/z (sz2) = 257,911, m/z (sz3) = 258,905, m/z (sz4) = 259,908, m/z (sz5) = 260,903.

További termék összetételét tudtuk leírni, itt diszulfoszubsztituált hidrokinon képződése valósult meg a gyűrűn lévő egyik klór disszociációja révén (24. ábra). Ez magyarázza azt is, hogy kloridion-szelektív elektródos mérések során miért is mérhettük a kloridion koncentrációjának növekedését.



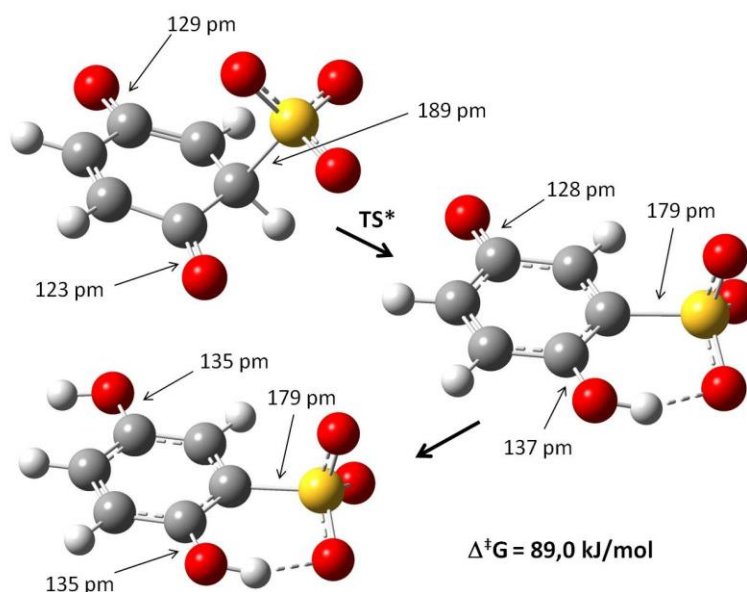
24. ábra: Az Q-2,5-Cl₂ nátrium-szulfittal lejátszódó reakciójában képződött addukt tömegspektruma.

A mért és a számolt izotópeloszlások a következők: m/z (m1) = 324,885, m/z (m2) = 325,887, m/z (m3) = 326,881, m/z (m4) = 327,880, m/z (m5) = 328,885, m/z (sz1) = 324,886, m/z (sz2) = 325,889, m/z (sz3) = 326,883, m/z (sz4) = 327,886, m/z (sz5) = 328,881. Ebben az esetben is jó egyezést kaptunk a mért és a számolt izotópeloszlások között.

MS-mérések jó egyezést mutattak a kloridion-szelektív elektródos mérésekkel és a stopped-flow mérésekkel is, ahol 1:1 és 2:1 adduktok képződését mérhettük.

4.5. DFT számítás

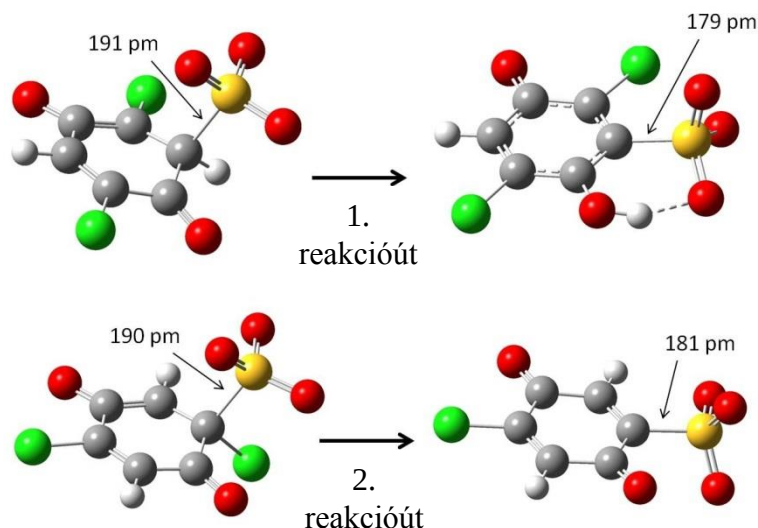
Dr. Purgel Mihály elméleti számításokat végzett szubsztituátlan 1,4-benzokinon (Q) és 2,5-diklór-1,4-benzokinon (Q-2,5-Cl₂) szulfittal való reakcióira. A számításokkal, mint független módszerrel szeretnénk volna igazolni a kloridion-szelektív elektródos, gyorskinetikai valamint MS mérések során kapott általunk feltételezett szerkezeteket.



25. ábra: A Q nátrium-szulfittal lejátszódó reakciója.

A 25. ábrán 1,4-benzokinon nátrium-szulfittal lejátszódó reakciója látható. Első lépésként a szulfit addicionálódik a gyűrűre, sp^3 -mas karakterű szén alakul ki. Az addíció a molekula síkját megdönti, a kén-szén kötéstávolsága 189 pm. Második lépésként oldószeren keresztüli protonvándorlás valósul meg, intramolekuláris H-híd alakul ki a szulfocsoport és kinonos -OH között, itt a kén-szén kötéstávolsága 179 pm. Harmadik lépésként spontán történik meg a másik oxocsoport protonálódása vízklasszeterek segítségével, itt a kén-szén kötéstávolság nem változik. A reakció során hidrokinon-monoszulfonát képződik, ami az irodalomban már felírt szerkezetet és ESI-MS méréseinket igazolja.

Dr. Purgel Mihály részletes számításokat végzett az általunk vizsgált reakció esetén is. Itt az előzőekben leírt hidrokinon képződésével megegyező mechanizmus szerint megy végbe a reakció (26. ábra 1. reakcióút), tehát egy monoszulfo-szubsztituált hidrokinon képződik, a kén-szén kötés 12 pm-rel változik a reakció során.



26. ábra: Két reakcióút a Q-2,5-Cl₂ nátrium-szulfittal való reakciójában.

Bár az átmeneti állapotokat még nem azonosítottuk, a reakcióutak feltérképezése során jóval kisebb becsült aktiválási energiát kapunk a 2. reakcióút esetén. Azaz a 26. ábra 2. reakcióútja során képződő addukt kisebb energiagáton jut a végállapotba. Itt klór disszociációja valósul meg, viszont hidrokinon csupán fény, víz vagy az MS-ben lévő környezeti hatások miatt alakulhat ki. Mindkét reakcióút az általunk feltételezett szerkezeteket igazolta.

5. Összefoglalás

Munkám során 2,5-diklór-1,4-benzokinon és szulfition reakciójának kinetikai vizsgálatát 520 nm-en végeztem, mivel itt jelentős abszorbanciaváltozás tapasztalható. Kis szulfitkoncentrációnál a kétsugaras fotométer nem, de a diódasoros fotométer fotoreakciót indukált, melynek termékei a hidrokinon és a színes hidroxi-kinon. A fototermékek jelenlétében a szulfit hatására ugyanaz a kinon-biszulfid reakció játszódik le, azaz a hidroxi-kinon ilyen körülmények között nem, vagy csak lassan reagál a szulfitionnal. Nagyobb redukálószer-koncentrációt alkalmazva a feltételezett addíciós reakció színes köztterméke képződött.

Ez a reakció olyan gyors volt, hogy spektrofotometriásan nem tudtam követni, ezért gyorskinetikai méréseket végeztem. Redukálószer koncentrációfüggést vizsgálva az állapítható meg, hogy ha a szulfid koncentrációja nő, akkor a bomlás sebessége is nő. Kinon koncentrációfüggést vizsgálva összetett kinetikát mutató spektrumsorokat kaptunk. Vizsgáltam az oxigén reakciókra gyakorolt hatását. Nagy redukálószer koncentrációt alkalmazva az oxigénnek nincs, míg kis redukálószer koncentrációt alkalmazva az oxigénnek jelentős hatása van a rendszerre. Sztöchiometriát vizsgálva a feltételezett addíciós reakcióban egy mol kinon 1 és/vagy 2 mol szulfittal reagál.

Kloridion-szelektív elektródos mérések azt igazolták, hogy a kinongyűrűről egy ekvivalens klór disszociál, mivel az oldatban lévő kloridionok koncentrációja megnőtt, azaz redukatív dehalogénezés történt.

ESI-MS-mérések segítségével igazoltuk az irodalomban feltételezett hidrokinon-monoszulfonát képződését. A 2,5-diklór-1,4-benzokinon és szulfition reakcióját vizsgálva két összetételnek megfelelő szerkezetet írtunk le, amiket a számolt izotópeloszlások igazoltak.

DFT-számítások alapján 1,4-benzokinon és szulfid reakciójából hidrokinon-monoszulfonát képződött, tehát az irodalomban feltételezett szerkezetet igazoltunk. Az általunk vizsgált rendszerben képződő egyik addukt a hidrokinon-monoszulfonát képződésével megegyező mechanizmus szerint keletkezik. További elméleti számítások alátámasztották, hogy van egy olyan addukt, amelynek képződése során a klór helyére lép be a szulfocsoport.

Összefoglalásként elmondható, hogy a 2-es és 5-ös helyzetben halogénezett para-benzokinon redukatív dehalogénezését elvégeztem, tehát egy halobenzokinont, mint vízben lévő szennyezőt az irodalomban leírtaktól eltérő módon alakítottam át.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani **Dr. Ósz Katalinnak** témavezetőmnek segítőkészségeért, kedvességéért, hogy mindig nagy örömmel fordult hozzám, bármilyen kérdésem is volt, szakmai tanácsaival segítette munkámat. Baráti segítségnyújtásával a nehéz napokon is erőt és támaszt adott nem csak a kutatás terén.

Köszönettel tartozom **Józsa Évának**, hogy munkámat segítette hasznos szakmai tanácsaival, baráti segítségnyújtásával. Köszönöm, hogy megláthattam, milyen is a pontos és a precíz munka, hogy a részletekben találjuk meg azt, amit igazból keresünk.

Köszönöm **Dr. Nagy Lajosnak** és az Alkalmazott Kémiai Tanszéknek az MS-mérésekben való segítségét.

Köszönet **Dr. Purgel Mihálynak** a DFT számításokért.

Szeretnék köszönetet mondani **Kecskeméti Ádámnak**, aki mindig hitt bennem. Ez adott erőt és segített, hogy én is megtanuljak hinni magamban. Hálával tartozom, hogy vég nélkül igaz szívvel szeret.

Szeretném megköszönni drága családtagjaimnak, **Édesanyámnak, Édesapámnak, Alminak, Kamillának**, Bozó Mamának, Bozó Papának, Kiss Mamának és Lacinak. Mindannyian szeretetükkel bíztattak, és segítettek életem, tanulmányaim során. Köszönet a végeláthatatlan szeretetért, amit tetteikkel nem lehet kiérdemelni.

Szeretném megköszönni, hogy a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken a stopped-flow mérőműszert használhattam. Köszönet Vasas Anitának, aki a stopped-flow mérés fortélyait megmutatta. Köszönet még a D524-es labor dolgozóinak, hogy barátságosak voltak és befogattak. Köszönet Ditrói Tamásnak, Dr. Kalmár Józsefnek, Gombár Melindának és Szabó Máriának segítségükért.

Köszönet Dr. Lente Gábornak és Dr. Fábián Istvánnak, hogy szakmai tanácsaikkal segítették munkámat.

Köszönet a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 projekt anyagi támogatásáért.



Európai Unió



7. Rövidítésjegyzék

Q: 1,4-benzokinon (*para*-benzokinon)

Q-2,5-Cl₂: 2,5-diklór-1,4-benzokinon

Q-2,6-Cl₂: 2,6-diklór-1,4-benzokinon

QMe: 2-metil-1,4-benzokinon

OH-Q: hidroxi-kinon

QH₂: hidrokinon

Q*: gerjesztett állapotú 1,4-benzokinon

QH': szemikinon gyök

Q-OH': hidroxi-kinon gyök

Q^{•-}: szemikinon gyökanion

8. Irodalomjegyzék

- ¹ *Britannica Hungarica Világenciklopédia X. kötet*, Magyar Világkiadó, Budapest, **1998** (506. oldal).
- ² Ádám Veronika, *Orvosi biokémia*, Medicina Könyvkiadó Rt., Budapest, **2006**, (66, 74-76, 87, 311-312, 607, 611-612 oldal).
- ³ MTL60028 - Növénytan, növényélettan II., Fotoszintézis, előadásanyag, Növényteni Tanszék, Debreceni Egyetem.
- ⁴ W. Wang, Y. Qian, J. M. Boyd, M. Wu, S. E. Hrudey, X. F. Li, *Environmental Science and Technology*, **2013** (47) 3275–3282.
- ⁵ Y Qian, W. Wang, J. M. Boyd, M. Wu, S. E. Hrudey, X. F. Li, *Environmental Science and Technology*, **2013** (47) 4426–4433.
- ⁶ S. Maddila, V. D. B. C. Dasireddy, S. B. Jonnalagadda, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013** (138-139) 149-160.
- ⁷ H. I. Joschek, S. I. Miller, S. I., *Journal of the American Chemical Society*, **1966** (88) 3273-3281.
- ⁸ P. A. Leighton, G. S. Forbes, *Journal of the American Chemical Society*, **1929** (51) 3549–3559.
- ⁹ J. M Bruce, *Quarterly Reviews, Chemical Society*, **1967** (21) 405-428.
- ¹⁰ A. Rossi, G. Guyot, P. Boule, *Comptes Rendus*, **1986** (303) 1179-1182.
- ¹¹ A. I. Ononye, J. R. Bolton, *The Journal of Physical Chemistry*, **1986** (90) 6270-6274.
- ¹² G. Lente, J. H. Espenson, *Journal of Photochemistry and PhotobiologyA, Chemistry*, **2004** (163) 249-258.
- ¹³ G. Lente, J. H. Espenson, *New Journal of Chemistry*, **2004** (28) 847-852.
- ¹⁴ Józsa Éva, *1,4-benzokinonok-származékok fotokémiai és redoxi sajátosságai*, Egyetemi doktori (PhD) értekezés, Fizikai Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem, **2014**.
- ¹⁵ Kiss Virág, *Kinonok bomlástermékeinek vizsgálata*, Szakdolgozat, Fizikai Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem, **2013**.
- ¹⁶ É. Józsa, M. Purgel, M. Bihari, P. P. Fehér, G. Sustyák, B. Várnagy, V. Kiss, E. Ladó, K. Ősz, *New Journal of Chemistry*, **2014** (38) 588-597.
- ¹⁷ T. S. Rao, S. B. Salunke, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1984** (26) 273-277.
- ¹⁸ V. L. Ivano, S. Yu. Lyashkevich, *High Energy Chemistry*, **2010** (45) 210-213.
- ¹⁹ M. P. Youngblood, *The Journal of Organic Chemistry*, **1986** (51) 1981-1985.

- ²⁰ J. E. LuValle, *Journal of the American Chemical Society*, **1952** (74) 2970–2977.
- ²¹ C. A. Bishop, R. F. Portera, N D L. K. J. Tong, *Journal of the American Chemical Society*, **1963** (85) 3991– 3998.
- ²² Pokol György, Sztatisz Janisz, *Analitikai Kémia I.*, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki Kar, Műegyetemi Kiadó, **2006** (13. fejezet).
- ²³ Burger Kálmán, *Az analitikai kémia alapjai. Kémiai és műszeres elemzés*, (Változatlan hatodik kiadás, Alliter Kiadói és Oktatásfejlesztő Alapítvány, Budapest, **2002** (369-374, 396-408 oldal).
- ²⁴ Fábián István, *Spekrofotometria*, egyetemi jegyzet, Szervetlen és Analitika Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem, **2009**.
- ²⁵ http://web.unideb.hu/uh9v32/muszer2/uvprobe_hu.pdf (2014.11.16).
- ²⁶ http://web.unideb.hu/uh9v32/muszer2/specord_technical.pdf (2014.11.16.).
- ²⁷ http://actin.aok.pte.hu/instruments/stoppedflow/index_hu.htm (2014.11.16.).
- ²⁸ <http://thelab.photophysics.com/stopped-flow/stopped-flow-spectroscopy-a-beginners-guide> (2014.11.16.) .
- ²⁹ <http://www.photophysics.com/tutorials/stopped-flow-spectrometry/1-understanding-stopped-flow> (2014.11.16.) .
- ³⁰ M. J. Pilling, *Reakciókinetika*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (Fordították: Keszei Ernő, Turányi Tamás), **1997** (62. oldal).
- ³¹ http://www.artisanng.com/info/PDF__41505F535831374D565F48617264776172655F4D616E75616C.pdf (2014.11.20.).
- ³² <http://www.thermoscientific.com/en/product/orion-chloride-electrodes.html> (2014.11.20.).
- ³³ TKBL0503 – GCMS gyakorlat, oktatási segédanyag, Szervetlen és Analitikai Tanszék, Debreceni Egyetem.
- ³⁴ http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Mass_Spec/GCMS-QP2010_Plus_F.pdf (2014.11.20.) .
- ³⁵ TKME0503 – Spektroszkópiai módszerek, előadásanyag, Szerves Kémia Tanszék, Debreceni Egyetem.
- ³⁶ P. Kebarle, L. Tang, *Analytical Chemistry*, **1993** (65) 972–986.
- ³⁷ <http://www.labcompare.com/124-Electrospray-Ionization-Mass-Spectrometer-ESI-MS/3069-micrOTOF-Q-II-Electrospray-Ionization-Mass-Spectrometer/> (2014.11.20.).

³⁸ Schubert Gábor, *A szén-dioxid kémiai átalakításának elméleti tanulmányozása*, Egyetemi doktori (PhD) értekezés, Vegyészmérnöki Kar, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, **2004**.

³⁹ Fehér Péter Pál, *A szulfonált alizarin és palládium-komplexének elméleti vizsgálata: funkcionál tesztek és spektrum szimulációk*, Diplomamunka, Fizikai Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem, **2014**.

⁴⁰ Frisch, M. J., Trucks, G. W., and H. B. Schlegel, G. E. S., M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. **2009** Gaussian 09, Revision C.01 ed., Gaussian, Inc, Wallingford CT.

⁴¹ C. Brandt, I. Fábián, R. van Eldik, *Inorganic Chemistry*, **1994** (33) 687-701.

⁴² I. Kerezsi, G. Lente, I. Fábián, *Journal of the American Chemical Society*, **2005** (127) 4785-4793.