



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

OTDK dolgozat

Molekuláris fotokapcsoló működési mechanizmusa

Készítette:

Kiss Etelka

Témavezető

Dr. Kubinyi Miklós

egyetemi tanár

Konzulens

Dr. Hessz Dóra

tudományos munkatárs

2023

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés és célkitűzések	1
2.	Irodalmi áttekintés	3
2.1.	Gerjesztett állapotú folyamatok	3
2.1.1.	Fluoreszcencia	5
2.1.2.	Gerjesztett állapotú folyamatok kvantumhatásfoka.....	7
2.1.3.	Fotokémiai reakciók	8
2.2.	A fotokromizmus jelensége.....	10
2.2.1.	Speciális fotokrómok: fotokapcsolók	10
2.2.2.	Fotokapcsolók lehetséges alkalmazási területei	12
2.3.	Kumarinvázis vegyületek.....	13
2.3.1.	Kumarinok általános jellemzői	13
2.3.2.	Fotokapcsoló kumarinok.....	16
2.3.3.	Korábbi eredmények összefoglalása, előzmények	17
3.	Felhasznált anyagok és módszerek	18
3.1.	Felhasznált anyagok.....	18
3.2.	Mérési módszerek	19
3.3.	Számítási módszerek.....	26
5.	Mérési eredmények és értékelésük	31
5.1.	Fotokémiai reakció kvantumhatásfokának meghatározása UV-látható spektroszkópiás módszerrel.....	31
5.2.	Fotokémiai reakció kvantumhatásfokának meghatározása fluorimetriával.....	37
5.3.	A fluoreszcencia kvantumhatásfok meghatározása	42
5.4.	Szerkezetek igazolása NMR-spektroszkópiával	46
5.5.	Kvantumkémiai számolások	51
6.	Összefoglaló	55
7.	Függelék	57
8.	Irodalmi hivatkozások	67

1. Bevezetés és célkitűzések

A fluoreszcens vegyületek vizsgálata és a fluoreszcencián alapuló módszerek fejlesztése napjainkban dinamikusan fejlődő tudományterület, fluoreszcens jelzéssel mikroszkópikus folyamatok tehetők láthatóvá és követhetővé. A fluoreszcens kismolekulák fejlesztése sok reménnyel kecsegtet, mivel például fehérjékhez kötve különböző biológiai folyamatok, reakciók követhetőek, rákos sejtekben jelzőmolekulákként játszhatnak szerepet.

A molekulák gerjesztési energiájukat nemcsak fluoreszcens emisszióval, hanem fotokémiai úton, például fotoizomerizációval is leadhatják. Néhány különleges vegyületben ez az átalakulás megfelelő hullámhosszú fénnel bevilágítva visszafordítható. Ezeket a vegyületeket molekuláris fotokapcsolóknak nevezik.

A legismertebb és „legsikeresebb” fotokapcsoló a retinál, amelynek fényindukált izomerizációja a látást teszi lehetővé. Egyes mikroorganizmusok a retinál segítségével a napenergiát anyagcsere energiává is képesek fordítani. A kutatók a természetben található fotokapcsolók analógiájára számos fotokapcsoló vegyületet állítottak elő, gyakorlati alkalmazásukat pedig jelenleg is számos területen kutatják.

A kisméretű fotokapcsolók izomerizációja, beépítve egyes szerkezeti anyagokba, például műanyagok polimerláncába, makroszkópikus tulajdonságváltozásokat idéznek elő. Ezzel a technikával öngyógyító alkatrészeket lehet létrehozni, megváltoztatható egy anyag vezetőképessége, rugalmassága, elektromos tulajdonságai (például egy felület szupravezetővé tehető). Az azobenzol fotokapcsolók egyik alkalmazásban a fotokapcsoló molekulát tartalmazó protein fény hatására bionanocsővé áll össze, majd szétesik UV-fény hatására. ¹

A fotokapcsolóknak számos biológiai és orvostudományi alkalmazásuk is van, beépíthetők nukleinsavakba, peptidláncokba, továbbá receptorokba és csatornába, szabályozható velük az enzimatis aktivitás. Megfelelő hullámhosszú fénnel besugározva megvalósítható egy nukleinsav hibridizációja, befolyásolható egy fehérje szerepe és szerkezete. Szerepük lehet gyógyszer-molekulák célba juttatásában. ²

Az elmúlt néhány évtizedben a molekuláris fotokapcsolók területe óriási növekedésnek indult, de mindeddig az egyetlen üzleti siker, amely fotokapcsoló vegyülethez köthető, a fotokróm lencsés szemüveg és napszemüveg. ¹

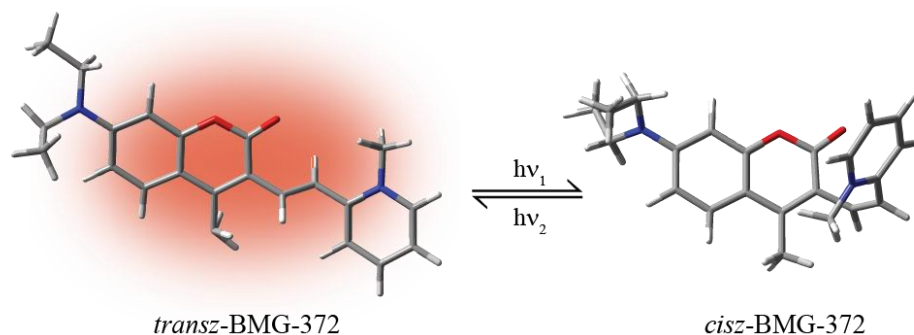
A legtöbb jelenlegi gyakorlati alkalmazás egy pár egyszerű fotokapcsoló vegyülethez köthető, amelyek ideális fotofizikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Egy megfelelően működő

fotokapcsoló nagy fotohatékonyságú (a besugárzó fény hatására nagyon hamar átalakul), fotostabil, és átalakítása egyszerűen megvalósítható látható fény segítségével.

Az általam vizsgált molekula a BMG-372, egy fotoizomerizáló fluoreszcens kumarinszármazék, amely kedvező fotofizikai és fotokémiai tulajdonságokkal rendelkezik, és elképzelhető jövőbeli felhasználása molekuláris fotokapcsolóként. A vegyület számos más kumarinszármazékhoz hasonlóan jól oldódik vízben, tehát biológiai alkalmazása is megvalósítható.

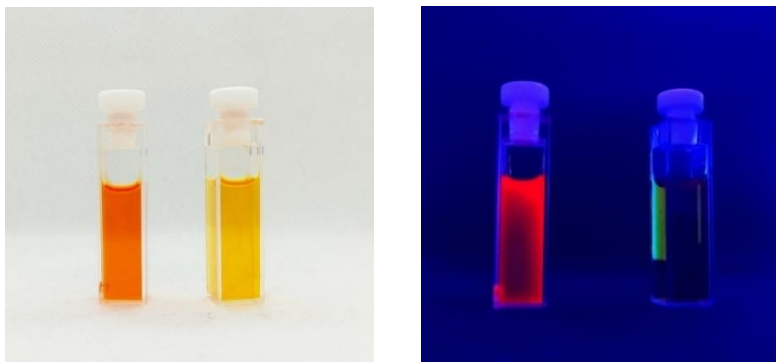
A BMG-372 zöld fény hatására a stabilabb narancssárga transz formából citromsárga cisz formává alakul át, majd UV-sugárzás hatására visszaalakul transz formává (1. ábra). A fő cél a fotokapcsoló működésének megismerése, az átalakulások mechanizmusának feltárása volt.

Elsőként a két forma fotofizikai tulajdonságainak vizsgálatát tűztük ki célul, majd ezek ismeretében jellemezni akartuk a fotokémiai reakciókat. Mivel a két forma színe eltérő, a fotoizomerizációs reakció mindkét irányba követhető UV-Vis abszorpciós spektroszkópia segítségével. A reakciók mechanizmusát ezekből a kísérletekből igyekeztünk feltárni a fotokémiai kvantumhatásfokok meghatározásán keresztül.



1. ábra: A vizsgált fotoizomerizációs reakció

A fluoreszcencia kísérletek azt mutatták, hogy a transz forma erősen emittál, ezzel szemben a cisz forma emissziója nem mérhető (2. ábra).



2. ábra: A transz (bal) és cisz (jobb) BMG-372 oldata acetonitrilben látható és UV-fény alatt

Ezzel egy szokásostól eltérő módszer került a kezünkbe, amelyben spektrofлуоримéterrel határozható meg a fotokémiai reakciók kvantumhatásfoka. A módszer előnyös tulajdonsága, hogy a fényforrás mintára bocsátott hullámhossza a vizsgált anyagra szabható és finomhangolható, így pontosabb méréseket tesz lehetővé.

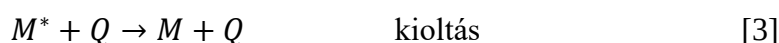
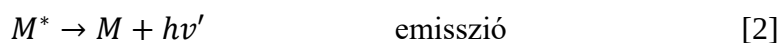
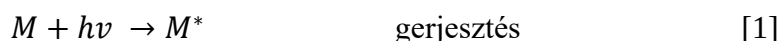
A két forma szerkezetét NMR spektroszkópiai módszerrel szerettük volna igazolni, a fotofizikai és fotokémiai jellemzőket pedig összevetni a kutatócsoport által végzett kvantumkémiai számítás eredményeivel.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Gerjesztett állapotú folyamatok

Az UV-látható tartományba (200 – 780 nm) eső fény abszorpciója a vegyület elektronszerkezetét változtatja meg, a kötőpályákon tartózkodó elektronok magasabb energiájú, lazító molekulapályára kerülnek.

Azok a gerjesztett állapotú molekulák, amelyek nem vesznek részt unimolekuláris reakcióban vagy fotokémiai reakcióban egy reagens molekulával, gerjesztési energiájukat sugárzás formájában adják le. Az emisszió intenzitással és lecsengési idővel jellemezhető. Reaktív molekula jelenlétében egy új lecsengési csatorna nyílik meg (kioltás), ez az emisszióval kompetitív folyamat lesz.



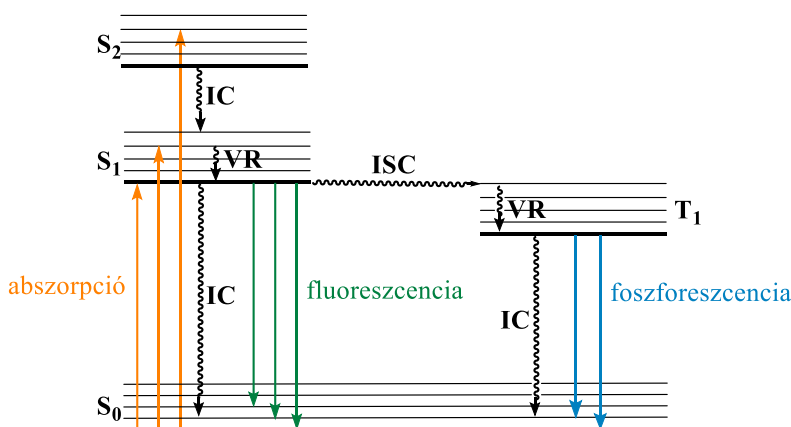
A molekulák relaxációs folyamata alapállapotba tehát felosztható sugárzó átmenetekre (elektromágneses sugárzás kibocsátása során a molekula visszalép elektronikus alapállapotba), nemsugárzó átmenetekre (vibrációs relaxáció, belső konverzió, spinváltó átmenet), és kioltási folyamatokra. A sugárzó átmenetek a Franck-Condon elvnek megfelelően mennek végbe, vagyis az elektronok gyors gerjesztését az atommagok nem tudják követni, így a gerjesztett vegyület (vibrációs és rotációs) többlet energiához jut. A sugárzó átmenetek vertikális, függőleges nyíllal jelölt folyamatok, és spin multiplicitás változása nélkül játszódnak le.

A nemsugárzó átmenetek izoenergetikus, vízszintes nyíllal jelölt folyamatok. Vibrációs relaxáció (VR) során egy molekula egy adott elektronikus állapot magasabb vibrációs szintjéről a legalacsonyabb vibrációs szintre lép vissza. A belső konverzió (IC) során egy magasabb

elektronikus állapotból (S_1) alacsonyabb elektronikus szint azonos energiájú (S_0), magas vibrációs szintjére lép. Oldatokban a molekulák vibrációs energiájukat az oldószermolekulákkal való ütközéssel leadhatják, alacsony nyomású gázokban a magas vibrációs energiájú molekulák fragmentálódnak. Spinváltó átmenet (ISC) során megváltozik egy molekula spin multiplicitása, például szingulett S_1 állapotból tripllett T_1 állapotba lép. A T_1 állapot az S_1 -nél kisebb energiájú, ezért az $S_1 \rightarrow T_1$ átmenet a T_1 állapot magasabb vibrációs állapotába fog bekövetkezni.³

Az UV-látható fényforrás általi gerjesztés által bekövetkező fotofizikai folyamatokat az elektronhájban az alábbi Jablonski-diagram szemlélteti (3. ábra). A vegyületről feltételezzük, hogy az oldatban alap rezgési és elektronikus állapotban van (S_0). Ha megfelelő energiájú elektromágneses sugárzást (fotont) nyel el, a molekula gerjesztett elektronállapot (S_1 , S_2) valamelyik vibrációs állapotába kerül (abszorpció). Az elektronátmenet időskálája 10^{-15} másodperc nagyságrendű.

A gerjesztett vibrációs szintről az elektron vibrációs relaxációval (VR) az S_1 legkisebb energiájú vibrációs szintjére lép, ahonnan sugárzó átmenettel nanoszekundumok alatt (fluoreszcencia), vagy nemsugárzó átmenettel, belső konverzióval (IC) is visszaléphet az S_0 alapállapotba. Az S_1 szingulett gerjesztett állapotból az elektron spinváltó átmenettel (ISC) a tripllett állapot (T_1) egy magasabb rezgési állapotába kerülhet. Vibrációs relaxációval a molekula a T_1 állapot vibrációs alapállapotába jut, majd szintén foton kibocsátásával, foszforeszcenciával (vagy belső konverzióval) tér vissza alapállapotba. Mivel a $T \rightarrow S$ átmenet spin átfordulással járó tiltott átmenet, ez egy lassú, mikroszekundumos nagyságrendű folyamat.



3. ábra: Jablonski-diagram

2.1.1. Fluoreszcencia

2.1.1.1. Az emissziós spektrum jellemzői

A fluorofór molekulák delokalizált π -elektronokat tartalmazó aromás vagy többszörösen konjugált kettős kötéseket tartalmazó vegyületek. A fluoreszcencia kialakulásának egyik fő feltétele a molekula merev szerkezete, amely megakadályozza, hogy a molekula által felvett energiát sugárzásmentesen adja le.

Ha az $S_1 \rightarrow S_0$ átmenetet foton kibocsátása kíséri, a kibocsátott energia kisebb, mint az elnyelt energia, vagyis a molekula a besugárzott fény hullámhosszánál magasabb hullámhosszon fog sugározni. Az abszorpció és emisszió maximum hullámszáma közti különbséget Stokes-eltolódásnak nevezik:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \frac{1}{\lambda_a} - \frac{1}{\lambda_f} \quad [4]$$

ahol $\Delta\tilde{\nu}$ – Stokes eltolódás [cm^{-1}]; $\tilde{\nu}_f$ – az emisszió maximumhoz tartozó hullámszám [cm^{-1}]; $\tilde{\nu}_a$ – az abszorpció maximumhoz tartozó hullámszám [cm^{-1}]; λ_a – az emisszió maximum hullámhossza [nm]; λ_f – az abszorpció maximum hullámhossza [nm]; ⁴

A Stokes-eltolódás két fő tényező, a vibrációs relaxáció és oldószerhatás következménye. Általában az S_1 gerjesztési szint legalsó vibrációs szintjére történő vibrációs relaxáció gyors (10^{-12} s). Az emisszió során az elektron nemcsak az S_0 vibrációs alapállapotában, hanem egy magasabb vibrációs szintjére is juthat, ez további energiavesztést jelent a gerjesztési energiához képest.

A kis oldószermolekulák forgása folyadékokban gyorsabb a fluoreszcens átmenetknél. Az oldószermolekuláknak van ideje újraprendeződni a gerjesztett molekula körül, amely a gerjesztési energia csökkenéséhez vezet. Ezt a hatást oldószer relaxációnak (oldószerhatásnak) nevezik, kis viszkozitású folyadékokban 10^{-10} s alatt végbemegy.

A Stokes-eltolódás a molekula energiaszintjeinek szerkezetéhez köthető. A tisztán vibrációs eltolódások általában kis mértékűek. A nagy Stokes-eltolódás ($8000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$) gerjesztett állapotú reakcióra, leginkább gerjesztett állapotú protontranszferre, töltéstranszferre (ICT), például csavart intramolekuláris töltéstranszferre (TICT), illetve komplexképződésre, energiatranszferre utalhat. ⁴

A TICT egy olyan elektrontranszfer folyamat, amely fotogerjesztés hatására megy végbe olyan molekulákban, amelyekben többnyire egy donor és egy akceptor molekuláris rész kapcsolódik egyszeres kötéssel. Az intramolekuláris elcsavarodást követően a molekula visszajut az

elektrongerjesztési alapállapotba a vörös tartomány felé tolódott fluoreszcens emisszióval vagy nemsugárzó átmenettel.

Az emissziós sajátosságokat tehát a kémiai környezet is befolyásolja, a fluoreszcens emisszió alkalmazhatóvá válik oldószer polaritás vagy viszkozitás vizsgálatára.⁵

2.1.1.2. Fluoreszcencia élettartam

Egy M^* gerjesztett molekula sugárzó relaxációja izolált körülmények között az alábbi módon írható le:³

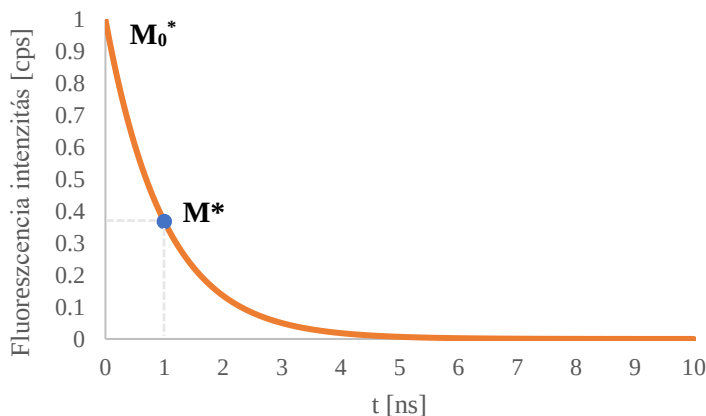


A fluoreszcencia lecsengése elsőrendű bomlási folyamat (4. ábra), sebességi egyenlete az alábbi formát veszi fel:

$$-\frac{d}{dt}[M^*] = k_f^0 \cdot [M^*] \quad [6]$$

ahol M^* – a gerjesztett molekula koncentrációja [mol/l]; k_f – a lecsengés sebességi állandója [s^{-1}]; M – az alapállapotú molekula [mol/l]; Integrált formában:

$$[M^*] = [M^*]_0 \cdot e^{-k_f^0 \cdot t} \quad [7]$$



4. ábra: Gerjesztett állapotú molekulák koncentrációja $[M^*]$ az idő függvényében

A k_f^0 a fluoreszcens átmenetekre vonatkozó sebességi együttható, a fluoreszcencia lecsengési együtthatója (k_f) azonban magába foglalja az összes utat, ahogy a gerjesztett molekula visszajuthat alapállapotba, k_{IC} a belső konverzióra vonatkozik, és k_{ISC} pedig a spinváltó átmenetre:

$$k_f = k_f^0 + k_{IC} + k_{ISC} \quad [8]$$

A fluoreszcencia élettartam vagy lecsengési idő (τ_f) az az idő, amely alatt a gerjesztett állapotban levő molekulák száma e -ed részére csökken. A molekulák gerjesztett állapotban töltött átlagos idejét fejezi ki, általában ps, ns nagyságrendű.

$$\tau_f = \frac{1}{k_f^0 + k_{IC} + k_{ISC}} \quad [9]$$

A nemsugárzó átmenetek hiányában számolt fluoreszcencia élettartam a természetes élettartam:

$$\tau_f^0 = \frac{1}{k_f^0} \quad [10]$$

2.1.2. Gerjesztett állapotú folyamatok kvantumhatásfoka

A fluoreszcencia kvantumhatásfoka (Φ_f) az emittált és elnyelt fotonok arányát, vagyis azt fejezi ki, hogy milyen hatásfokkal fordítódik az elnyelt energia fénykibocsátásra: ³

$$\Phi_f = \frac{N_{emittált}}{N_{abszorbeált}} \quad [11]$$

Az emittált és elnyelt fotonok száma arányos az emissziós és abszorpciós intenzitásokkal, vagyis:

$$\Phi_f = \frac{I_f}{I_{abszorbeált}} \quad [12]$$

A belső konverzióhoz és spinváltó átmenethez tartozó sebességi együtthatók (k_{IC} és k_{ISC}) csökkentik a gerjesztett állapot betöltöttségi sűrűségét. Az emisszióval energiát leadó fluorofórok aránya az alábbi képlettel adható meg:

$$\Phi_f = \frac{k_f^0}{k_f^0 + k_{IC} + k_{ISC}} = \frac{\tau_f}{\tau_f^0} = k_f^0 \cdot \tau_f \quad [13]$$

Egy fotokémiai reakció hatékonyságát szintén kvantumhatásfok fejezi ki (Φ_{ch}): egy mol elfogyasztott reagens vagy keletkezett termék egy mol monokromatikus foton (einstein) által.

$$\Phi_{ch} = \frac{N_{reagens}}{N_{foton}} \quad [14]$$

Abban az esetben, ha a fotogerjesztés egy gyökös láncreakciót indít el, egyetlen foton elnyelése során több molekula termék is létrejöhet, így a kvantumhatásfok 1-nél nagyobb értéket is felvehet.

Egy gerjesztett állapotú molekulára a fotokémiai kvantumhatásfok, a sugárzásmentes relaxációs csatornák (Φ_v) és a fluoreszcencia kvantumhatásfoka közti viszony a következőképpen adható meg:

$$\Phi_{ch} + \Phi_f + \Phi_v = 1 \quad [15]$$

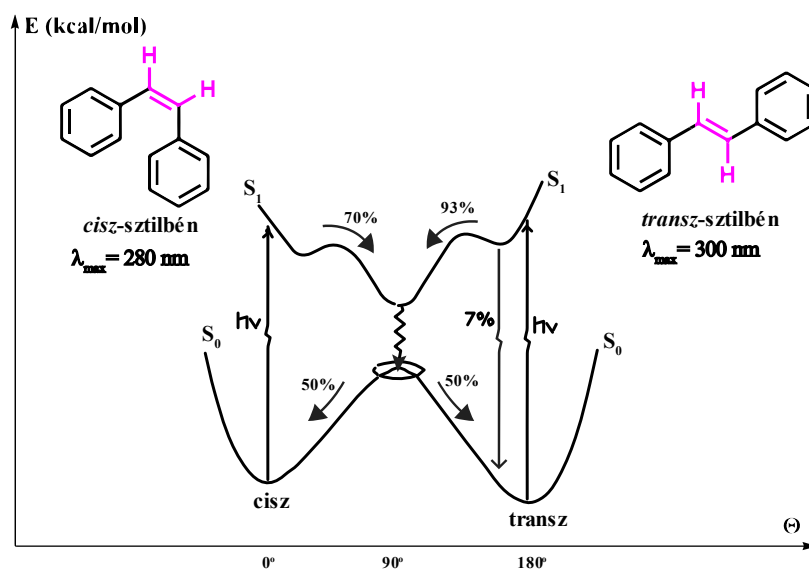
2.1.3. Fotokémiai reakciók

Az UV és látható sugárzás hatására végbemenő reakciókat fotokémiai reakciónak nevezik. A fényabszorpció megváltoztatja a fluorofór elektroneloszlását, kémiai és fizikai tulajdonságait, a gerjesztett állapotú reakciók pedig az abszorpciót követő molekuláris folyamatok, amelyek során megváltozik a fluorofór szerkezete. ⁶

A fotokémia két alapvető elven alapszik: a fotokémia első törvénye (Grotthus-Draper törvény) szerint egy fotokémiai reakció végbemeneteléhez a vegyületnek fényt kell elnyelni. A fotokémia második törvénye a fotoekvivalencia törvénye (Start-Einstein törvény), ez alapján minden elnyelt foton egyetlen molekula reakcióját idézi elő.

A fény abszorpciójából származó energia egy molekulában elegendő a kovalens kötések elszakításához. A legtöbb fotokémiai reakciót UV fény katalizálja (150 – 70 kcal/mol). A „fotokémia atyja”, Giacomo Ciamician napfényt használt fotokatalízishez az 1900-as évek elején. A végbemenő átalakulástól függően izzólámpa, higanylámpák, LED-ek és lézerek is használhatóak. ⁷

A fotokémiai reakciók egyik típusa a fotoizomerizáció, amikor egy gerjesztett állapotú molekula belső konverzióval vagy relaxációval a kiindulási vegyület izomerjének alapállapotába lép vissza. A sztilbén cisz-transz fotoizomerizációja során a cisz és a transz-sztilbénben is UV-fény hatására $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet megy végbe (5. ábra). A transz-sztilbénnek a kiterjedt π -konjugáció miatt gerjesztési hullámhossza 300 nm.

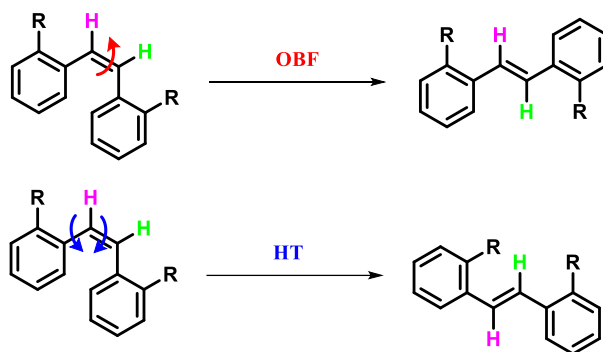


5. ábra: Sztilbén cisz-transz izomerizációja

A cisz-izomerben a nagy térkiterjedésű fenil-csoportok miatt a molekula kifordul a síkból, kevésbé kiterjedt a konjugáció, az abszorpciós maximum 280 nm-re tolódik. Alapállapotban 62 kcal/mol energiagát akadályozza a kettős kötés elfordulását, stabilizálja a sztereoizomereket.

Mindkét izomer S_1 gerjesztett állapotában kissé kifordul a síkból, a kettős kötés megnyúlik, majd egy kisebb energiájú csavart konfigurációjú átmeneti állapotba alakulnak (90° -os kötőszög). Ez a gerjesztett átmeneti állapot visszalép az S_0 átmeneti állapotba, amelyből a cisz és transz izomerek egyforma arányban keletkezhetnek. A mechanizmus One-Bond-Flip (OBF) néven ismert.

A transz- S_1 állapot egy kis része (6%) fluoreszcens emisszióval visszaalakul az alapállapotú transz izomerré (S_0), míg a cisz- S_1 állapotnak csak 0,1%-a fluoreszkál.



6. ábra: Sztilbénzármazék izomerizációja OBF és HT mechanizmussal ⁷

Egy ennél komplexebb, magasabb energiájú mozgás is létrehozhatja a kettős kötés izomerizációját, ezt Hula-Twist (HT) mechanizmusnak nevezik (6. ábra). Sztilbénzármazékok esetén az OBF mechanizmus az egyik aril csoport 180° -os fordulatával megy végbe, míg a HT mechanizmussal az átforduláshoz csak a C-H csoport kétszeres kötés menti elfordulása szükséges. A HT mechanizmus során izomerizáció mellett konformációváltozás is bekövetkezik.

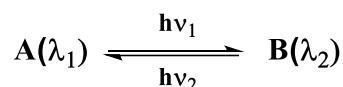
Az egyik legfontosabb fotokémiai reakció a szervezetünkben, a 11-cisz-retinál fotoizomerizációja, amely a látást teszi lehetővé, valószínűleg HT mechanizmussal megy végbe, mivel egyetlen C-H csoport átfordulása kevésbé energiaigényes egy nagy méretű molekularész átfordulásánál. ⁷

A fotokémia olyan reakciók végbemenetelét teszi lehetővé, amelyek termikusan gátoltak, mivel alapállapotban szimmetriatiltottak. Ilyenek a fotokatalizált periciklikus gyűrűnyitó és -záró reakciók, amelyekre a természetben is vannak példák. Például a D-vitamin szintézisében konrotációs elektrociklikus gyűrűnyitás megy végbe fotokémiai úton. ⁸

A fotolízissel végbemenő reakciók további előnye az elektronok szelektív gerjesztése, a létrejövő gerjesztett szingulett vagy triplett állapotok reaktivitása, a legtöbbször alacsony aktiválási energia. Legnagyobb hátrányuk, hogy csak elnyelt fotonok képesek gerjeszteni, az elektromos energia átalakítása kémiai energiává nem mindig hatékony. Az elmúlt pár évben különösen népszerűvé vált a fotokróm vegyületek fotokémiai átalakulásainak vizsgálata.

2.2. A fotokromizmus jelensége

A fotokémiai reakciók – akárcsak a hagyományos kémiai reakciók – csoportosíthatók aszerint, hogy a folyamat egyirányú vagy egyensúlyra vezet (reverzibilis). A fotokromizmus egy vegyület elektromágneses sugárzás által előidézett reverzibilis átalakulása két állapot között (7. ábra), amelyek a spektrum eltérő tartományain nyelnek el.



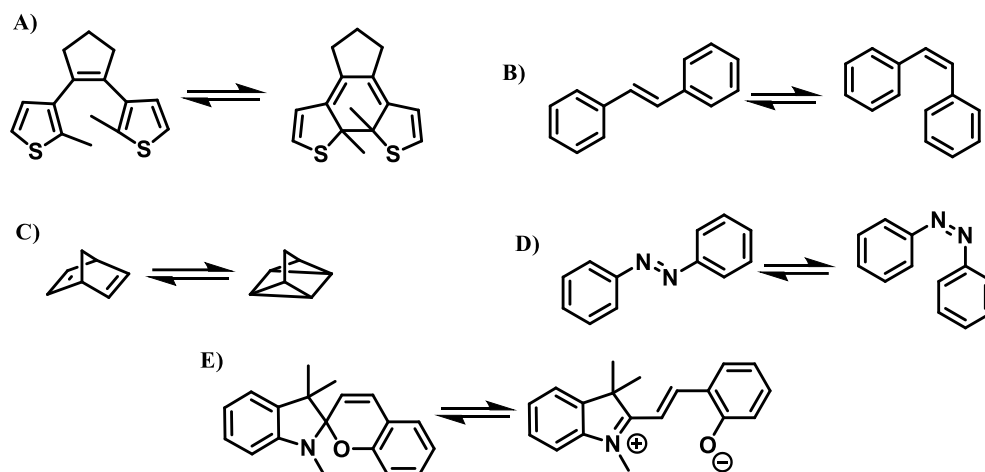
7. ábra: A fotokromizmus elve

Pozitív fotokromizmus esetén a termodinamikailag stabilabb forma olyan terméké alakul át, melynek elnyelési sávja nagyobb hullámhossznál jelentkezik. Ha a termék elnyelési sávja jelenik meg kisebb hullámhossznál, a jelenséget negatív fotokromizmusnak nevezik. A fotokromizmust a 19. század végén írták le elsőként, viszont a „fotokróm” megnevezést a jelenség leírására csak 1950-től használják.⁹

A fotokromizmus alapvető feltétele a reakció reverzibilitása. Sok fotokróm vegyület esetén a fotokémiai reakció mellett a B forma termikus visszaalakulása is bekövetkezik (például spiropiránok, spirooxazinok esetében). Más rendszerek, például a diaril-etének esetében a B forma termikusan stabil.¹⁰ A 8. ábra néhány jellemző példát mutat be fotokróm vegyületekre.

2.2.1. Speciális fotokrómok: fotokapcsolók

A fotokróm tulajdonságú kismolekulákat funkciójukra utalva fotokapcsolóknak nevezik. A két forma közti energiagát nagyságától függően megkülönböztetnek kétirányú, P-típusú fotokapcsolókat (diaril-etén) és termikusan reverzibilis, T-típusú fotokapcsolókat (spiropirán, azobenzol). A P-típusú fotokapcsolóban a B forma termikusan stabil, a visszaalakulás csak az eredetitől eltérő gerjesztési hullámhosszú fényforrással való besugárzásakor valósul meg.



8. ábra: fotokróm vegyületek A) diaril-etén B) sztilbén C) nonbornadién D) azobenzol E) spiropirán

A fotokapcsolók legnagyobb előnye a reverzibilitásuk, általában kis mértékű bomlással („fáradás”) oda-vissza kapcsolhatóak. Alkalmazásuk elterjedt úgy az anyagtudományban, mint szupramolekuláris kémiában, felületkémiában, katalitikus kémiában és orvostudományban.¹⁰

Mára a fotokapcsolók számtalan típusa ismert, melyek közül a legismertebb példák a 8. ábrán láthatóak.¹¹ A fotoreakció a vegyülettől függően többféle lehet (fotoizomerizáció, fotodimerizáció, ciklizáció). A diaril-etén (A) és spiropirán/merocianin (E) esetében például gyűrűzáródási (és nyitási) reakciók mennek végbe, amelynek hatására megváltozik a molekulák flexibilitása és elektronszerkezete. A nonbornadiének (C) [2+2] cikloaddícióját követően nagy gyűrűfeszültséggel rendelkező kvadriciklán molekula jön létre.

A legtöbb fotokapcsolóban fény hatására *cisz-transz* reverzibilis izomerizációs reakció játszódik le (sztilbének – B, azobenzolok – D). A molekulában elektromágneses gerjesztés hatására $\pi \rightarrow \pi^*$ vagy $n \rightarrow \pi^*$ átmenetek jönnek létre, a stabilizálódás során fluoreszcencia, foszforeszcencia, vagy hőleadás tapasztalható.¹²

A fotokapcsolók oldatban és szilárd formában is felhasználhatóak; főként kristályrácsban a szerkezeti változásokat sztérikusan gátolja a molekulák közeli elhelyezkedése, ezért a fotoreakciók kisebb hatásokkal mennek végbe. Emiatt szilárd állapotú fotokapcsolók kevésbé ismertek.¹³

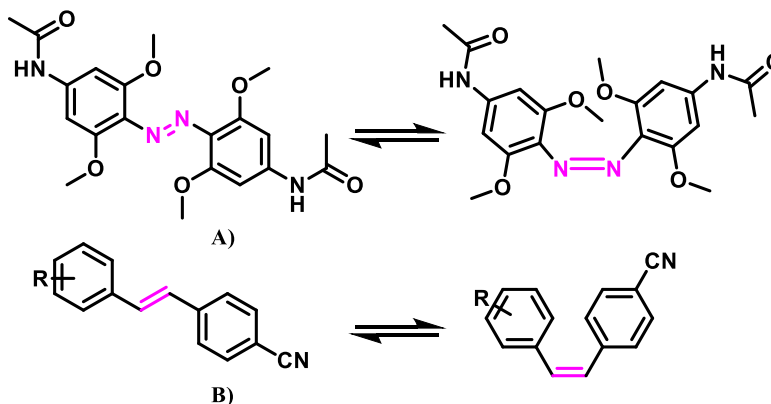
Minden fotokapcsolónak sajátos tulajdonságai vannak, ezért az alkalmazásnak megfelelően kell megválasztani és finomhangolni ezeket. A tervezés szempontjai a magas kvantumhatásfok (Φ_{ch}), a magas abszorpciós együttható (ϵ), a fotodegradáció szembeni ellenállás, az izomerek termikus stabilitásának hangolása.¹⁰

A fotokapcsolók kvantumhatásfoka a molekulák által elnyelt fény átalakító hatékonyságát fejezi ki.⁹ A kvantumhatásfok meghatározásához monokromatikus, kollimált nyalábú, ismert fotonfluxusú fényforrást használnak (lézer, xenonlámpa, higanylámpa vagy LED megfelelő monokromátor optikával felszerelve), amellyel besugározzák a minta küvettába mért oldatát. Mivel minden üvegfelület szórja a fényt, a fény fotonfluxusának meghatározásához használt teljesítménymérők nem ideálisak. A legjobb módszer a fotonfluxus meghatározására a kémiai aktinometria.¹¹

2.2.2. Fotokapcsolók lehetséges alkalmazási területei

A legnépszerűbb és leggyakrabban alkalmazott fotokapcsolók az azobenzolok, mert szintézisük egyszerű, fotostabilak, magas kvantumhatásfokkal rendelkeznek, és gyorsan fotoizomerizálnak. Egyes alkalmazásokban hátrányt jelenthet a *cis* forma labilitása, az alapállapotú termikus gát ugyanis csak ~ 18 kcal/mol.²

A rákellenes hatású azobenzol (D) kináz-inhibitor molekula UV, illetve látható fény hatására reverzibilisen fotoizomerizálható. A *cis* vízoldékonysága jobb a *transz* formáénál, ezért a vegyület fotoaktiválható gyógyszerként alkalmazható.¹³ Az azobenzolok felhasználását tekintve még kiemelhető a kémiai szenzorok, a szerves tranzisztorok és a sejtkommunikáció területe. A szubsztituátlan azobenzol *transz* $\rightarrow$ *cis* izomerizációja 340 nm-es fénnel, a *cis* $\rightarrow$ *transz* izomerizáció 450 nm-es fénnel valósítható meg, a két abszorpciós spektrum részben átfed. Orto-helyzetű szubsztitúcióval módosíthatóak az $n \rightarrow \pi^*$ és $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetek, ezáltal az átalakuláshoz szükséges hullámhosszak. A tetra-orto-metoxi-, para-metil-amido-szubsztituált azobenzol (9. ábra, A) $n \rightarrow \pi^*$ átmenete vöröseltolódással, valamint a *cis* és *transz* izomerek spektrumainak szétválásával jellemezhető.¹⁵



9. ábra: Molekuláris fotokapcsolók A) azobenzol-származék B) sztilbén-származék

A sztilbének fotoizomerizációjáról már említést tettem a fotokémia kapcsán. A sztilbének fotokapcsolása történelmi jelentőségű, mechanizmusa jól feltérképezett. A *cis* → *trans* visszaalakulás energiagátja 41 – 46 kcal/mol, tehát mindkét forma termikusan stabil, viszont a *cis* forma ciklizációja és oxidációja is végbemehet, amely jelentős hátrány jelent a fotokapcsolóként való felhasználás szempontjából. ² A nem szubsztituált *trans*-sztilbén és *cis*-sztilbén abszorpciós spektruma részben fedi egymást. A nitrilcsoport beépítésével az emissziós tulajdonságok a kémiai környezetre érzékenyvé válnak, a megnövekedett érzékenységet a 4-ciano-sztilbének (9. ábra, B) csavart töltéstranszfer-átmenete (TICT) okozza. Ezt a sajátosságot biológiai képalkotásban és *in situ* fluoreszcens próbákban is alkalmazzák. ¹⁶

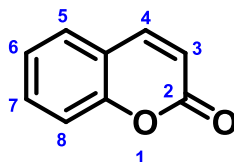
A spiropirán/merocianin rendszerben a gyűrűnyitás/zárás okozta polaritásváltozást és hidrofilitás/hidrofobitás változást használják ki. Főként biológiai alkalmazásai vannak, proteinekhez különösen jól kapcsolódnak. ² Spiropiránok és azobenzolok fotokapcsolásával a napelemgyártásban is kísérleteznek, mivel az UV-fényt hatékonyan termikus energiává képesek alakítani.

A diariletének termikusan stabil, P-típusú fotokapcsolók, nagyon magas fotostabilitású vegyületek, a fotokapcsolás akár 10⁴-szer ismételhető. ² Felhasználásuk kiterjed a félvezetőiparra, a molekula beépítésével az n- vagy p-típusú félvezető filmbe ugyanis megvalósítható az elektromos vezetés fénnel történő irányítása. Polimerekbe beépítve öngyógyító intelligens anyagok készíthetők. ¹

2.3. Kumarinvázak vegyületek

2.3.1. Kumarinok általános jellemzői

A kumarinok története több mint 200 évvel ezelőtt indult, mikor 1820-ban tonkababból izolálta egymástól függetlenül A. Vogel és N. J. B. G. Guibourt, aki a vegyületet a tonkabab francia nevéből (*coumarou*) kiindulva kumarinnak nevezte el. Szintetikusan először 1868-ban állította elő W. H. Perkin, a szalicil-acetaldehid nátriumsóját ecetsavval melegítve, amely a Perkin reakció kidolgozásához vezetett. A kumarinváz szerkezetét 1872-ben Strecker, Fittig és Tiemann igazolták. (10. ábra) Összefogó néven kumarinoknak az 1-benzopirán-2-on molekularészt tartalmazó vegyületeket nevezik. ¹⁷



10. ábra: A kumarin szerkezeti képlete és számozása

Kumarinok gyakran előfordulnak növényekben, a zeller-, öszirózsa- és citrusfélék, a pillangós- és ernyősvirágzatúak is tartalmaznak kumarinszármazékokat. Étvágycsökkentő hatásuk és keserű ízük segíti a növényeket a rovarok elleni védekezésben. Gyógynövényeknek szintén gyakori komponensei.

A kumarinok K-vitamin antagonisták, ezért számos biológiailag aktív képviselőjük ismert, rákellenes, gombaölő, antioxidáns, gyulladásgátló, vírusölő, antibakteriális vagy anti-HIV hatással. A kumarinnak gyógyászatban ismert származéka a warfarin, melyet vérhígítóként alkalmaznak. A difenakum, brodifakum és bromadiolon rágcsálótírtók szintén kumarinszármazékok, a warfarinhoz hasonlóan gátolják a véralvadást (ezeket a szakirodalom *superwarfarin* néven is említi).¹³

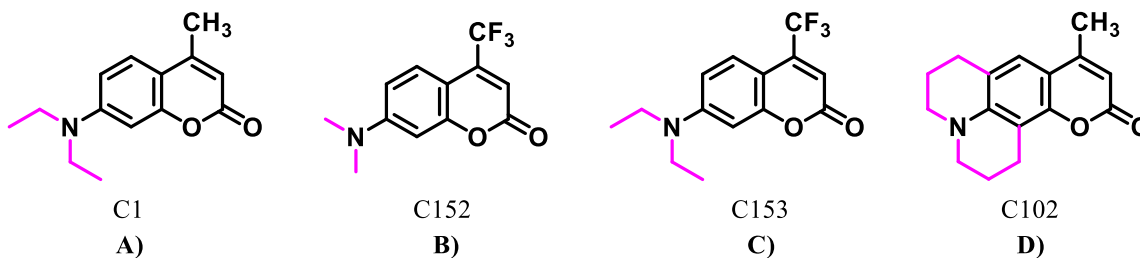
Annak ellenére, hogy a kumarinváz önmagában nem, vagy csak kevésbé emittál, a megfelelő származékok jelentősen fluoreszkálnak a látható tartományban. Az 1980-as évektől kezdve számos kumarin alapú színezék fotofizikai tulajdonságait tanulmányozták, és alkalmazták őket optikai fehérítőszerként, fluoreszcens színezékként és lézerfestékként.

Néhány kumarinszármazék gyenge fluorofór, ezekben fény hatására izomerizáció, vagy egyéb nemsugárzó folyamatok játszódnak le. A kumarinváz szubsztitúciója a 6-os és 7-es pozícióban elektronküldő csoportokkal, vagy 3-as, 4-es pozícióban elektronvonzó csoportokkal az emissziós csúcs vörösetolódását és töltés-transzfer szerkezet kialakulását eredményezi.

A 7-amino-kumarin vegyületcsaládot finomhangolható fotofizikai tulajdonságainak köszönhetően régóta alkalmazzák fluoreszcens jelzőmolekulaként. A finomhangolás ebben az esetben azt jelenti, hogy a fluoreszcencia kvantumhatásfok az amino csoport szubsztitúciójával befolyásolható. Az aminokumarinok $S_0 \rightarrow S_1$ gerjesztése töltés-transzfer karakterű, a planáris gerjesztett forma (ICT) egy nemsugárzó átmeneti állapotba fordul át (TICT), ezen átmenet gátlása a fluoreszcencia kvantumhatásfok jelentős növekedéséhez vezet.

A módosított szerkezetű és optimalizált fotofizikai tulajdonságú kumarinszármazékok kétfoton-abszorpciós fluorofórokként, OLED fényforrásokban és napelemcellákban való felhasználásra is alkalmasak.⁵ A TICT állapotban is létező fluorofór molekulák ideális szenzorok oldószer polaritás, (mikro)viszkozitás vizsgálatára.

A 7-es pozícióban az amino- vagy hidroxil- csoport, a 3-as pozícióban acetyl-csoportot tartalmazó származékok a leggyakrabban használt fluoreszcens kumarinvegyületek. Fotogerjesztés hatására dipólusmomentumuk jelentősen megnő, ezért általában nagy Stokes-eltolódás jellemző a vegyületekre, de ennek mértékére az oldószer polaritásának is jelentős hatása lehet. Apoláris oldószerekben kvantumhatásfokuk az 1-et is megközelítheti.



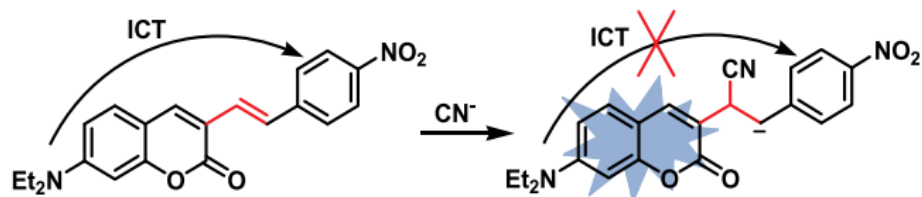
11. ábra: (A, B, C) TICT átmeneti állapotú kumarinszármazékok

D) kumarinszármazék blokkolt TICT-vel

A 11. ábrán látható kumarinszármazékok közül az A, B és C vegyületben a TICT állapot jelenlétét a gerjesztett folyamatokban úgy bizonyították, hogy különböző polaritású oldószerekben mérték a vegyületek fluoreszcencia kvantumhatásfokát és élettartamát. A protikus poláris oldószerekben H-hidak kialakulása stabilizálja a belső töltéstranszfer (ICT) átmeneti állapotot. Emiatt TICT-állapotba átforduló származékok kvantumhatásfoka jelentősen csökkent az oldószer polaritásának növekedésével, míg a TICT-gátolt D vegyület kvantumhatásfoka és élettartama nem csökken polárisabb oldószerekben.¹⁸

Kumarinszármazékokat alkalmaznak fluoreszcens kemoszerzorként anionok (CN^- , F^- , pirofoszfát, foszfát), fémionok ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Hg^{2+} , Al^{3+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$, As^{3+} , Au^{3+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+), kénvegyületek (SO_2 , H_2S , tiofenolok), tiolok és szelén-cisztein, reaktív oxigénvegyületek (ClO^- , H_2O_2 , O^{2-}), reaktív nitrogénvegyületek (nitroxil, peronitroxil, hidrazin) kimutatására, valamint pH mérésére. Ezekben a módszerekben az analát jelenlétében jelentősen megnő vagy lecsökken az alapvegyület fluoreszcencia kvantumhatásfoka.¹⁷

A cianid (CN^-) kimutatására használt kumarin kemoszenzorok mechanizmusa főként nukleofil addíción alapul. A nukleofil támadás történhet az erős parciális pozitív töltésű 4-es pozícióban, polarizált kettős kötésre, $\text{C}=\text{N}$ vagy $\text{C}-\text{N}$ kötésre.

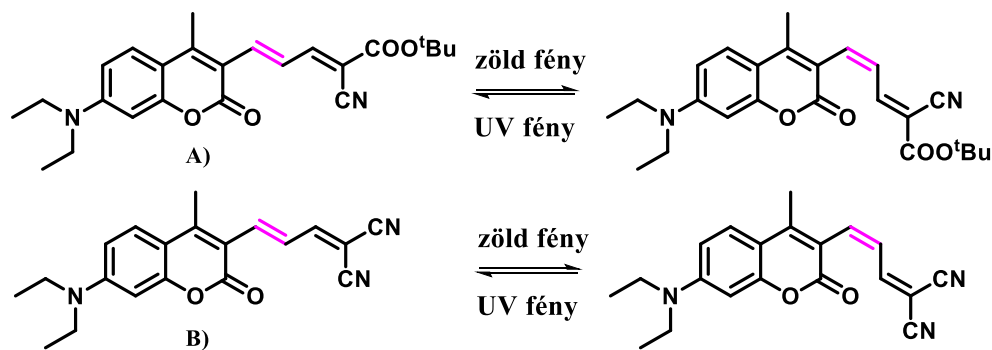


12. ábra: Kumarinszármazék alkalmazása CN^- kemoszenzorként ¹⁷

A 12. ábrán szereplő példában a polarizált $\text{C}=\text{C}$ kötésre történő Michael-addíció során megszakad a vegyület kiterjedt π -konjugációja, és az addukt lényegében csak a váz eredeti fotofizikai tulajdonságaival fog rendelkezni. Az emissziós intenzitás 410 nm-en 10-szeresére növekedik a CN^- -csoport jelenlétében, ez igazolja, hogy megszakad a kumarinváz és nitrobenzol közti, konjugációból adódó töltéstranszfer (ICT) folyamat. ¹⁷

2.3.2. Fotokapcsoló kumarinok

A 7-dietil-amino-kumarinok erős abszorpciójuknak és fotostabilitásuknak köszönhetően már születtek tanulmányok fotokapcsolóként való alkalmazásukról. A 3-as pozícióba erős elektronvonzó csoport beépítésével kiterjedt konjugációjú π -rendszer alakítható ki. A Richers és kutatócsoportja által előállított kumarin-allilidén-malonát vegyületek (13. ábra) látható fény hatására izomerizálnak (405 nm – cisz és 533 nm-es – transz gerjesztési hullámhosszakkal). Időfelbontásos spektroszkópiával bizonyították, hogy az izomerizáció mindkét irányba kevesebb, mint 1 ns alatt végbemegy. A transz-cisz izomerizáció kvantumhatásfoka 0,5, a cisz-transz reakcióé 0,45. A kapcsolás több, mint 100 ciklusig nem okoz intenzitáscsökkenést, vagyis nagy fotostabilitású vegyületek. Mindkét irányba bizonyították a vegyületek termikus stabilitását. ¹⁹



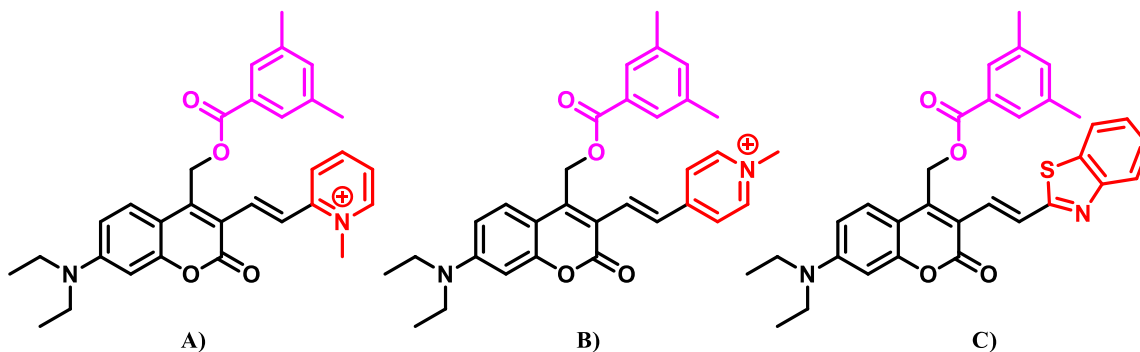
13. ábra: Allilidén-malonát-kumarinszármazék fotokapcsolók

Bojtár Márton és kutatótársai leírták három új dietil-amino-kumarinszármazék „fotoketrec” (photocage) szintézisét és fotofizikai tulajdonságait (14. ábra). A „fotoketrec” alkalmasak egy

biológiai aktivitással bíró molekula (gyógyszermolekulák, nukleotidok, neurotranszmitterek, proteinek, ionok) biológiai funkcióját inaktíválni. A megfelelő hullámhosszú fénnel való besugárzásakor a fotolabilis molekularészek eltávolíthatók, és a szubsztrátumok újraaktiválhatók.

Az új vegyületek N-heterociklusokat és kvaterner nitrogént tartalmaznak. A kationos szerkezet az abszorpciós sáv vöröseltolódását idézi elő, és vízdoldhatóvá teszi a kumarinokat. A vöröseltolódás fokozható a π -konjugáció kiterjesztésével, vagyis elektronküldő csoportok beépítésével a 7-es pozícióba és elektronvonzó csoportokéval a 4-es pozícióba. A vegyületek töltéstranszfer jellege növelheti a kétfoton-abszorpció hatásfokát. A ketrec-csoport 3,5-dimetil-benzoecav, mivel spektroszkópiás módszerekkel könnyen detektálható. A vegyületek termikus stabilitását bizonyították.²⁰

Az UV-Vis abszorpciós spektrumok alapján mindhárom kumarinvegyület esetén a kettős kötés parciális izomerizációját feltételezték. Az NMR-spektrumokban néhány jel duplázódott, amely szintén a fotoizomerizációs reakcióra engedett következtetni.



14. ábra: 7-dietil-amino-kumarinok (A, B) piridin- és C) benzotiazolium „fotoketrec” típusú származékai

2.3.3. Korábbi eredmények összefoglalása, előzmények

A kutatócsoport korábban már vizsgálta a BMG-372 két formájának fotofizikai tulajdonságait különböző oldószerekben.¹³ A vegyület pK_a értékét meghatározták abszorpciós módszerrel ($pK_a = 2,31$), a protonálódás a dietilamino-csoporton valószínűsíthető.²¹

Az oldószerhatást a transz forma esetén 5 protikus poláros (egyenes láncú alkoholok homológ sora) és 5 aprotikus poláros oldószerben (nitrilek homológ sora) vizsgálták, azt találták, hogy a Stokes-eltolódás lineárisan növekszik az oldószer polaritásának (orientációs polarizációjának) növekedésével, és a Stokes-eltolódás minden oldószerben nagyobb, mint a szubsztituátlan kumarin 1 vegyület esetén.²²

Különböző oldószerekben (protikus és aprotikus poláris, apoláris) megvizsgálták a transz-cisz fotoizomerizáció ismételhetőségét, vagyis a vegyület fotostabilitását. A fotostabilitás lényegében a fotokapcsolóként való alkalmazhatóság feltétele. A transz forma oldatából kiindulva felváltva világították be zöld és UV-fénnyel (30-30 másodpercig), majd az abszorpciós spektrum alapján minden esetben 10 ciklust vizsgáltak. Poláris oldószerek esetén nem tapasztaltak számottevő csökkenést, viszont apoláris oldószerekben erős fotodegradációt tapasztaltak.

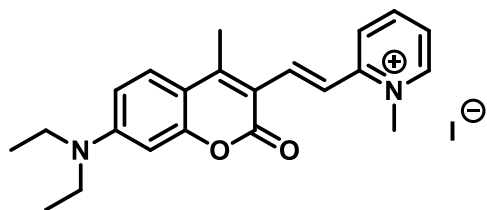
A cisz forma termikus stabilitását is megvizsgálták, a kísérlet során cisz forma oldatát sötétben tárolták, és három napon keresztül megfelelő időközönként mintát vettek az oldatból, és mérték a vegyület abszorpciós spektrumát. A vegyület jó stabilitást mutatott vízben, acetonitrilben, glicerinen, etanolban viszont a harmadik nap végére megtörtént a visszaalakulás.

Acetonitrilben a fotostabilitás és termikus stabilitás is a legjobbnak bizonyult, ezért a további kísérleteket ezzel az oldószerral végeztem.

3. Felhasznált anyagok és módszerek

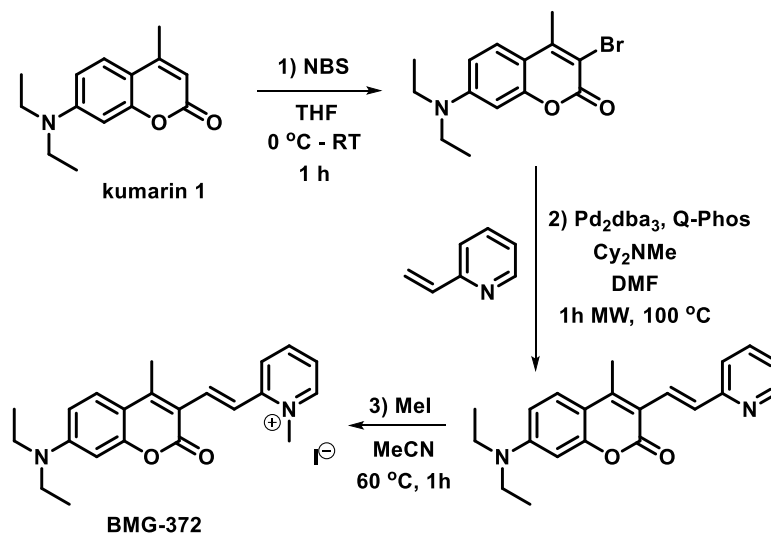
3.1. Felhasznált anyagok

Az általam vizsgált vegyület a **BMG372** elnevezésű kumarinszármazék, amelyet Bojtár Márton, a Természettudományi Kutatóközpont munkatársa állított elő (15. ábra) három lépéses szintézis során a kumarin 1 (7-dietilamin-4-metilkumarin) vegyületből kiindulva.



15. ábra: A BMG-372 szerkezeti képlete

A szintézis első lépése brómozás volt *N*-brómszukcinimiddal a kumarin 3-as pozíciójában. Ezt a kumarin elektronrendszerének kiterjesztése követte, amely Heck-reakcióval valósult meg 2-vinilpiridinnel. Az utolsó lépés a piridin N-atomjának kvaternerezése volt metil-jodiddal, ezzel kialakítva az erősen elektronszívó 3-vinil-(2-piridinium)-kumarin szerkezetet (16. ábra).



16. ábra: A BMG-372 szintézis lépései

Oldószerként acetonitrilt használtunk, melyet a Sigma Aldrich vállalattól szereztünk be.

A zöld LED fényből a minta által elnyelt fotonok mennyiségét Ru(bpy)₃Cl₂ aktinométerrel határoztuk meg, Ru(bpy)₃Cl₂-ot szintén a Sigma Aldrich-tól, az aktinometriás kísérletben felhasznált 9,10-difenil-antracént az EGA CHEMIE vállalattól szereztük be. A fluoreszcencia kvantumhatásfok meghatározásához Rodamin 6G (R6G) standardot alkalmaztunk, amelyet Mercktől vásároltunk.

Az UV-LED fotonfluxusát ferrioxalát aktinométerrel határoztuk meg, a kísérletben felhasznált kálium-trisz(oxalát)-ferrátot (K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O) és 1,10-fenantrolint a Sigma Aldrich-tól szereztük be. Az oldatkészítéshez használt 0,05 M-os kénsavoldatot 20%-os kénsavból hígítottuk, amelyet a Merck terméke volt. A pufferkészítéshez használt nátrium-acetátot szintén Mercktől szereztük be.

A vizes oldatokhoz nagy tisztaságú MilliQ vizet használtunk. Az NMR spektroszkópia méréshez deuterált acetonitrilt használtunk, amelyet a Sigma Aldrich-tól vásároltunk.

3.2. Mérési módszerek

3.2.1. UV-Vis spektrofotométer

Az abszorpciós spektrumokat Agilent 8453 diódasoros UV-látható abszorpciós spektrofotométerrel vettük fel. Az egyfénnyutas készülékben két fényforrás kombinációját használják, volfrámszálas izzólámpa biztosítja a gerjesztő fényt a látható és közeli infravörös, deutérium kisülési lámpa pedig az ultraibolya tartományban. Az egyfénnyutas készülékek lehetővé teszik az abszorbancia időbeli változásának mérését.

A munkám során 1 cm úthosszú kvarc küvettát alkalmaztam. Az egyfényutas készüléken először felvettük a tiszta oldószer (acetonitril) blank spektrumot, amellyel a szoftver automatikusan korrigálta a minta spektrumát.

3.2.2. Spektrofluoriméter

A fluoreszcencia spektrumokat az Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5 készülékkel vettük fel (17. ábra).

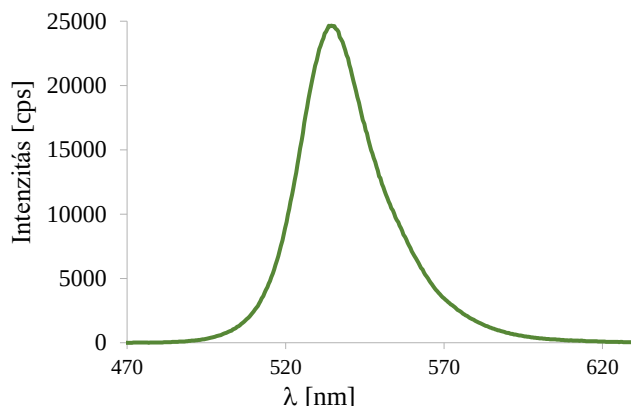
A fluoreszcencia élettartam meghatározásához időfelbontásos méréseket végeztünk. 10 ps és 100 ns közötti élettartamú szingulett gerjesztett molekulák fluoreszcenciájának időbeli lecsengése időkorrelált elsőfoton-számlálás módszerével vizsgálható. Az időfelbontásos méréseknél gerjesztő fényforrásként EPL 450 diódalézert alkalmaztunk, melynek mért emissziós hullámhossza 441 nm. A minta fluoreszcenciáját a beeső fény irányára merőlegesen mértük monokromátorhoz csatlakoztatott fotoelektron-sokszorozóval.



17. ábra: A) Az Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5 B) a fluoriméter mintatere

3.2.3. Fotoreaktor

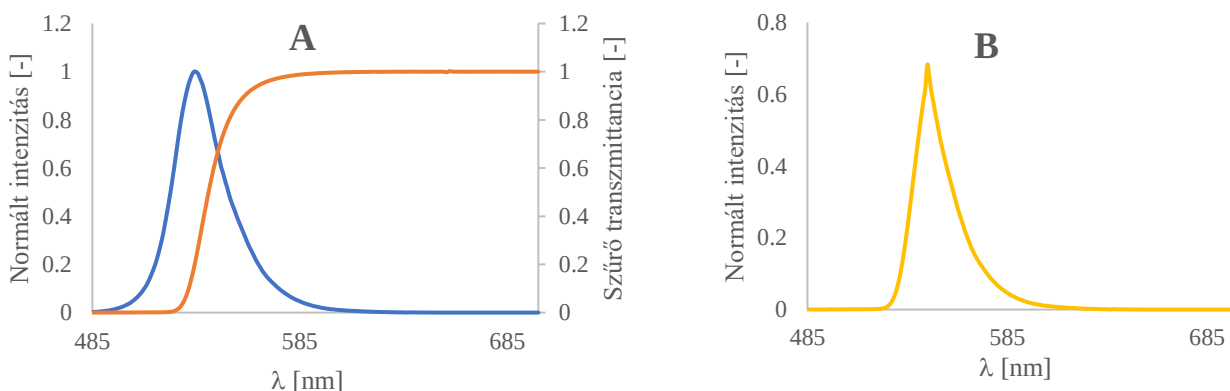
A fotokémiai reakciókat egy fotoreaktorral végeztük, amely két LED izzót tartalmaz: egy 540 nm névleges hullámhosszúságú zöld LED modult, valamint egy UV tartományban sugárzó, 365 nm névleges hullámhosszúságú LED izzót (18. ábra). Hogy ne melegedjenek túl, az izzók léghűtését egy hűtőbordával biztosítottuk. A hűtőbordára rögzített ventilátor működtetése egy USB porton keresztül valósult meg.



18. ábra: A zöld LED normált emissziós spektruma 1000 mA áramerősség mellett

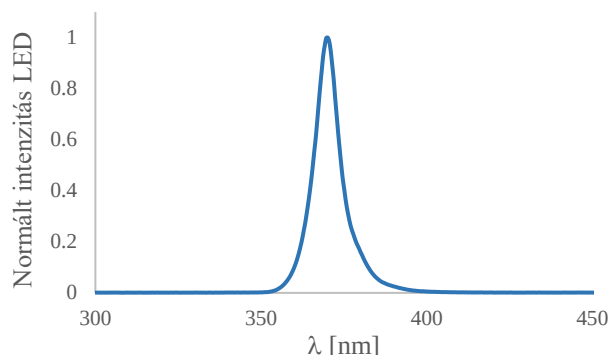
A LED-ek működéséhez megfelelő áramerősséget egy szabályozható, változtatható feszültségű lineáris labortápegységgel állítottuk be, kísérleteink során 1000 mA-es áramerősséggel dolgoztunk. A fényforrásokat a labortápegységhez mérőszinórokkal és krokodilcsipeszekkel kapcsoltuk. A transz $\rightarrow$ cisz fotoizomerizációs reakció megvalósításához a zöld LED-lámpát használtuk. A LED emissziós spektrumát a Wigner Jenő Kutatóközpont munkatársai mérték meg. Ellenőrizték az áramerősség hatását, az áramerősség növelése kismértékű batokróm eltolódást okozott a spektrumban. Az abszorpciós maximum értékén, 535 nm-en a cisz forma elnyelése is jelentős, vagyis besugárzáskor a cisz forma kis mennyiségben visszaalakulhat transz formává.

Mivel a fényforrás széles hullámhossztartományban emittál, 550 nm-es alulvágó optikai szűrő alkalmazása mellett döntöttünk. Az így kapott szűrt spektrum maximuma 545 nm-nél van, 520-620 nm közötti emisszió jellemző, a félértékszélesség 20 nm (19. A és B ábra).



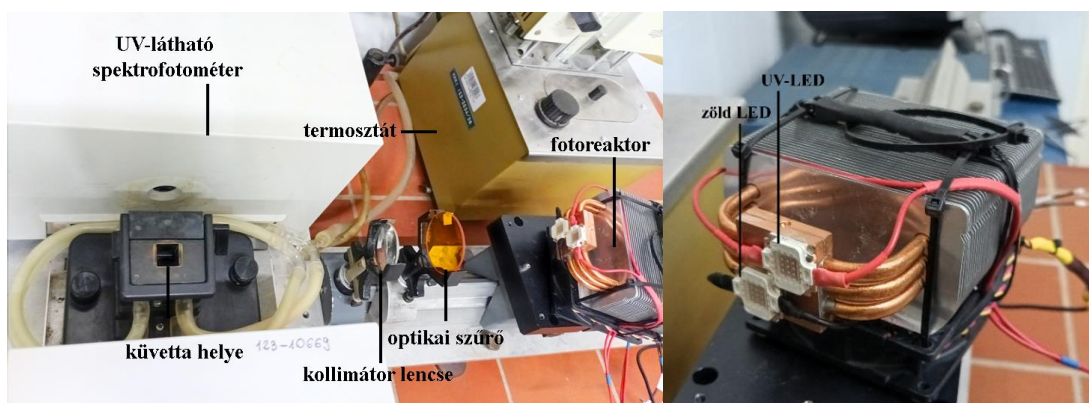
19. ábra: A zöld LED és az optikai szűrő együttes 1-re normált spektruma (A), a kapott szűrt spektrum (B)

Az UV-LED esetében a spektrum félértékszélessége 10 nm, így ezt a fényforrást további optikai elem beiktatása nélkül használtuk (20. ábra).



20. ábra: Az UV-LED 1-re normált emissziós spektruma

A berendezés része volt még egy kollimátor lencse, amelynek szerepe a mintára eső fénysugarak fókuszálása és párhuzamossá tétele (21. ábra).



21. ábra: A kísérleti berendezés

3.2.4. Aktinometria, fotokémiai reakció kvantumhatásfokának meghatározása

A kémiai aktinométer vagy doziméter egy kémiai rendszer (folyadék, gáz, szilárd vagy mikroheterogén környezet), amelyben egy pontosan ismert kvantumhatásfokú fényindukált reakció megy végbe adott hullámhosszú gerjesztéssel. A reakciósebesség mérése lehetővé teszi az abszorbeált foton fluxusának mérését. A beeső fotonfluxus az alábbi képlettel határozható meg, (ha az A_λ 10%-os ingadozással konstans a besugárzás ideje alatt):²³

$$I_{abs,\lambda} = I_{0,\lambda}(1 - 10^{-A_\lambda}) \quad [16]$$

ahol $I_{abs,\lambda}$ az elnyelt fotonok száma [einstein s^{-1}]; $I_{0,\lambda}$ a mintára eső fotonok száma [einstein s^{-1}]; A_λ az abszorbancia értéke λ hullámhosszon;²⁴

A kémiai aktinometriát komplex besugárzási geometria esetében alkalmazzák, ebben az esetben ez a módszer könnyű, pontos és gazdaságos megoldást jelent, míg a fizikai aktinometriás módszerek nehezebben megvalósíthatóak. Napjainkig számos fotokémiai rendszert alakítottak ki aktinometriás alkalmazás céljával.

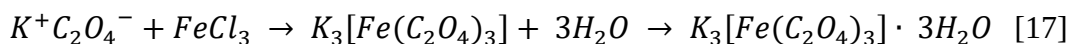
A kísérleteink során két különböző aktinometriás módszert használtunk, mivel eltérő hullámhossztartományokon akartunk fotonfluxust mérni. A kvantumhatásfok ismeretében valójában a minta által elnyelt fotonok mennyiségét határoztuk meg.

3.2.4.1. Kálium-trisz(oxalát)-ferrát(III), $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ fotoredukciója – Hatchard-Parker ferrioxalát aktinométer

A legelterjedtebb a Hatchard és Parker által kifejlesztett ferrioxalát aktinométer, amelyet 253 – 546 nm közötti spektrumban alkalmaznak.²⁵ A ferrioxalát aktinometria az elmúlt ötven évben a fotokémiai vizsgálatok standard eszközévé vált.²⁶ A ferrioxalát széles hullámhossz és intenzitás tartományban alkalmazható, érzékeny és pontos aktinométer, 1000-szer érzékenyebb a korábban használt uranil-oxalát aktinométernél.

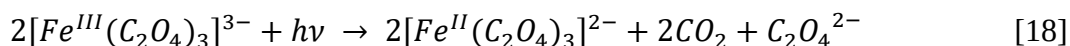
Fotokémiai reakció során Fe(III) komplexből Fe(II) komplex keletkezik, amelynek az elnyelése a vizsgált tartományban elhanyagolható.²⁷ A módszer kevésbé megbízható az UV-tartományban, és nehezen reprodukálható, ezért ebben a tartományban való alkalmazása nem ajánlott. A ferrioxalát oldatával fénytől elzárva vagy sötétvörös fény alatt kell dolgozni; a $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, szilárd zöld por, vízből átkristályosítva stabil a sötétben. Fontos a megfelelő keverés biztosítása.

A kálium-ferrioxalát kereskedelemről beszerezhető, vagy előállítható kálium-oxalát és vas-klorid 3:1 arányú összekeverésével:



A lecsapódó kálium-ferrioxalátot meleg vízből többször átkristályosítva, majd a terméket megszáritva stabil kálium-ferrioxalát-vízkomplexhez jutnak (szilárd zöld por). Az aktinométerhez használt oldatban a kálium-ferrioxaláthoz 0,5 M-os kénsav-oldatot adnak.²⁷

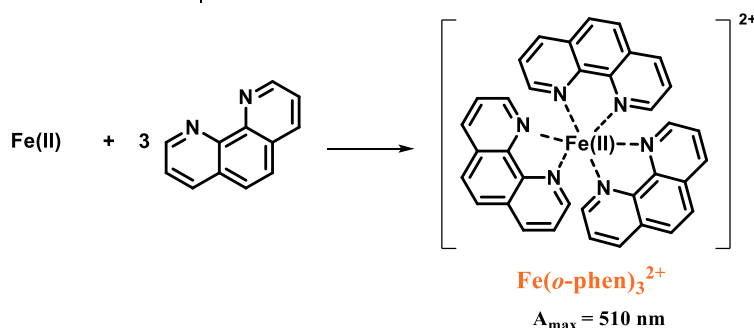
Az aktinométer a sugárzás hatására végbemenő Fe^{3+} -oxalát $\rightarrow$ Fe^{2+} -oxalát konverzió alapult az alábbi reakció alapján:



A besugárzást követően a $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ oldatához előre elkészített puffert és 1,10-fenantrolin oldatokat adnak. A fenantrolin oldat UV-fényre érzékeny (fluoreszcens szobafények), ezért sötétben tárolandó.

1. táblázat: A ferrioxalát aktinométer jellemzői ²³

Besugárzási hullámhossz (WR)	250 – 500 nm
Analitikai módszer	Fe(II)-1,10-fenantrolin abszorbanája 510 nm-en
Kvantumhatásfok Φ_A	1,25 – 0,9, 360 nm-en: 1



22. ábra: Fe(II) komplexképzése 1,10-fenantrolinnal

A besugárzás során képződő Fe^{2+} -ionok az 1,10-fenantrolinnal komplexet képeznek (22. ábra). ²⁴ A ferroin komplex intenzív színe a fém – ligandum töltéstranszfer (3MLCT) átmenetnek köszönhető.

A reakció végbemenetele a fenantrolin oldat hozzáadása után körülbelül fél órát vesz igénybe. A Fe^{2+} -fenantrolin komplex koncentrációja abszorbancia-méréssel 510 nm-en közvetlenül meghatározható ($\epsilon_{510nm} = 11,100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Az 1,10-fenantrolin affinitása jóval nagyobb a $Fe(II)$ -re, mint a $Fe(III)$ -ra nézve, ez lehetővé teszi a $Fe(II)$ kvantitatív meghatározását. A ferroin oldatban a 3 – 9 pH tartományban stabil, analitikai meghatározásokhoz a 2,9 – 3,5 pH tartomány optimális. A savas pH megakadályozza a vas kicsapódását és kedvező a reakció kinetikájának. ²⁸ Az optikai sűrűségből meghatározható az átalakult ionok mennyisége, amiből, a kvantumhatásfok ismeretében, meghatározható a minta által elnyelt fotonok mennyisége.

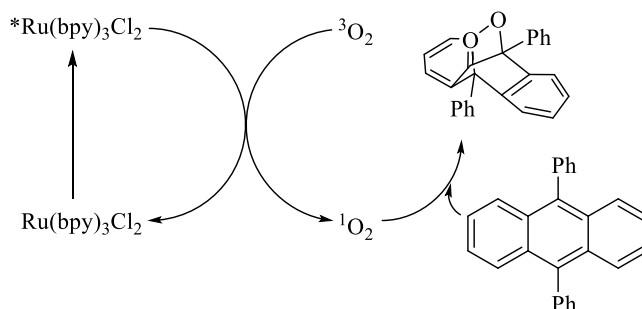
3.2.4.2. Trisz-(2,2'-bipiridil)-ruténium(II)-klorid, $Ru(bpy)_3Cl_2$ látható fény aktinometria

A zöld eljárások előtérbe kerülésével teret nyertek a szerves kémiában a fotoredox katalízisen alapuló módszerek. A látható tartományban (400 – 700 nm) működő fotoredox reakciók enyhébb és környezetkímélőbb körülmények között valósíthatóak meg, mint az UV-fény által katalizált reakciók.

Ezekben az eljárásokban a leggyakrabban alkalmazott fotoredox katalizátor a trisz-(2,2'-bipiridil)-ruténium(II)-klorid ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$). Vizes oldatai narancssárga színűek, mivel a vegyületben erős $^3\text{MLCT}$ (fém – ligandum) abszorpció megy végbe 452 ± 3 nm-nél (az abszorpciós koefficiens $\varepsilon = 14600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A gerjesztést hosszú lecsengés követi, acetonitrilben 890 ns körüli, vízben 650 ns körüli időtartammal. A molekula relaxált állapotba fotonemisszióval (620 nm) vagy nemsugárzó átmenettel jut vissza. A hosszú lecsengési idő annak tudható be, hogy a molekula triplett gerjesztett állapotba kerül, ahonnan az S_0 alapállapotba való átmenet tiltott, ezért általában lassú folyamat. A diamágneses triplett állapotú molekula erősebb elektrondonor és elektronakceptor is, mint az alapállapotú vegyület. A jobb oxidáló és redukáló tulajdonságok azzal magyarázhatóak, hogy a gerjesztett állapotban egy Ru^{3+} kation és egy $\text{bpy}^{\cdot-}$ gyökanion keletkezik (egy lyuk-elektron pár). A felsorolt tulajdonságokból adóttak az egyelektron-transzfer (SET) reakciókhoz szükséges körülmények.

A szingulett oxigén képződéssel összekötött $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ láthatófény-aktinometriás felhasználásában a fémkomplex egyszerre tölti be a fotokatalizátor és az aktinométer szerepét, így pontos aktinometriás mérést tesz lehetővé kevésbé felszerelt laboratóriumi körülmények között is.

Kísérleteink alapját egy olyan cikk képezte, melyben a difenil-antracén fotokémiai átalakítását vizsgálták, és a reakció kvantumhatásfokának aktinometriás meghatározását tűzték ki célul.²⁹ Az 1,9-difenil-antracénből (DFA) szinglet oxigén ($^1\text{O}_2$) jelenlétében endoperoxid képződik (23. ábra). A DFA fogyása UV-látható spektrométerrel követhető, mert a vegyület jellegzetes abszorpciós sávot ad 372 nm-nél. A $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ $^3\text{MLCT}$ átmenet abszorpciós sávja (454 nm-es abszorpciós maximum) nem takarja a DFA sávot, bármilyen átfedés a két sáv között korrigálható. Mivel a DFA nem abszorbeál a látható tartományban, a mellékreakciók is elkerülhetők.



23. ábra: A $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ aktinometriás reakciók vázlata

Az abszorpciós spektrumban 372 nm-nél található csúcs intenzitása és az abszorpciós koefficiens ismeretében a Lambert-Beer törvény segítségével bármely időpontban meghatározható a difenil-antracén konverziója az endoperoxiddá.

Pitre és munkatársai az alkalmazott fényforrás intenzitásának mérésére ferrioxalát aktinométert használtak. A DFA-endoperoxid rendszer kvantumhatásfoka $\Phi_A = 0,019 \pm 0,001$.

2. táblázat: A $Ru(bpy)_3Cl_2$ aktinométer jellemzői ²³

Besugárzási hullámhossz (WR)	400 – 700 nm
Analitikai módszer	Abszorbancia 372 nm-en
Kvantumhatásfok Φ_A	$0,019 \pm 0,001$

3.2.5. NMR-spektroszkópia

Az 1H -NMR spektrumokat 500 MHz-es Bruker Avance DRX-500 NMR készülékkel vettük fel. Az ^{13}C -NMR spektrumokat Bruker Avance 300 multinukleáris NMR spektrométerrel vettük fel. A spektrumfejtéshez MestReNova v12.0.2-20910 programot használtam.

3.3. Számítási módszerek

3.3.1. Abszorbancia

Az UV-látható spektrometria a kvantitatív analízis egyik legismertebb, legszélesebb körben elterjedt és legrégebbi módszere, amely az abszorbancia (A) és a vegyület oldatbeli koncentrációja közti összefüggésen alapszik (Lambert-Beer törvény):

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad [19]$$

ahol A – abszorbancia [-]; c – oldatbeli koncentráció [mol/ dm³]; l – optikai úthossz [cm]; ε – moláris abszorpciós koefficiens [dm³ cm⁻¹ mol⁻¹].

3.3.2. Fluoreszcencia számítások

3.3.2.1. Az emissziós intenzitás koncentrációfüggése

Fluoreszcenciaspektroszkópia minőségi meghatározásra önmagában nem alkalmas, mennyiségi meghatározásokhoz pedig kalibrációs vagy standard addíciós módszert alkalmaznak. Elegyek komponensei is meghatározhatóak. Ha létezik olyan hullámhossz, amelyen csak egyik komponens abszorbeál, vagy az emissziós spektrumban létezik olyan sáv, amely csak az egyik komponenshez rendelhető, akkor a komponensek koncentrációja szelektíven kiszámítható. A

fluoreszcenciaspektrumok esetében – amennyiben kizárható az asszociáció – az intenzitás és koncentráció között a következő összefüggés áll fenn: ³⁰

$$I_f = g \cdot \Phi_f \cdot [1 - 10^{-\varepsilon cl}] \cdot I_0 \quad [20]$$

ahol g készülékfüggő együttható, Φ_f a fluoreszcencia-kvantumhatásfok, ε a moláris abszorpciós koefficiens, c a minta koncentrációja, l az úthossz, I_0 a gerjesztő fény intenzitása.

Ha a minta abszorbanciája, $A = \varepsilon cl$ kicsi, akkor $10^{-\varepsilon cl} \approx 1 - \varepsilon cl$, és így I koncentrációfüggése lineárisnak tekinthető:

$$I_f \approx g \cdot \Phi_f \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l \cdot I_0 = \varphi \cdot c \quad [21]$$

Ahhoz, hogy a [21] egyenlet szerinti egyenes arányosság teljesüljön, fluoreszcenciaspektrumok felvételekor általános szabály, hogy az optikai sűrűség értéke sem a gerjesztési hullámhosszon, sem az emissziós sáv tartományában ne legyen nagyobb $OD = 0,03$ értéknél. Méréseim során amennyiben ez a kritérium valamilyen oknál fogva nem teljesült, a fluoreszcenciaspektrumokat korrigáltam, ami a következő összefüggés felhasználásával történt:

$$I_f^{corr} = I_f \cdot 10^{\left[\left(\frac{OD_{ex} + OD_{em}}{2}\right)\right]} \quad [22]$$

ahol I_f^{corr} a korrigált fluoreszcencia intenzitás, I_f a mért fluoreszcencia intenzitás, OD_{ex} és OD_{em} a gerjesztés és az emisszió hullámhosszán mért optikai sűrűség.

3.3.2.2.A fluoreszcencia lecsengés meghatározása

A lézervillanás félértékszélessége összemérhető a fluoreszcencia élettartamokkal, az észlelt fluoreszcencia lecsengés ($I(t)$) a valódi lecsengés ($G(t)$) és a detektálórendszer által torzított gerjesztőfény-intenzitás időfüggésének (IRF) konvolútája.

$$I(t) = \int_0^t G(t - t') IRF(t') dt' \quad [23]$$

Az IRF függvényt közvetlenül mérjük úgy, hogy oldószerrel megtöltött kűvetta fényszórását határozzuk meg. Az IRF és $I(t)$ ismeretében dekonvolúciós módszerrel meghatározhatóak a lecsengési paraméterek.

A lecsengések egy vagy több exponenciális tagot tartalmazó függvényekkel illeszthetők. Az általunk használt program legfeljebb négy exponenciális függvényt illeszt a lecsengésre.

$$I(t) = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_3}} + A_4 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_4}} \quad [24]$$

A fenti egyenlet alapján meghatározhatók a τ_i élettartamok és az A_i preexponenciális tényezők értékei.

Az illesztés pontossága a χ^2 paraméter alapján ítéltető meg:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \frac{[I_m(t_i) - I_{sz}(t_i)]^2}{I_m(t_i)} \quad [25]$$

ahol N a mérések adatok és p az illesztett paraméterek száma, $I_m(t_i)$ az i -edik csatornában mért érték, $I_{sz}(t_i)$ az erre számított érték. A paraméterek szórása akkor fogadható el, ha a χ^2 kisebb 1,3-nál.

3.3.2.3. Fluoreszcencia kvantumhatásfok meghatározása Rodamin6G standard segítségével

Egy fluoroför molekula kvantumhatásfoka ismert kvantumhatásfokú standardhoz viszonyítva határozható meg legegyszerűbben: ⁶

$$\Phi_f = \Phi_{fR} \cdot \frac{I}{I_R} \cdot \frac{OD_R}{OD} \cdot \frac{n^2}{n_R^2} \quad [26]$$

ahol Φ_{fR} a standard kvantumhatásfoka, I és I_R az integrált intenzitások, OD és OD_R az optikai sűrűségek, n^2 és n_R^2 az oldószerek törésmutatói 20 °C-on. Standardként a Rodamin 6G ($\Phi_{fR} = 0,94$) vegyületet választottuk, mivel elnyelési és emissziós maximuma közel esik a tanulmányozott kumarinéhoz.

Az abszorpciós koefficiensek ismeretében a Rodamin 6G esetén 480 nm-en ($\epsilon_R = 116\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) a megfelelő optikai sűrűség $2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, a BMG-372 esetén ($\epsilon = 44600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ -os oldattal érhető el.

3.3.3. Fotokémiai reakció kvantumhatásfokának aktinometriás meghatározása

Fotokapcsolók esetén két komponensű rendszerben (A és B) a fotoizomerizáció leírása: ¹¹



Az A reaktáns fogyása arányos a fotoizomerizáció kvantumhatásfokával (Φ_A , dimenziómentes), a fotonfluxussal, amely adott időegység alatt az elnyelt fotonok számát fejezi ki (I, s^{-1}) és az elnyelt foton arányával (β_A , dimenziómentes):

$$\frac{d[A]}{dt} \approx -\Phi_A \cdot I \cdot \beta_A \quad [28]$$

Ahogy B koncentrációja növekszik, úgy a visszaalakulás is megindul, amennyiben B is elnyeli az átalakításhoz használt fényt.



$$\frac{d[A]}{dt} \approx -\Phi_B \cdot I \cdot \beta_B \quad [30]$$

Az izomerizáció B-ből A-ba lehet spontán folyamat is. A termikus visszaalakulás elsőrendű reakció. Mindezeket figyelembe véve, az A átalakulása B-vé az alábbi egyenlettel jellemezhető:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{-\Phi_A \cdot I \cdot \beta_A(t)}{N_A \cdot V} + \frac{\Phi_B \cdot I \cdot \beta_B(t)}{N_A \cdot V} + k_{t,B \rightarrow A}[B] \quad [31]$$

ahol N_A az Avogadro-szám, V a minta térfogata, $k_{t,B \rightarrow A}$ a termikus visszaalakulás sebességi együtthatója;

Az egyenlet használható oldatokban, ha az egész oldatban homogén a koncentráció. Amennyiben a bemérési koncentráció ismert, a fotoizomerizációs reakció követhető az A koncentráció vagy a móltört ismeretében.

A Lambert-Beer törvény felhasználásával kifejezhető A koncentrációja:

$$[A] = \frac{A_{teljes} - l \cdot \varepsilon_B \cdot C_{teljes}}{l \cdot \varepsilon_A - l \cdot \varepsilon_B} \quad [32]$$

ahol A_{teljes} az oldat abszorbanciája λ hullámhosszon, ε_B és ε_A a két komponensre vonatkozó abszorpciós koefficiens λ hullámhosszon [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$], l a küvettában megtett fényút [cm];

Az elnyelt foton arányának meghatározásánál két esetet különböztethetünk meg. Az általunk vizsgált rendszerre jó közelítés, hogy:

1) *Csak az A nyeli el az adott hullámhosszú fotont, nincs termikus visszaalakulás*

Ebben az esetben a fogyott A komponens koncentrációja a besugárzási idő alatt mólokban kifejezve:

$$n_{A-fogyott} = \left(\frac{A_0 - A}{\varepsilon_A \cdot l} \right) \cdot V \text{ [mol]} \quad [33]$$

A fogyott komponens és a kvantumhatásfok közötti összefüggés megadható az alábbi módon:

$$n_{A-fogyott} = \frac{\Phi_A \cdot I}{N_A} \cdot t \text{ [mol]} \quad [34]$$

A fényforrásból az adott besugárzási geometria mellett a minta által időegység alatt elnyelt fotonok száma mólokban kifejezve:

$$\frac{N_{hv}}{t} = \frac{I}{N_A} = \frac{n_{A-fogyott} \text{ [mol]}}{\Phi_A [-] \cdot t \text{ [s]}} \text{ [einstein} \cdot \text{s}^{-1}] \quad [35]$$

Az elnyelt fotonok ismeretében egy a fotokémiai reakció kvantumhatásfoka (Φ_A):

$$\Phi_A = \frac{n_{A-fogyott} \text{ [mol]}}{\frac{N_{hv}}{t} \text{ [mol/s]} \cdot t \text{ [s]}} [-] \quad [36]$$

2) *B is elnyeli az adott hullámhosszú fotont*

Az A és B által elnyelt fotonok arányát kell meghatározni, ez egy differenciálegyenlethez vezet, amelynek nincs analitikus megoldása. Az A által elnyelt fotonok mennyisége (β) meghatározható az abszorbanciából a besugárzás hullámhosszán. Az A forma abszorpciós koefficiense ismert kell legyen a besugárzó fény hullámhosszán, valamint A és B elnyelésének eltérőnek kell lennie. Az abszorbancia ebben az esetben az időtől függő mennyiség ($A(t)$). Ha feltételezzük, hogy a B termikusan nem alakul vissza, akkor a [33] egyenlet az alábbi formává módosul:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{-\Phi_A \cdot I \cdot \beta_A(t)}{N_A \cdot V} + \frac{\Phi_B \cdot I \cdot \beta_B(t)}{N_A \cdot V} \quad [37]$$

Ha A és B nagy foto- és termikus stabilitású vegyületek, akkor egy idő után a besugárzással stacionárius állapotot lehet elérni.

$$0 = \frac{-\Phi_A \cdot I \cdot \beta_A(t)}{N_A \cdot V} + \frac{\Phi_B \cdot I \cdot \beta_B(t)}{N_A \cdot V} \quad [38]$$

Hogyha A vagy B kvantumhatásfoka ismert, akkor a [37] egyenletből kifejezve meghatározható a másik komponens kvantumhatásfoka.

$$\frac{\Phi_A}{\Phi_B} = \frac{[B] \cdot \varepsilon_B}{[A] \cdot \varepsilon_A} \quad [39]$$

Az ilyen vegyületeknél a besugárzási hullámhossz általában az izobesztikus pont, mivel az abszorpciós együtthatók egyenlők, és nem okoznak bizonytalanságot a számításban.

5. Mérési eredmények és értékelésük

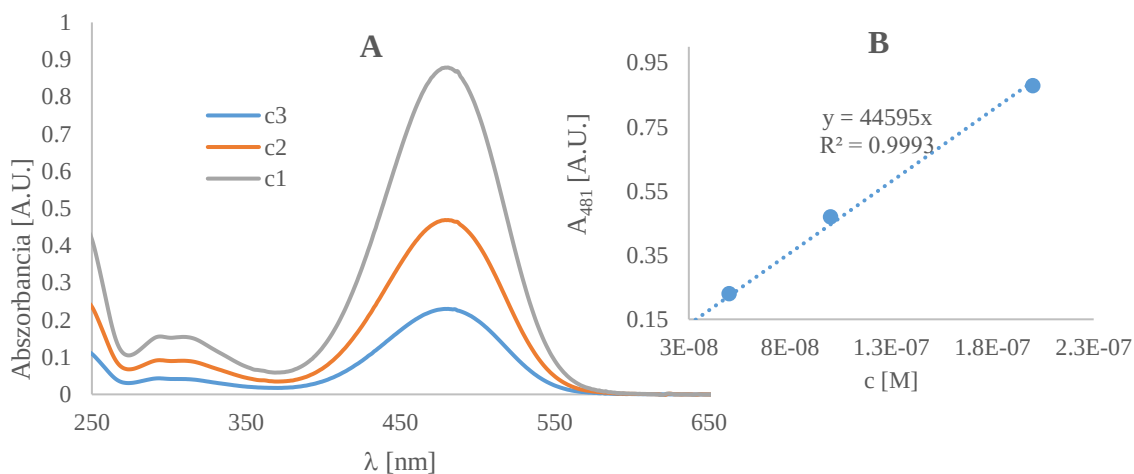
5.1. Fotokémiai reakció kvantumhatásfokának meghatározása UV-látható spektroszkópiás módszerrel

A fotoizomerizációs reakciók vizsgálatának első lépése a vegyület általános fotofizikai jellemzőinek meghatározása. A reakciók a $\Phi_{Ch}^{t \rightarrow c}$, valamint $\Phi_{Ch}^{c \rightarrow t}$ kvantumhatásfok értékekkel jellemezhetők, ezek számításához szükséges a reakcióhoz használt fényforrások spektrumának, valamint a minta által elnyelt fotonok mennyiségének ismerete.

5.1.1. A transz-cisz reakció kinetikájának vizsgálata

5.1.1.1. A transz forma abszorpciós koefficienseinek a meghatározása

A BMG 372-es kumarinszármazékból acetonitrillel törzsoldatot, majd 3 hígítást készítettem. UV-látható spektrofotométerrel felvettem az elkészített oldatok abszorpciós spektrumát. A BMG 372 transz forma abszorpciós maximuma 481 nm-nél található, a sávmaximumnál leolvasott abszorbancia értékeket a koncentráció függvényében ábrázoltam (24.A ábra).



24. ábra: A) A BMG-372 abszorpciós spektruma; B) Az $A = f(c)$ adatpárra illesztett egyenes 481 nm-en;

A tengelymetszetet 0-ra állítva, a Lambert-Beer összefüggés alapján a pontokra illesztett egyenes meredeksége az abszorpciós koefficiens. A kapott érték: $\epsilon_{transz-kumarin} = 4,46 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

A további méréseinkhez szükségünk volt az abszorpciós koefficiens értékére 360, 530, illetve 550 nm-en is, a kapott értékeket a 3. táblázatban foglaltam össze:

3. táblázat: A transz forma abszorpciós koefficiens értékei

λ [nm]	360	530	540	550
ϵ_{transz} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	2700	22200	13000	6800

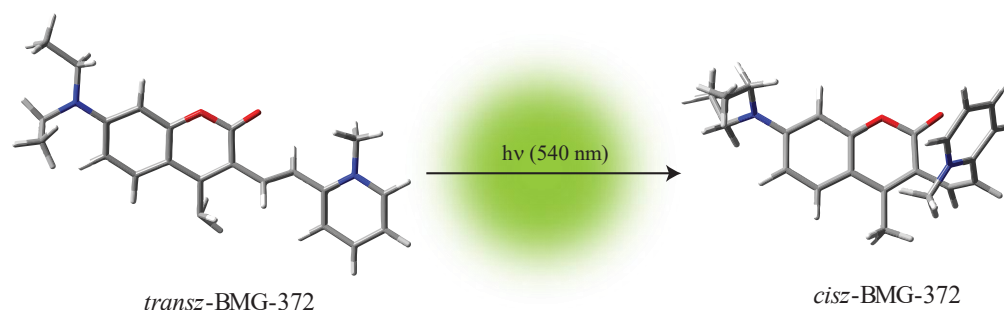
5.1.1.2. Transz-cisz reakció kvantumhatásfoka

A zöld LED fotonfluxusát a mérési módszerek fejezetben részletesen ismertetett módszerrel határoztuk meg. A módszer lényege, hogy a Ru(bpy)₃Cl₂ komplex fény hatására gerjesztett állapotba kerül, az oldószerben oldott oxigén a gerjesztési energiát átveszi és szingulett állapotba jut. Az aktinométer tartalmaz emellett 9,10-difenil-antracént (DFA), mely a szingulett oxigénnel reagálva endoperoxid vegyületet képez, a DFA fogyásának mértéke arányos a minta által elnyelt fotonok mennyiségével.

$$\frac{N_{hv}}{t} = 1,07 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{s}} hv$$

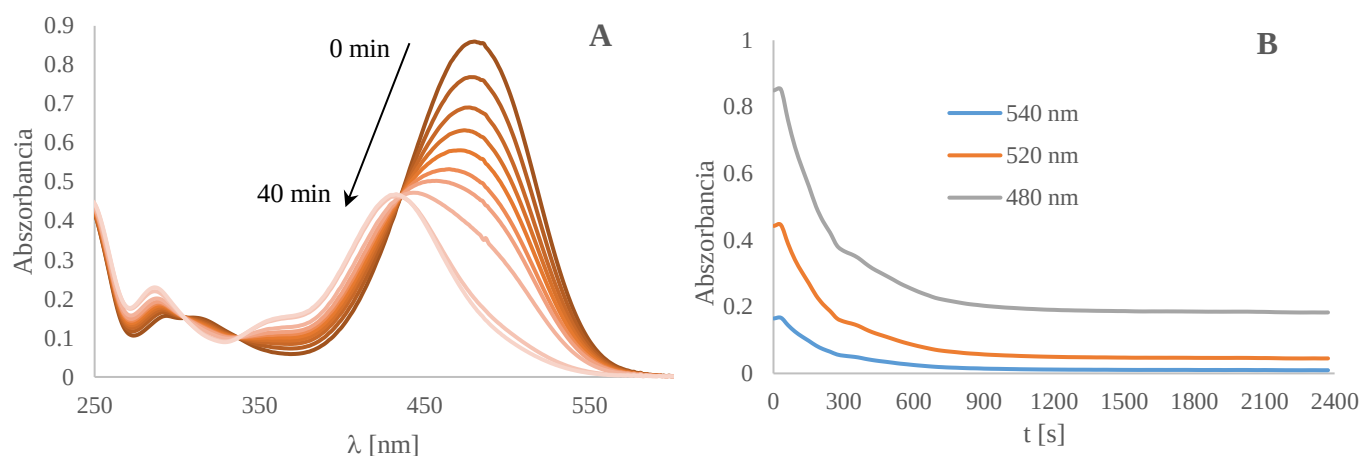
A számítás részletes menetét a függelék F3. fejezete tartalmazza.

Azonos mérési geometria mellett a BMG-372 kumarinszármazék transz → cisz fotoizomerizációs reakciójának kinetikáját vizsgáltuk (25. ábra).



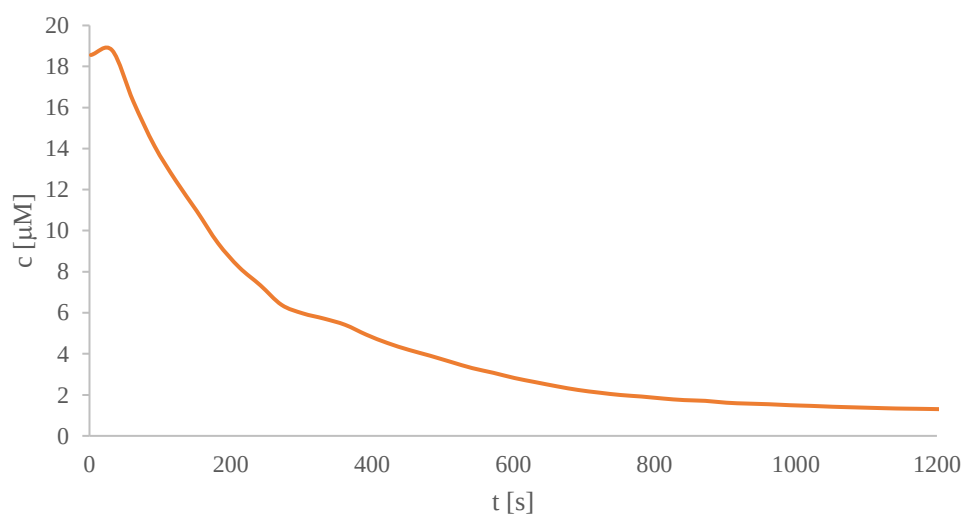
25. ábra: Transz → cisz izomerizációs reakció ~540 nm-es zöld LED-es besugárzás hatására

A transz formát 40 percen keresztül besugároztam az 540 nm-es LED-el. A mért spektrum a fotoizomerizáció előrehaladtával a kék tartomány fele tolódik, intenzitása csökken. A besugárzás végére a sötét narancssárga színű oldat citromsárgává változik. A spektrum időbeli változását $2 \cdot 10^{-5}$ M-os kezdeti koncentráció esetén szemléltettem (26.A ábra). Az abszorbancia időfüggését három hullámhosszon, 540 nm-en, 520 nm-en és 480 nm-en (a transz forma abszorpciós maximumán) vizsgáltam (26.B ábra).



26. ábra: A) A BMG-372 abszorpciós spektruma az idő előrehaladtával ($2 \cdot 10^{-5}$ M); B) abszorbancia időbeli változása három hullámhosszon;

A transz forma fogyását 540 nm-en számoltam ki, mivel a cisz forma ezen a hullámhosszon már nem, vagy csak nagyon kis mértékben abszorbeál. A moláris abszorpciós együttható ismeretében 540 nm-en meghatároztam a transz forma koncentrációjának időfüggését (27. ábra).



27. ábra: A transz forma koncentrációja az idő függvényében

A lineáris szakasz körülbelül 182 s-ig tart, a koncentráció ebben az időpillanatban 10^{-5} M, tehát gyakorlatilag a felére csökkent a transz forma mennyisége, a fogyás $9,17 \cdot 10^{-6}$ M. Az első percben (62 s) a LED-et még nem kapcsoltuk be, hogy a kezdeti koncentráció meghatározható legyen, így a vizsgált időtartam 120 s. Az oldat térfogata 2 ml, így az átalakult molekulák mennyisége:

$$n_{\text{cisz}} = 9,17 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \frac{2 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1,83 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

A LED-lámpa fényéből a minta által elnyelt fotonok mennyisége ismert az aktinometriás kísérletből ($1,07 \cdot 10^{-9} \text{ mol/s} \cdot h\nu$).

$$\frac{N_{h\nu}}{t} = \frac{1,83 \cdot 10^{-8} [\text{mol}]}{\Phi_{\text{ch}}^{t \rightarrow c} \cdot 120 [\text{s}]} = 1,07 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{s}} h\nu$$

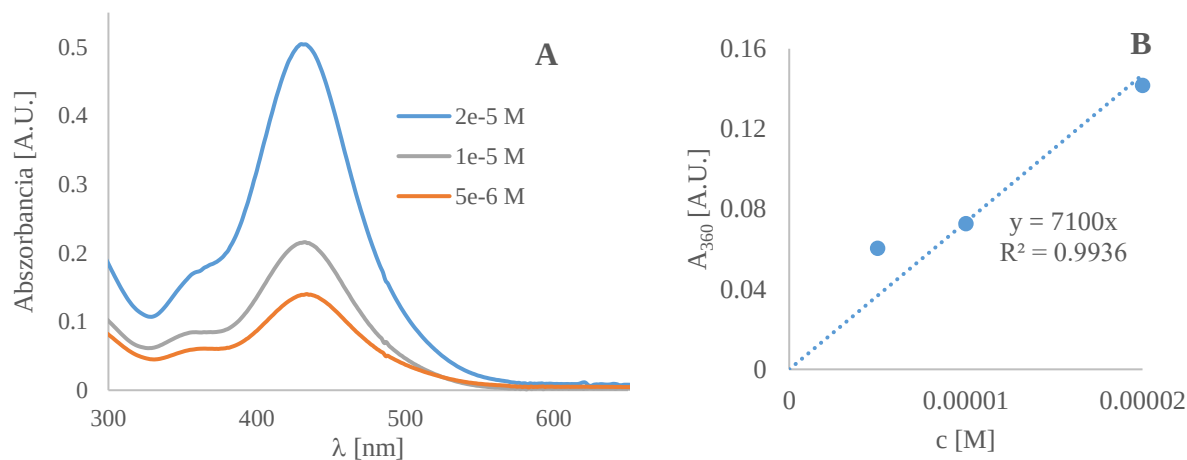
A kvantumhatásfokot a számítási módszerek részben ismertetett [35]-ös képlet segítségével határoztam meg. A kvantumhatásfok számításánál szükséges korrigálni az oldatok abszorbancia értékekével (könnyű belátni, hogy kétszer töményebb oldatban kétszer annyi termék keletkezik a fotokémiai reakció során időegység alatt). Ebben az esetben az aktinométer és a kumarin elnyelési spektrumának azt a szeletét integráljuk (F7. fejezet), ami a fényforrás spektrumával átfed, így korrigálva az alábbi értéket kapjuk:

$$\Phi_{\text{ch}}^{t \rightarrow c} = \frac{1,83 \cdot 10^{-8}}{120 \cdot 1,07 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{2,788}{4,238} = \mathbf{0,094}$$

5.1.2. A cisz-transz reakció mechanizmusának vizsgálata

5.1.2.1. A cisz forma abszorpciós koefficiensének vizsgálata

A BMG-372 cisz formájának abszorpciós maximuma acetonitrilben 432 nm-nél található ($\epsilon_{\text{max}} = 23400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, névleges érték). Mivel a transz és a cisz forma ezen a hullámhosszon hasonló mértékben nyel el, ezért 432 nm-en nem végeztünk kinetikai méréseket. A fotokémiai reakció kvantumhatásfokának meghatározásához a cisz forma abszorpciós koefficiensét 360 nm-en határoztam meg (28. ábra), ahol a transz forma elnyelése megfelelően kis érték.



28. ábra: A) A cisz-BMG-372 abszorpciós spektruma;

B) Az $A = f(c)$ adatpárra illesztett egyenes 360 nm-en

A munkánk során nem tudtuk biztosítani, hogy csak a *cisz* forma legyen jelen az elegyben, mivel már a fotométer általi bevilágítás hatására elkezdődik a *cisz* → *transz* visszaalakulás.

A *transz* → *cisz* reakciót elvégeztük úgy, hogy 5 perc zöld LED-es bevilágítás után a mintát spektrofotométerbe helyeztük, és 550 nm-en gerjesztve tovább próbáltuk tolni a *cisz* → *transz* reakciót. A kísérlet másfél óráig tartott, az emissziós intenzitás a mérés elején kis mértékben csökkent, majd beállt egy egyensúly, viszont az emisszió soha nem csökkent 0-ra (a *cisz* formában nem mértünk fluoreszcens emissziót), vagyis tiszta *cisz* formát soha nem tudtunk mérni. Ezért a továbbiakban úgy számoltunk, hogy a *cisz* forma oldata mindig tartalmaz ~ 9% *transz* formájú kumarint.

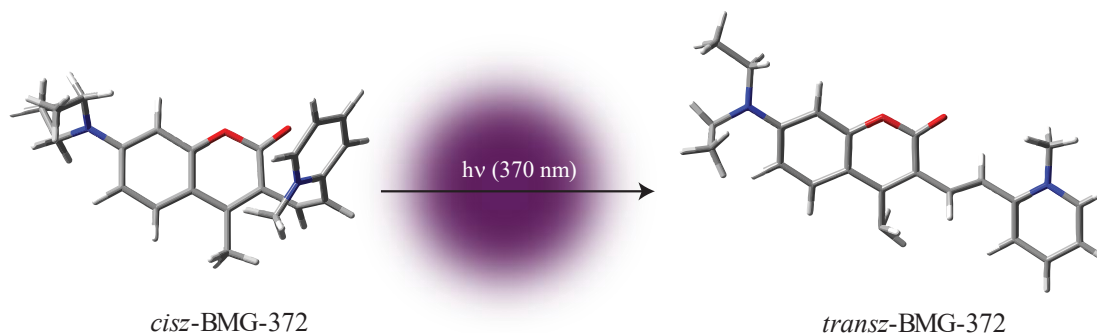
5.1.2.2. A *cisz-transz* reakció kvantumhatásfoka

A 370 nm-es névleges hullámhosszú LED esetében a minta által elnyelt fotonok mennyiségét ferrioxalát aktinometriás módszerrel határoztam meg. A kísérlet menetét az F5. fejezetben mutatom be.

$$\frac{N_{hv}}{t} = \frac{2,68 \cdot 10^{-7} [mol]}{1 \cdot 60 [s]} = 4,52 \cdot 10^{-9} \frac{mol}{s} hv$$

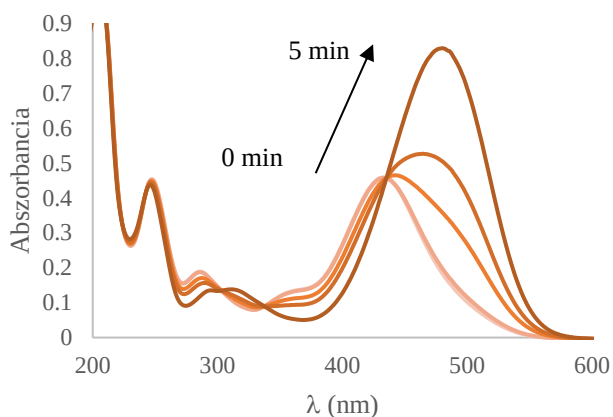
A *transz* kumarinszármazékból acetonitril $2 \cdot 10^{-5}$ M-os oldatot készítettem. A *cisz* → *transz* átalakulás vizsgálatához először a *transz* → *cisz* reakció kell végbemenjen. 10 W-os, 540 nm-es névleges hullámhosszúságú LED-modullal világítottam be a *transz* forma oldatát 10 percen keresztül, ezalatt a reakció a *transz* → *cisz* átalakulás a kinetikai görbe alapján elért egy dinamikus egyensúlyi állapotot, az oldat színe sötét narancssárgából citromsárgává változott.

A *cisz* → *transz* reakció vizsgálatához a 370 nm-es UV-LED-el világítottam be a *cisz* forma $2 \cdot 10^{-5}$ M-os oldatát (29. ábra), az átalakulás időfüggését 10 percen keresztül figyeltem 286, 360 és 480 nm-en.



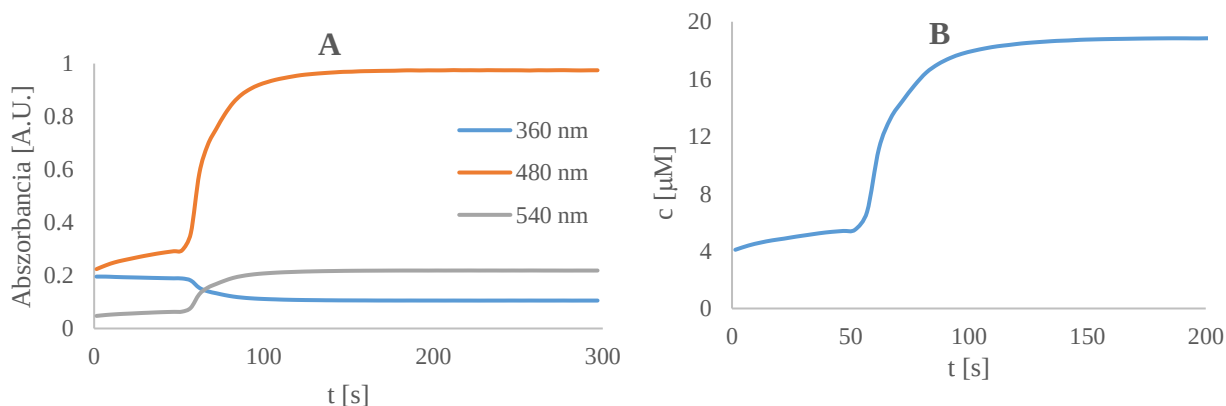
A kinetikai görbe alapján az UV-LED bekapcsolásakor a reakció szinte pillanatok alatt végbemegy, nagyságrendekkel gyorsabb, mint a $\text{transz} \rightarrow \text{cisz}$ reakció (30. és 31.A ábra). Mivel 360 és 480 nm-en a cisz és transz forma egyaránt abszorbeál, az abszorbancia időbeli változása itt egy komplex folyamat, hiszen fogyó cisz és keletkező transz forma eltérő mértékben járul hozzá az elnyeléshez az idő előrehaladásával.

Ezért az abszorbancia időfüggését 540 nm-en mértük. Ezen a hullámhosszon a cisz forma abszorbanciája már elhanyagolható. A módszer hiányossága, hogy a transz forma az UV-LED emissziós tartományában kis mértékben elnyel, ezért a $\text{transz} \rightarrow \text{cisz}$ visszaalakulás is végbemegy.



30. ábra: $2 \cdot 10^{-5}$ M cisz-BMG abszorpciós spektruma UV-LED bevilágítás hatására;

Ismert a transz forma abszorpciós együtthatója 540 nm-en ($\epsilon_{540} = 12900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), így a koncentráció minden időpontban meghatározható. A 31.B ábrán látható, hogy kezdetben is van az oldatban maradék transz forma ($c_0 = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).



31. ábra: A) Az abszorbancia időfüggése 360, 480 és 540 nm-en B) Koncentrációváltozás UV-LED-es besugárzás hatására

Az UV-LED-et 50 másodperc után kapcsoltam be, viszont a bekapcsolás előtt is az abszorbancia növekedését tapasztaltam. Ez annak köszönhető, hogy a fotométer lámpája is gerjesztheti a cisz $\rightarrow$ transz fotokémiai reakciót. A lineáris tartomány a LED bekapcsolásától ~ 10 s, ezalatt $5,86 \cdot 10^{-8}$ M transz termék keletkezik. A keletkezett transz forma mennyisége mólokban kifejezve:

$$n_{transz} = 5,86 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \frac{2 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

Az UV-LED elnyelt fotonmennyisége ismert az aktinometriás kísérletből. A kvantumhatásfokot számítási módszerek részben ismertetett [35]-ös képlet segítségével határoztam meg. A korrekciónál az aktinométer és a cisz kumarin elnyelési spektrumának azt a szeletét integráltam, ami a fényforrás spektrumával átfed (F8. fejezet).

$$\Phi_{ch}^{c \rightarrow t} = \frac{1,17 \cdot 10^{-8} [\text{mol}]}{10 [\text{s}] \cdot 5,02 \cdot 10^{-9} [\text{mol/s}]} \cdot \frac{16,04}{6,54} = 0,57$$

Az így számított kvantumhatásfok a két, ellentétes irányú reakció eredője, mert a cisz forma oldata mindig tartalmaz kis mennyiségű át nem alakult transz formát, és az UV-LED emissziós spektrumában mindkét forma elnyel.

5.2. Fotokémiai reakció kvantumhatásfokának meghatározása fluorimetriával

A fotométer a kinetikai mérés esetén 10 másodpercenként vesz fel egy spektrumot, de ha ennél kisebb időtartamot veszünk fel, akkor sem biztosítható teljesen a mérés pontossága. Emellett a kevertetés, és a besugárzási idő pontos mérése is problémát jelenthet, és bizonytalanná teszi az eredményeket.

Egy spektrofluoriméter esetében a mérési pontokat akár egy másodperces gyakorisággal felvehetjük. További előnye a készüléknek, hogy a mintára bocsátott fény hullámhossza finoman hangolható, nincs szükség egyéb optikai elemek beiktatására a kísérletekhez. A felsorolt előnyöket kihasználva megvizsgáltuk a transz $\rightarrow$ cisz, majd a cisz $\rightarrow$ transz átalakulás kinetikáját fluoriméterrel. A vizsgálat során a transz forma emisszióját mértük, ennek alapján következtettünk a koncentráció viszonyokra.

Az abszorpciós spektrumok alapján kiválasztottuk az ideális gerjesztési hullámhosszakat. A transz és cisz forma abszorpciós spektruma jelentősen átfed, azonban 550 nm-en már a cisz formának nincs elnyelése, ezért a transz formát ezen a hullámhosszon gerjesztettük. A cisz forma esetében 360 nm-en van egy gyenge abszorpciós sáv, ezen a hullámhosszon a transz forma

elnyelése ennek körülbelül harmada ($\varepsilon_{cis\ 360} = 7,1 \cdot 10^3\ M^{-1}cm^{-1}$, $\varepsilon_{trans\ 360} = 2,7 \cdot 10^3\ M^{-1}cm^{-1}$).

5.2.1. A transz-cisz reakció kvantumhatásfoka

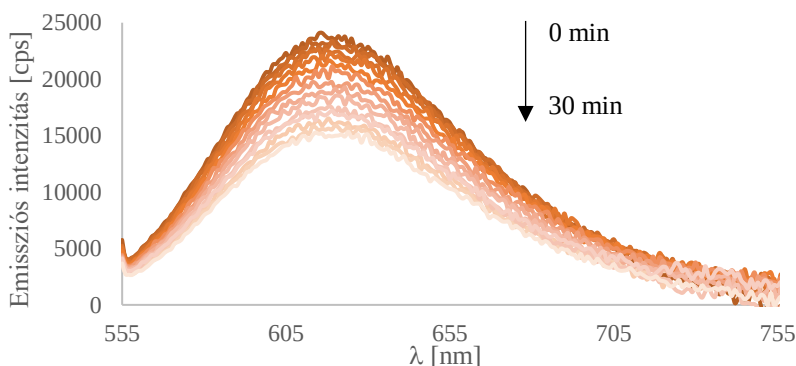
A fluoriméter lámpájának fényét a beépített monokromátor hullámhossz szerint felbontotta, a kísérletekhez használt 550 nm hullámhosszúságú fényből a minta által elnyelt fotonok mennyiségét $Ru(bpy)_3Cl_2$ -DFA aktinometriás módszerrel határoztam meg.

$$\frac{N_{hv}}{t} = 1,55 \cdot 10^{-11} \frac{mol}{s} hv$$

A számítás menetét a függelék F4. fejezetében ismertetem.

Kvarcküvetébe bemértem 2 ml-t a BMG-372 10^{-6} M-os oldatból, amelyet fénytől elzárva fluoriméterbe helyeztem. 11-szer egymás után felvettem az oldat emissziós spektrumát 550 nm-es gerjesztés és 2 nm-es résszélesség mellett.

A spektrumok sávintenzitása csökkent, de a sávalak nem változott (32. ábra). Ez arra utal, hogy a keletkező cisz forma nem jut gerjesztett állapotba, vagy a gerjesztett cisz forma nem emittál. Mindkét esetben tisztán mérhető a transz forma fogyása, és nem kell a cisz forma visszaalakulásával korrigálni.

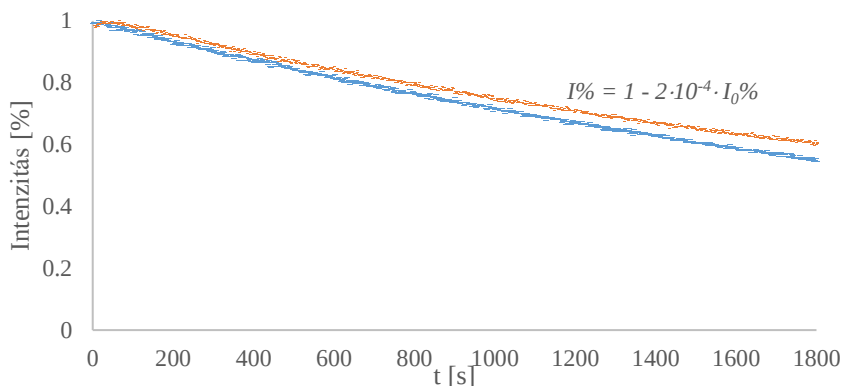


32. ábra: Az emissziós spektrum változása 550 nm-es gerjesztéssel az idő függvényében

Mivel a fluoriméterben a gerjesztő monokromátor a besugárzó fényt hullámhosszak szerint felbontja, a mintát sokkal kisebb intenzitású fény éri, mint a fotometriás kísérletekben LED-eket használva. Az átalakulást emiatt hosszabb időn keresztül kellett vizsgálnunk (fél óra), hogy látható változásokat tapasztaljunk, és pontos méréseket hajthassunk végre.

A kinetikai méréshez kvarcküvetébe bemértem 2 ml *transz*-BMG-372 10^{-6} M-os acetonitriles oldatát, amelyet fénytől elzárva fluoriméterbe helyeztem. Fél órán keresztül 550 nm-en besugároztam az oldatot, és az idő függvényében mértem az intenzitás csökkenését. Az

intenzitás %-ban kifejezett változását a 33. ábra szemlélteti. Azonos mérési feltételek mellett a mérést kétszer végeztem el. Az intenzitásváltozást a besugárzást követő 10 percen lineárisnak tekintettem.



33. ábra: Az emissziós intenzitás időfüggése 550 nm-es gerjesztés mellett

A cisz forma képződéséből mindkét esetben meghatároztam az átalakult molekulák mennyiségét. Az első minta esetén:

$$n_{cisz} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot \frac{2 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$$

Mivel a fluoriméterben a xenonlámpa fényét nagyon szűk tartományra limitáljuk, ebben az esetben egyszerűbb korrekciót alkalmaztam, és a kvantumhatásfokot a görbék alatti terület helyett a gerjesztő fény hullámhosszán (550 nm-en) mért abszorbanancia értékek arányával szoroztam. A kvantumhatásfok korrigált értékét az alábbi módon határoztam meg:

$$\Phi_{ch}^{t \rightarrow c} = \frac{n_{cisz} [\text{mol}]}{t [\text{s}] \cdot h\nu [\text{mol/s}]} \cdot \frac{A_{550 \text{ Rubpy}} [-]}{A_{550 \text{ transz}} [-]}$$

4. táblázat: A kvantumhatásfok meghatározása

N_{hv}/t	$t [\text{s}]$	$c_{0 \text{ transz}} [\text{M}]$	$c_{cisz} [\text{M}]$	$n_{cisz} [\text{mol}]$	$A_{\text{Rubpy}}_{\lambda=550 \text{ nm}}$	$A_{\text{transz}}_{\lambda=550 \text{ nm}}$	$\Phi_{ch}^{t \rightarrow c}$	$\Phi_{ch}^{t \rightarrow c}$
$1,55 \cdot 10^{-11}$	600	10^{-6}	$1,79 \cdot 10^{-7}$	$3,59 \cdot 10^{-10}$	0,055	0,0068	0,11	0,096
			$1,49 \cdot 10^{-7}$	$2,99 \cdot 10^{-10}$			0,09	

A fluorimetriával meghatározott kvantumhatásfok ($\Phi_{ch}^{t \rightarrow c} = \mathbf{0,096}$) jó egyezést mutat a fotometriával meghatározott értékkel ($\Phi_{ch}^{c \rightarrow t} = \mathbf{0,094}$). Az abszorpciós mérésen alapuló vizsgálat során a zöld LED emissziós spektrumát nem tudtuk teljes mértékben a kísérleteinkhez igazítani, így a cisz $\rightarrow$ transz reakciót nem lehetett teljesen megakadályozni. A cisz forma elnyelése 540 nm

felett azonban már nem számottevő, így a fluoriméterrel kapott értékhez képest a kvantumhatásfok alig tér el.

A spektrofluoriméter monokromátorával a gerjesztési hullámhossz tetszőlegesen választható, így a mintára csak 550 nm-es hullámhosszú fény érkezik, szűk hullámhossz tartományában. Ezért nagyon kis valószínűsége van a cisz forma visszaalakulásának, így pontosabb értéket kaphatunk a fotokémiai reakció kvantumhatásfokára.

5.2.2. A cisz-transz reakció kvantumhatásfoka

A fluoriméter fotonfluxusának értékét 360 nm-en ferrioxalát aktinométeres módszerrel határoztuk meg, a számítás menetét a függelék F6. fejezetben ismertetem. A minta által elnyelt fotonok mennyisége:

$$\frac{N_{hv}}{t} = 5,71 \cdot 10^{-10} \frac{mol}{s} h\nu$$

A cisz $\rightarrow$ transz átalakulás nagyon rövid idő alatt megy végbe, ezért a fotometriás kinetikai mérés pontosságát még nehezebb biztosítani, mint a transz $\rightarrow$ cisz reakció esetében.

A kumarinszármazék 10^{-6} M-os oldatát készítettem el keverővel ellátott kvarcküvetében, és 5 percig besugároztam az 540 nm-es zöld LED-lámpával, a transz $\rightarrow$ cisz reakció nagy mértékben lejátsszódik.

Az így elkészült oldatot fénytől elzárva fluoriméterbe helyeztem. A fluoriméteren a gerjesztési hullámhosszt 360 nm-re, a résszélességet 3 nm-re állítottam. Az emissziós intenzitást 618 nm-en, a transz forma emissziós sávmaximumában mértem 30 percen keresztül. A berendezés 25 °C-ra volt termosztálva.

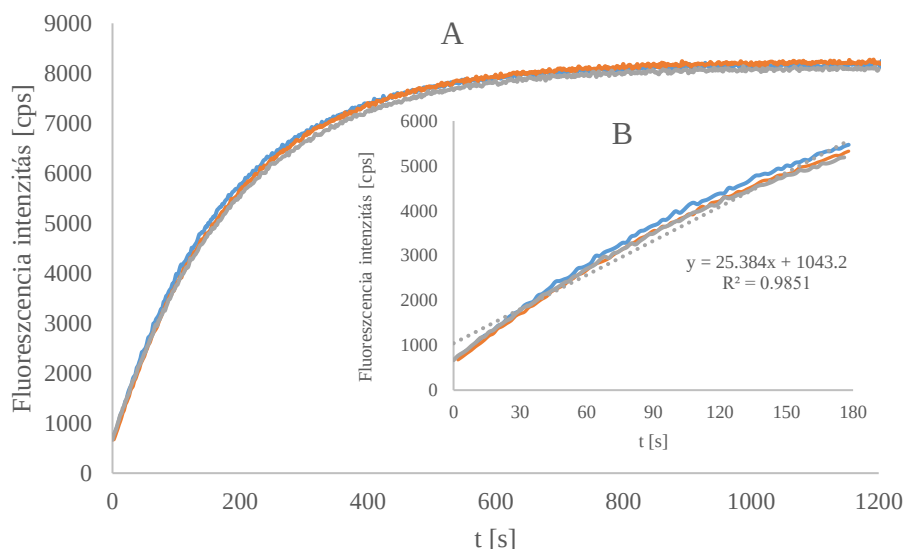
Kezdetben az emissziós intenzitás értéke nem zérus (34. A ábra), ez annak tudható be, hogy az elegyben maradt a transz formából (~9% mol%).

A konverziót 100%-nak, vagyis a transz-kumarin végső koncentrációját 10^{-6} M-nak tekintjük, ez alapján meghatározható a kezdeti transz-kumarin koncentráció, és a koncentráció a lineáris szakasz végén. A kettő közti különbség a keletkezett transz-kumarin koncentrációja. A lineáris szakasz ~180 másodpercig tart (34.B ábra). A kvantumhatásfok meghatározásánál a ferrioxalát és a kumarin kezdeti összetételű oldatának 360 nm-en mért abszorbancia értékeivel korrigáltam. A kumarin oldat tartalmaz transz formájú kumarint, ezért a korrekcióhoz használt abszorbancia értéket az alábbi módon számoltam ki (10^{-6} M-os oldatra):

$$A_{BMG} = 9\% \cdot A_{transz} + 91\% \cdot A_{cisz} = 0,0086$$

A kvantumhatásfok számításához az alábbi képletet alkalmaztam:

$$\Phi_{Ch}^{c \rightarrow t} = \frac{n_{transz} [mol]}{t [s] \cdot h\nu [mol/s]} \cdot \frac{A_{ferri}}{A_{BMG}}$$



34. ábra: A) Emissziós intenzitás időfüggése 360 nm-es besugárzás esetén

B) Az intenzitásváltozás lineáris szakasza (180 s)

A kapott eredményeket a 18. táblázatban foglaltam össze.

5. táblázat: A kvantumhatásfok meghatározása három párhuzamos kísérletben

N_{hv}/t	$t [s]$	$C_{0-cisz} [M]$	$C_{transz} [M]$	$n_{transz} [mol]$	$A_{ferriox.}$	A_{BMG}	$\Phi_{Ch}^{c \rightarrow t}$	$\Phi_{Ch}^{c \rightarrow t}$
					$\lambda = 360 \text{ nm}$	$\lambda = 360 \text{ nm}$		
$5,71 \cdot 10^{-10}$	180	10^{-6}	$5,89 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-9}$	0,47	0,0087	0,62	0,60
			$5,72 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-9}$			0,60	
			$5,69 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-9}$			0,60	

A fluorimetriával meghatározott kvantumhatásfok értéket ($\Phi_{Ch}^{c \rightarrow t} = 0,60$) összehasonlítva a fotometriásan meghatározott értékkel ($\Phi_{Ch}^{c \rightarrow t} = 0,57$), megállapítható, hogy a két érték jó egyezést mutat. Az UV-LED emissziós tartományában (355 – 395 nm) a transz forma elnyelése jelentős, a két forma optikai sűrűsége változik, pontosan csak egy-egy hullámhosszra adható meg. A fluoriméterrel szűk tartományban, 360 nm-en gerjesztettünk, ahol ismert mindkét forma abszorpciós koefficiense, és az egyes formák koncentrációváltozása pontosabban számolható.

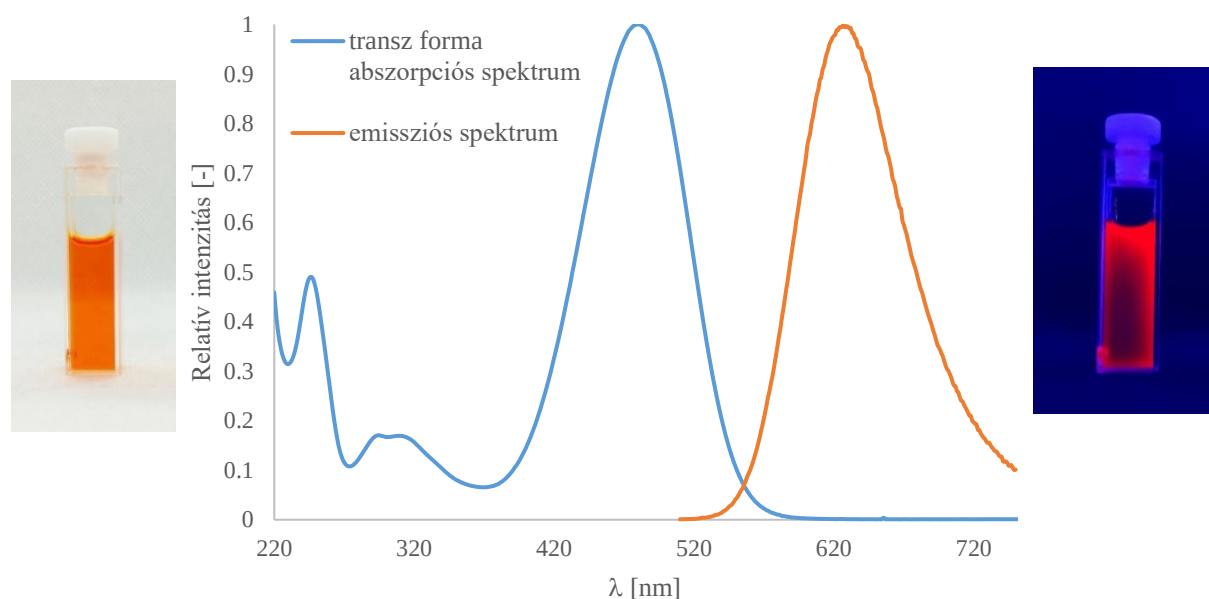
Mivel a kezdeti elegyben mindig van kis mennyiségben transz formájú kumarin, ez mindkét esetben kis mértékű hibát okozhat a kvantumhatásfok meghatározásánál.

5.3. A fluoreszcencia kvantumhatásfok meghatározása

A fotokémiai reakció mellett fotofizikai úton is leadhatja energiáját a gerjesztett állapotú molekula. Ennek három lehetséges útja a fluoreszcencia, a belső konverzió és a spinváltó átmenet (kumarinok esetében ez utóbbi nem jellemző).

A BMG-372 emissziós spektruma acetonitrilben jól mérhető, az emissziós intenzitás maximuma 618 nm-en található (35. ábra). Az eddigi kísérletek azt mutatták, hogy a cisz forma emissziója nem mérhető, és az emisszió csak a transz formához köthető. A Stokes-eltolódás jelentős 4609 cm^{-1} (137 nm), a cisz forma Stokes-eltolódása már 6808 cm^{-1} (183 nm) lenne, ami kumarinoknál szokatlanul nagy érték, így kizárható, hogy az emissziós sáv ettől a speciesztől származna. A cisz forma valószínűleg más, nemsugárzó átmenettel adja le gerjesztési energiáját.

A transz forma normált $S_0 \rightarrow S_1$ átmenethez tartozó abszorpciós sávja és az emissziós spektrum egymással tükörképi viszonyban vannak, ez is erősíti a feltevést, hogy csak a transz formától ered a fluoreszcens emisszió.



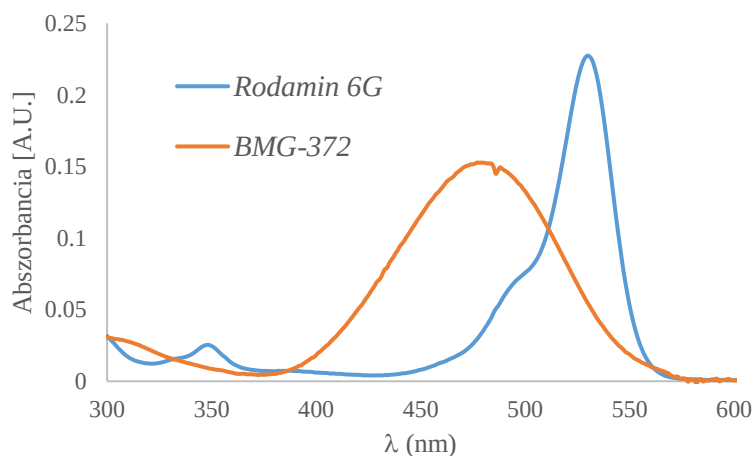
35. ábra: A transz-BMG-372 oldata látható fényben és UV-fény alatt, a transz forma normált abszorpciós és emissziós spektruma

Spektrofluoriméter és UV-látható spektrofotométer segítségével a BMG-372 fluoreszcencia kvantumhatásfokát (Φ_f) és a fluoreszcencia élettartamot (τ_f) kívántuk meghatározni.

5.3.1. A fluoreszcencia kvantumhatások meghatározása R6G standarddal acetonitril oldatban

A fluoreszcencia kvantumhatásokat ismert fluoreszcencia kvantumhatásfokú referencia vegyület segítségével határoztam meg a mérési módszerek 3.3.2.3. fejezetben ismertett módon.

Referencia vegyületként rodamin 6G etanolos oldatát használtam, melynek abszorpciós és emissziós spektruma átfed a transz forma spektrumaival (36. és 37. ábra).



36. ábra: A rodamin 6G ($2 \cdot 10^{-7}$ M, etanol) és a BMG-372 ($4 \cdot 10^{-7}$ M, acetonitril) abszorpciós spektruma, $l = 10$ cm

A kísérlet megtervezésekor a gerjesztési hullámhossz kiválasztása összetett feladat volt, mivel az emissziós spektrum felvételének rövid ideje alatt is megvalósul fotokémiai reakció. Azért, hogy ezzel a hatással számolni tudjunk, az emissziós spektrum felvételével azonos résszélességet alkalmazva kinetikai mérést végeztünk.

Gerjesztési hullámhossznak 500 nm-t választottunk. Az emissziós intenzitás egy óra alatt kevesebb, mint felére csökkent, majd ~ 1 óra alatt dinamikus egyensúly állt be (a transz forma átalakulásával párhuzamosan a cisz forma elkezd visszaalakulni).

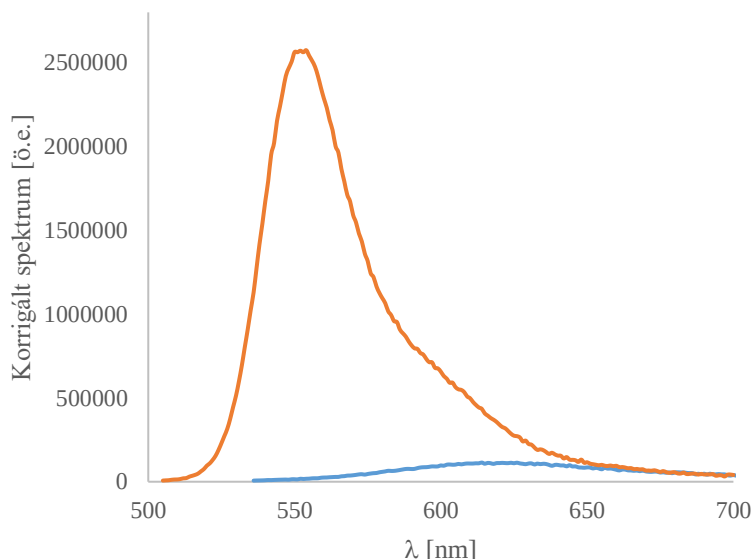
Egy spektrum felvétele alatt 500 nm-es gerjesztő fényt alkalmazva a koncentráció 7%-kal csökkent, ami már jelentős hibát okozhatna a kvantumhatások mérésben. A spektrumot az intenzitáscsökkenéssel korrigálva arra jutottunk, hogy csak minimális változást okoz egy spektrum felvétele alatt, a korrekció részleteit az F10. fejezetben tárgyalom.

A mintát és a standardot ugyanazon a hullámhosszon, azonos résszélességgel mérve meghatározhatóak a kvantumhatások számolásához szükséges integrált intenzitás értékek.

500 nm-es gerjesztéssel felvehető a teljes emissziós spektrum. Ezen a gerjesztési hullámhosszon az intenzitás értékek még mindig jóval kisebbek a rodamin 6G standardnál kapott értékeknél. A rodamin 6G optikai sűrűséggel korrigált fluoreszcencia intenzitása 10-szerese a kumarinszármazék esetén kapott értéknek, ezt jól szemlélteti a 37. ábra.

Az optikai sűrűségeket a BMG-372 acetonnitriles, a rodamin 6G etanolos oldatában UV-Vis spektrofotométerrel határoztam meg 500 nm-en. Azonos koncentrációjú oldatokkal dolgoztunk, mint az emissziós spektrumok mérésénél, ezért, hogy jól mérhető spektrumokat kapjunk, megnöveltük az optikai úthosszt, és 10 cm-es kvarcküvetében mértünk.

A két arányból (I/OD , I_r/OD_r) következtetni lehet a kvantumhatásfokok arányára is, a rodamin 6G kvantumhatásfoka nagyon nagy, 0,94-es érték, a BMG 372 kvantumhatásfoka ennek körülbelül tizede, 0,1 körüli érték lesz.



37. ábra: A rodamin 6G referenciavegyület (narancssárga) és a BMG-372 fotokapcsoló (kék) optikai sűrűséggel korrigált fluoreszcencia spektruma

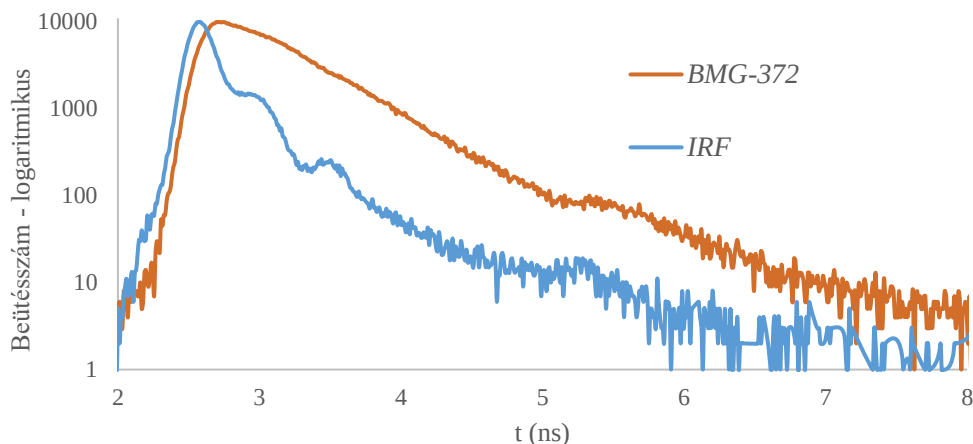
A [25] összefüggés segítségével kiszámítható a transz-BMG-372 minta fluoreszcencia kvantumhatásfoka:

$$\Phi_f = 0,94 \cdot \frac{1,62 \cdot 10^6}{9,78 \cdot 10^6} \cdot \frac{0,075}{0,133} \cdot \frac{1,34^2}{1,36^2} = \mathbf{0,091}$$

5.3.2. A fluoreszcencia élettartam meghatározása

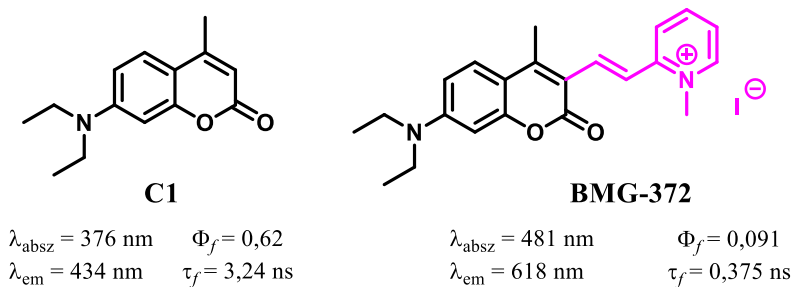
A BMG-372 acetonnitriles oldatát időfelbontásos fluoreszcencia kísérlettel meghatározható a fluoreszcencia lecsengési ideje (τ_f). Az IRF (Instrument Reference Function) a lézerimpulzus

detektálórendszer által torzított jelének az időfüggése, amellyel a program a függvény illesztéskor automatikusan korrigál. A Rayleigh-szórás kiszűrése érdekében a berendezést kiegészítettük egy 540 nm-es alulvágó optikai szűrővel, amelyet az IRF mérésekor eltávolítottunk. A lecsengésre exponenciális görbét illesztve meghatározható a fluoreszcencia lecsengési ideje, mely $\tau_f \sim 375$ ps (38. ábra). További exponenciális tagok hozzáadásával nem kaptunk pontosabb illeszkedést, a fluoreszcencia lecsengés tehát egyetlen exponenciális taggal leírható.



38. ábra: A BMG-372 fluoreszcencia lecsengése acetonitriles oldatban

A Stokes-eltolódást, a fluoreszcencia kvantumhatásfokok és a lecsengési időt összevettem más, szerkezetében hasonló kumarin jellemzőivel.



39. ábra: A kumarin 1 és BMG-372 fotofizikai jellemzői acetonitrilben

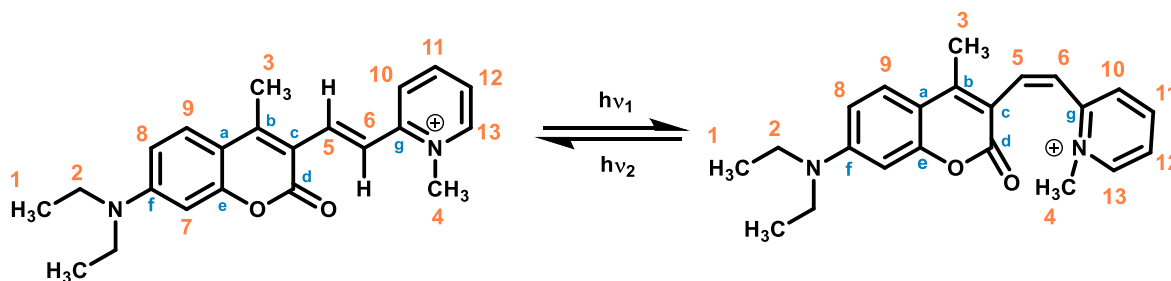
A kumarin 1 (C1) szerkezete annyiban tér el az általam vizsgált kumarin származéktól, hogy 3-as helyzetben nincs szubsztitúció, tehát a vegyület nem képes fotoizomerizációra (39. ábra). A kumarin 1-hez képest a BMG-372 abszorpciós és emissziós sávmaximumaira jelentős vöröseltolódás jellemző, amely a vegyület kiterjedt konjugációjú π -elektronrendszerének köszönhető. A vegyület Stokes-eltolódása 4206 cm^{-1} , kisebb, mint az általunk vizsgált vegyületé (4609 cm^{-1}), ez a megnövekedett töltéstranszfer jellegnek köszönhető. ²²

A kumarin 1 esetében a fluoreszcencia kvantumhatásfok $\Phi_f = 0,73$, a fluoreszcencia élettartam $\tau_f = 3,4$ ns. Elmondható tehát, hogy mind a fluoreszcencia kvantumhatásfok, mind a lecsengési idő csökken a szubsztitúció hatására. A kvantumhatásfokok közötti kapcsolatra igaz, hogy az összegük 1-et kell adjon. A transz $\rightarrow$ cisz fotokémiai reakció kvantumhatásfoka $\Phi_{Ch}^{t \rightarrow c} = 0,096$, tehát valószínűsíthető, hogy a szubsztitúció a sugárzásmentes kioltási csatornákat is megnyitja.

5.4. Szerkezetek igazolása NMR-spektroszkópiával

Az NMR-mintákhoz 10 mg/ml koncentrációjú oldatot készítettem deuterált acetonitrillel, melyet ketté osztottam. Az oldat egyik felét NMR-csőbe töltöttem, ez volt a transz forma NMR-mintája.

Az oldat másik felét üvegcsébe töltve 10 W-os, 540 nm-es névleges hullámhosszú LED-modullal világítottam be ~ 20 percig, 5 percenként az oldatot összeráztam. Az üvegcséből az oldatot NMR-csőbe mértem, ez volt a cisz forma NMR-mintája. A spektrumokban referenciajelként a deuterált acetonitril jeleit használtam (^1H -NMR-ben az 1,94 ppm-nél található kvintett jelet, ^{13}C -NMR-ben az 1,29 ppm-nél található szeptett jelet). A spektrumfejtés során a 40. ábrán látható számozást használtam.



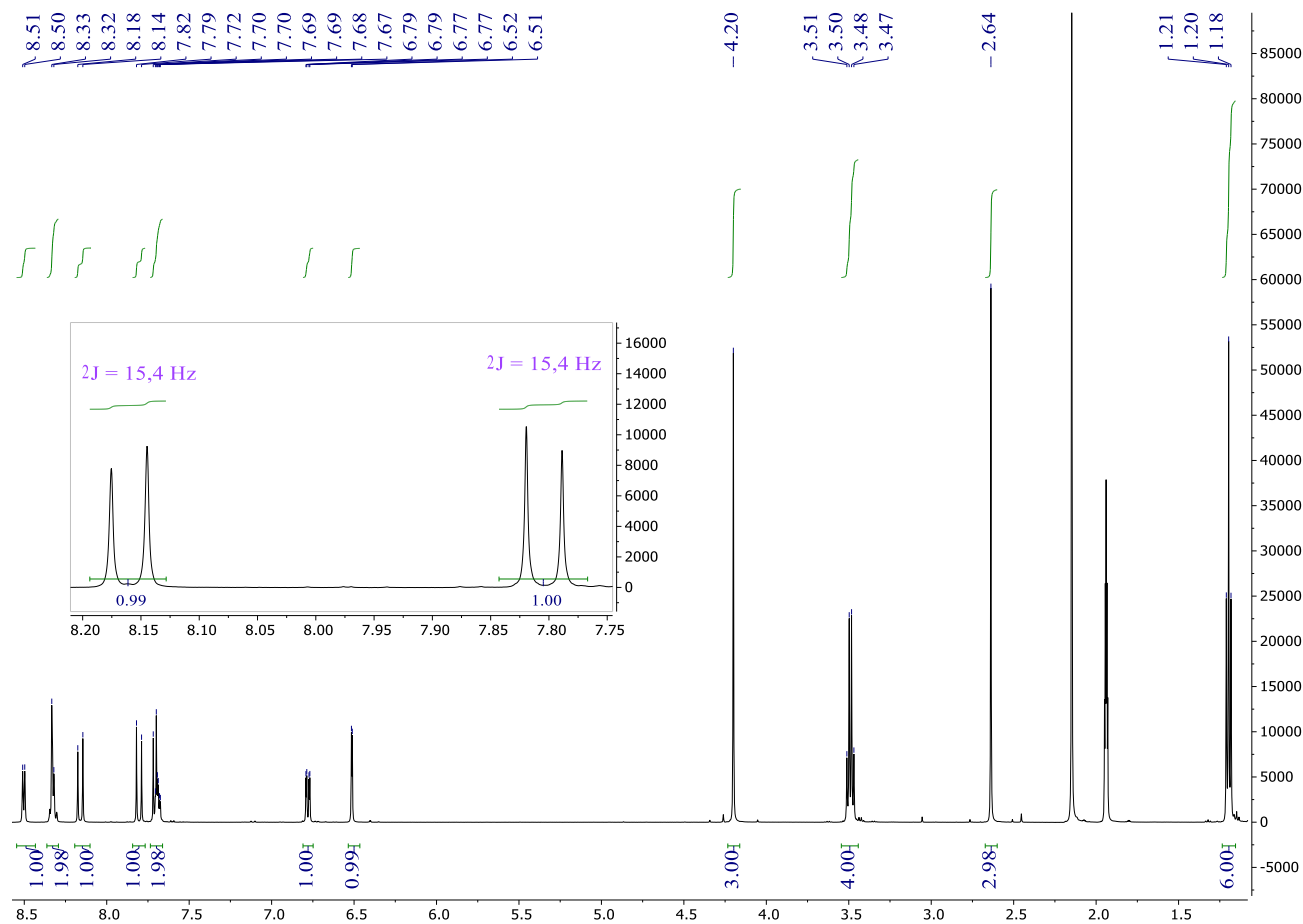
40. ábra: A transz-BMG-372 és cisz-BMG-372 reverzibilis átalakulása

5.4.1. A transz forma NMR-spektrumai

Az ^1H -NMR spektrumokon az alifás részen található jelek kémiai eltolódásai a transz és a cisz forma esetén nagyjából azonosak, a transz forma jeleire néhány tized ppm-mel nagyobb kémiai eltolódások jellemzőek. Az 1,20 ppm-nél található triplett jel az 1-es metil-csoportok jele. A 2,64 ppm-nél található szingulett jel a 3-as metilcsoportéhoz tartozik (jobban árnyékolt, mint a piridin-N-hez kapcsolódó metilcsoport protonjai). A 4,20 ppm-nél látható szingulett következtetésképp a 4-es metilcsoport protonjaihoz tartozik. Az aromás régióban, 6,51 ppm-nél található jel a 7-es protonhoz tartozik, amely *meta*-csatolás miatt hasad fel dublettre. A 6,78 ppm-nél található dupla

dublett jel a **8**-as protonhoz rendelhető. A dupla dublett hasadást az *orto*- és *meta*-helyzetű protonok idézik elő. 7,72 ppm-nél egy dublett jel (**9**-es proton) részben átfed a **10**-es proton jelével.

A 7,80 ppm-nél és 8,16 ppm-nél található dublettek az **5**-ös és **6**-os protonokhoz tartoznak, felhasadásuk jellegzetes háztető-effektus. A 8,32 ppm-nél található felhasadt dublett (multiplett) a **11**-es és **12**-es protonokhoz rendelhető, míg a 8,50 ppm-nél látható dublett közvetlenül a nitrogén mellett található **13**-as proton (a N erős elektronszívó hatása érvényesül, a proton kevésbé árnyékolt).

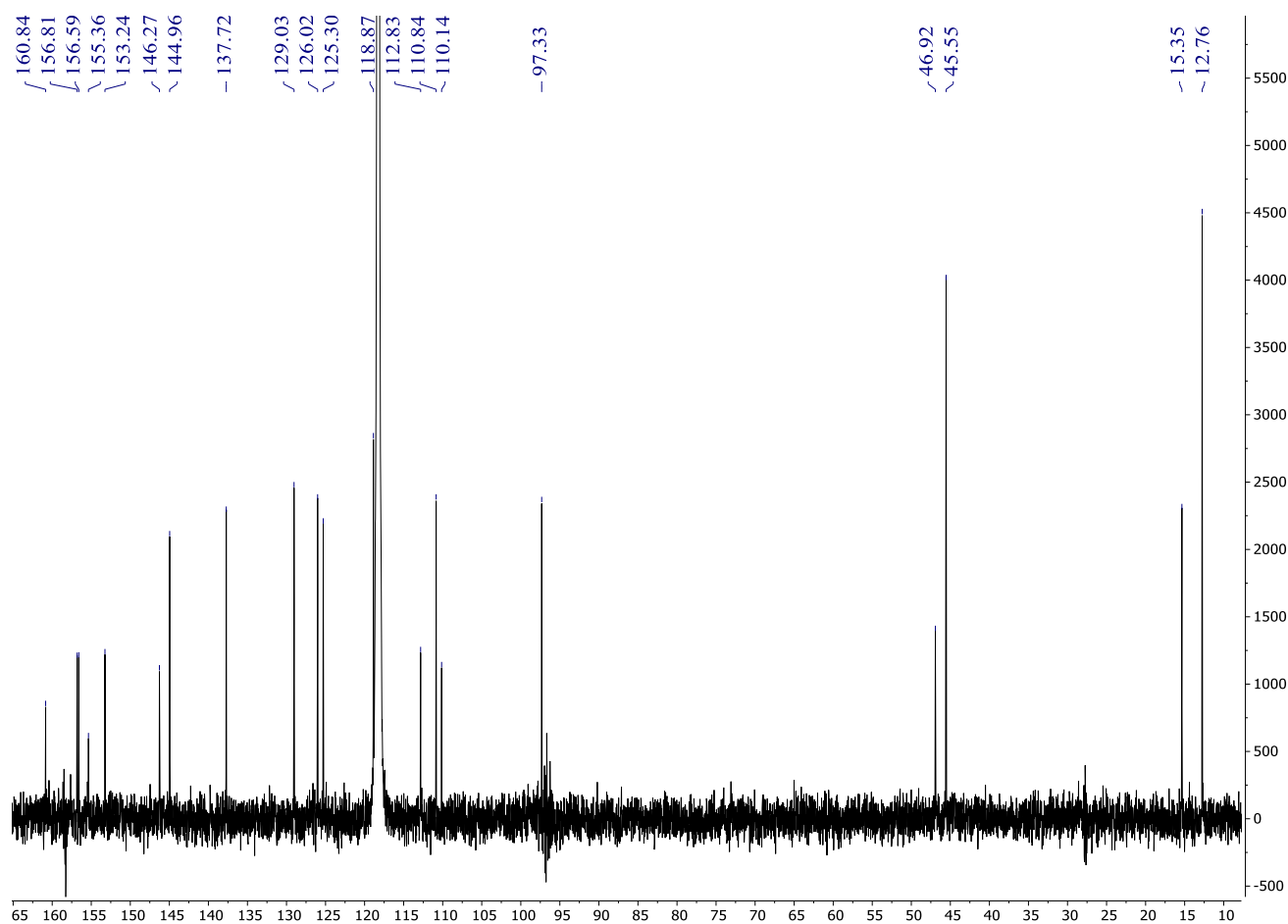


41. ábra: A transz-BMG-372 ^1H -NMR spektruma (500 MHz, Acetonitril- d_3)

A transz forma ^{13}C -NMR spektrumában beazonosítható a vegyület összes szénatomja. A 12,7 ppm-nél található az **1**-es metilcsoportokhoz rendelhető jel, 15,3 ppm-nél a **3**-as metil-csoport jele. A **2**-es metilén-csoportok jele 45,5 ppm-nél található, és 46,9 ppm-nél, a legkevésbé árnyékolt metil-szénatom, a **4**-es található. Az ^1H -NMR spektrumhoz hasonlóan a legkisebb kémiai eltolódású aromás jel a **7**-es szénatomhoz köthető (97,3 ppm-nél), az aromás gyűrűn található másik tercier szén, a **8**-as 110,8 ppm-nél ad jelet. A 110,1 ppm-nél és 112,8 ppm-nél található

kisebb intenzitású jelek valószínűleg kvaterner szénatomokhoz, az **a**-hoz és a **c**-hez rendelhető. A kvaterner jelek közül 160,8 ppm-nél található a karbonil szénatom (**d**), 156,8 ppm-nél az oxigénhez kapcsolódó **e** szénatom, 156,6 ppm-nél a **g** szénatom, 153,2 ppm-nél az **f**, és 146,3 ppm-nél a **b**. A 144,9 ppm-nél található jel tercier aromás szénatomhoz tartozik, valószínűleg a **N**-hoz kötött **13**-as szénatomhoz jele.

A maradék hat jelből a cisz és transzforma spektrumainak összehasonlításával lehet több következtetést levonni. A 137,7 ppm-hez tartozó jel az **5**-ös, a 125,3 ppm-hez tartozó a **6**-os szénatom jele. A cisz forma spektrumában ezeknek a jeleknek jelentősen megváltozik a kémiai eltolódása.



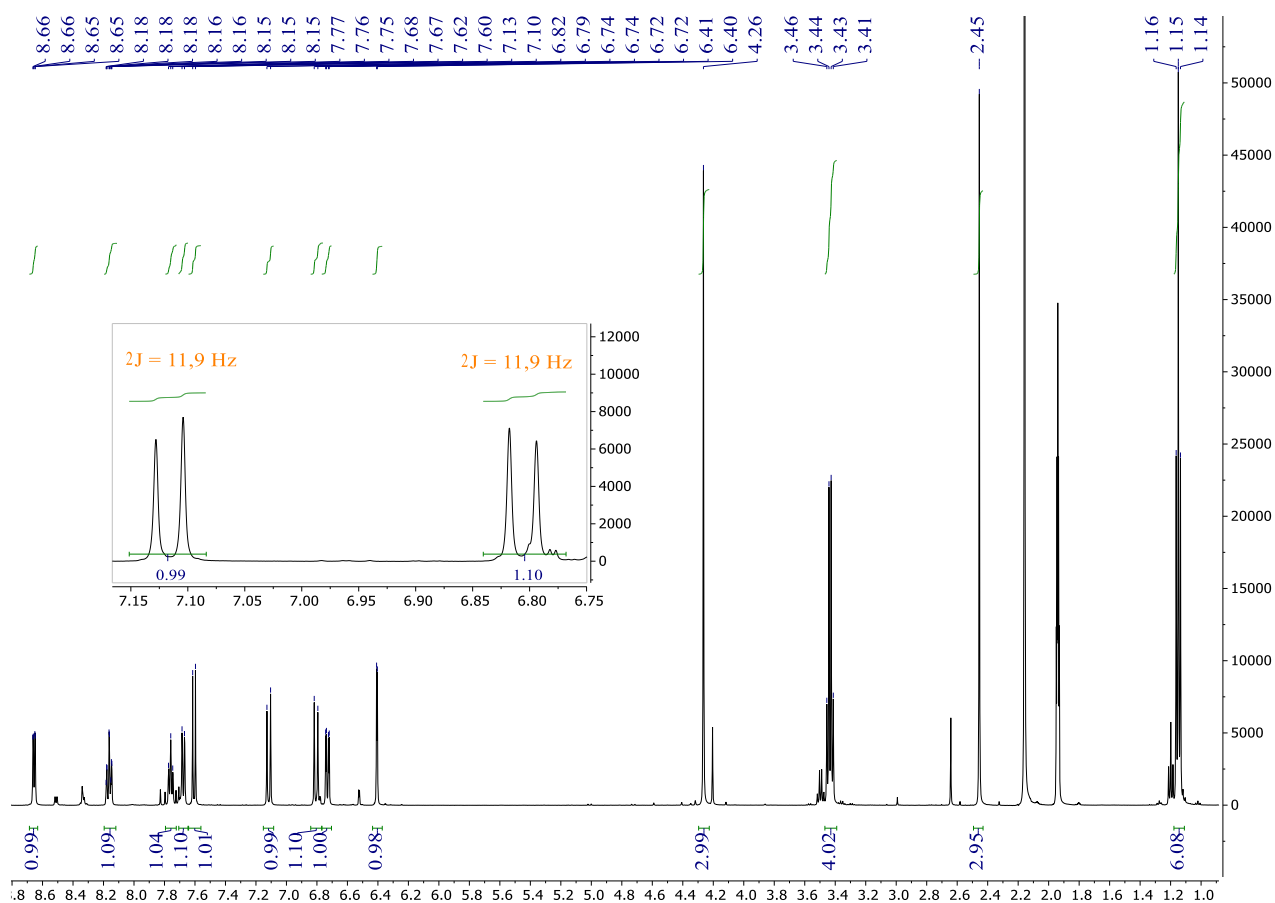
42. ábra: A transz-BMG-372 ^{13}C -NMR spektruma (75 MHz, Acetonitril- d_3)

5.4.2. A cisz forma NMR-spektrumai

A cisz forma ^1H -NMR spektrumában kis intenzitással látszanak a transz forma jelei is közvetlenül a cisz forma protonjai mellett. A transz forma mennyisége körülbelül 10%, kísérleteink során nem tapasztaltuk a tiszta cisz forma keletkezését, a 360 nm-es besugárzás dinamikus

egyensúlyra vezet. Ennek ellenére ez a spektrum is könnyen értelmezhető, az összes jel könnyen azonosítható.

Az alifás régióban ~0,5 ppm-el kisebb eltolódások jellemzőek, mint a transz forma esetén. Kivételt képeznek a **4-es** metilcsoport protonjai, amelyeknél a kémiai eltolódás 0,06 ppm-mel nagyobb a transz formához képest (közel kerül a kumarin-gyűrű karbonil oxigénatomjához, még kevésbé válnak árnyékolttá a protonok). Az aromás régióban a transz formához képest 0,10, illetve 0,04 ppm-el kisebb kémiai eltolódással található meg a **7-es** protonhoz tartozó dublett és a **8-as** protonhoz rendelhető kettős dublett. Az **5-ös** és **6-os** protonok ~1 ppm-el kisebb kémiai eltolódásúak, csatolási állandójuk csökken a transz formához képest, a csökkenés megfelel a transz → cisz forma közti átmenetnek (15,4 Hz → 11,9 Hz).

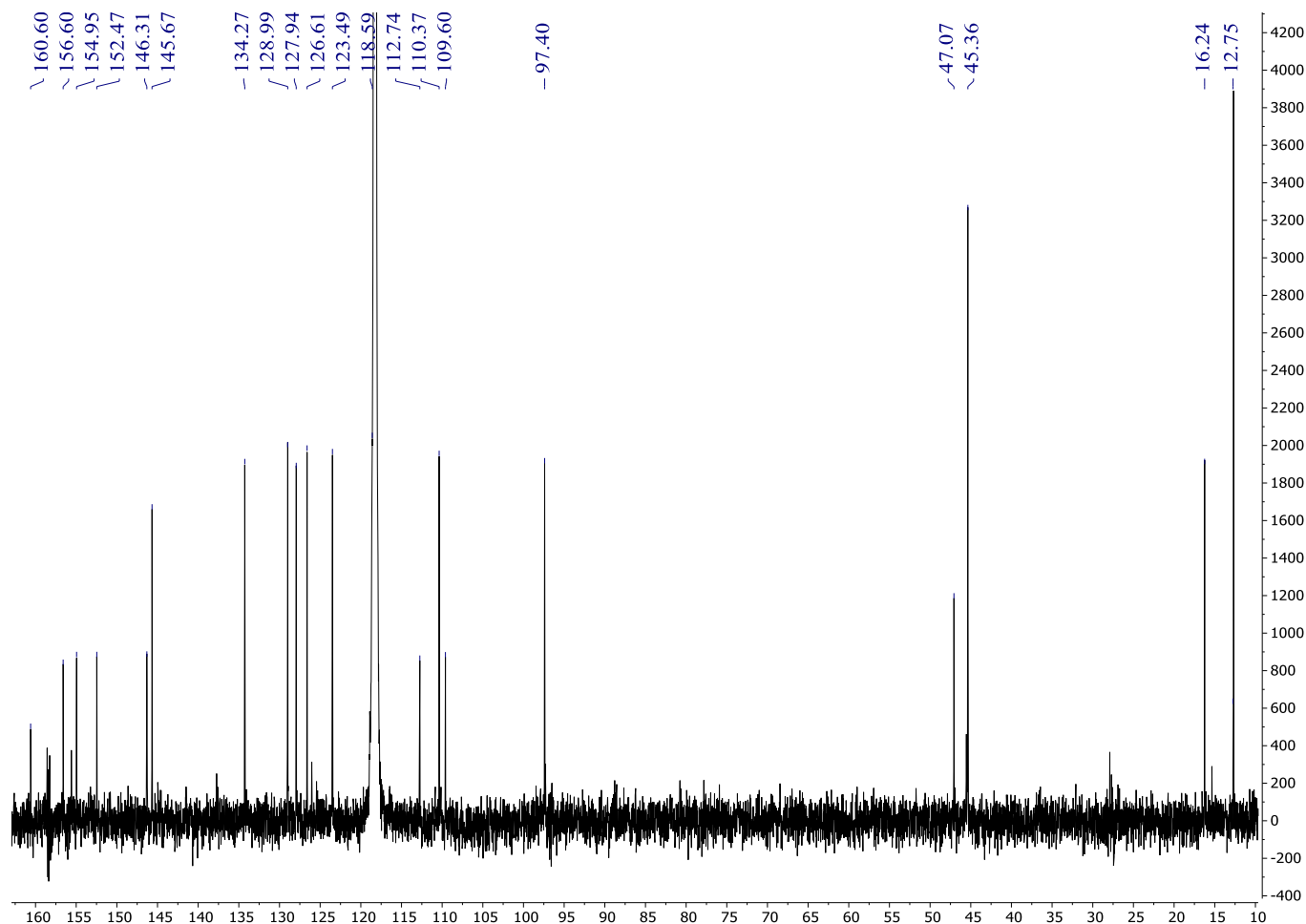


43. ábra: A cisz-BMG-372 ^1H -NMR spektruma (500 MHz, Acetonitril- d_3)

A 8,65 ppm-nél található dublett a **13-as** protonhoz tartozik (nagyobb eltolódású). A **11-es**, **12-es** protonok elkülönült triplettként jelennek meg 8,16 ppm-nél (**11**) és 7,76 ppm-nél (**12**) a cisz

forma spektrumában. A **10**-es és **9**-es protonok jelei nem fednek át, hanem két különálló dublett jelet adnak 7,67 ppm-nél (**10**) és 7,61 ppm-nél (**9**).

A cisz forma ^{13}C -NMR spektrumában azonosított jelek többsége hasonló kémiai eltolódású és intenzitású, mint a transz forma spektrumában. A 118 – 140 ppm tartományban található öt jel azonban eltérő kémiai eltolódású és mintázatú, ezek alapján megkülönböztethető a két geometriai izomer. A transz formában 137,7 ppm-nél található jel (**5**) a cisz forma spektrumában 134,3 ppm eltolódású, a 125,3 ppm eltolódású jel (**6**) pedig 123,5 ppm-nél található meg. Az aromás jelek helyzete arra utal, hogy a piridin gyűrű körül megváltozik az elektroneloszlás, a cisz formában a 126,6, 127,9 és 128,9 ppm-es jelekhez valószínűleg a **10**, **12** és **11**-es szénatomok tartoznak, a **9**-es szénatom jele pedig beleolvad az oldószer 118,2 ppm eltolódású jelébe.



44. ábra: A cisz-BMG-372 ^{13}C -NMR spektruma (75 MHz, Acetonitril- d_3)

5.5. Kvantumkémiai számolások

5.5.1. Mérési módszer

A kvantumkémiai számításokat Dr. Mester Dávid, a Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék munkatársa végezte. A konformációanalízist Marvinval valósította meg MMFF94 erőteret használva. A magasabb szintű számításokhoz Gaussian 09 programot használt (funkcionál: ω B97X-D, bázis: 6-311+G**). Az oldószert acetonitrilnek tekintette, és polarizálható kontinuum modell (PCM) segítségével számolt.

A konformációanalízis során kapott konformerek közül a 6 legalacsonyabb energiáját tovább optimalta Gaussian 09 programot használva. A cisz és transz származékra is két-két hasonló energiájú konformert talált, ezekre a konformerekre elvégezte az abszorpciós és emissziós spektrumok számítását (a konformerek szerkezete között számottevő különbség nem volt).

Az átmeneti állapotok meghatározásakor kiválasztotta azokat az alap- és gerjesztett állapotú relaxáltatott szerkezeteket, amelyek könnyen "egymásba alakíthatóak" a transz $\rightarrow$ cisz útvonalon. Ezt követően a kettős kötés mentén fixálta a diéderes szöget, szisztematikusan 20°-onként elforgatta úgy, hogy a többi szabadsági fokot relaxáltatta. A gerjesztett átmeneti állapot és az alap átmeneti állapot jó közelítéssel ennek a potenciális energia felületnek (PES) a maximumában van.

5.5.2. Spektrumszimuláció

5.5.2.1. Abszorpciós spektrumok

A transz forma abszorpciós spektrumán a 25 legalacsonyabb átmenetet vizsgáltuk, a két legintenzívebb az $S_0 \rightarrow S_1$ átmenethez tartozó, 429 nm-es csúcs 1,80-as oszcillátor-erősséggel, és egy 257 nm-es csúcs 0,24-es oszcillátor-erősséggel. A cisz forma esetén a vizsgált 25 átmenet közül a három legintenzívebb az $S_0 \rightarrow S_1$ átmenethez tartozó, 378 nm-es csúcs 0,84-es oszcillátor-erősséggel, egy $S_0 \rightarrow S_2$ -höz tartozó, 317 nm-es csúcs 0,34-es oszcillátor-erősséggel, és egy 260 nm-es csúcs 0,16-os oszcillátor-erősséggel.

Az elméleti spektrumok mindkét esetben kissé eltolódnak a kísérleti spektrumokhoz képest, viszont az eltolódás szisztematikus, és mindkét spektrumban jól azonosíthatóak a domináns csúcsok. A transz és cisz $S_0 \rightarrow S_1$ átmenet közti ~50 nm-es különbség, illetve a két átmenethez tartozó oszcillátor-erősség is tükrözi a kísérleti mérések eredményét.

Az oszcillátor-erősség (f) arányos a spektrum görbe alatti területével:

$$f = \frac{4 \cdot \epsilon_0 \cdot m_e \cdot c^2 \cdot \ln 10}{N_A \cdot e^2} \cdot A \quad [39]$$

ahol ε_0 a vákuum dielektromos állandója ($8,845187 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$); m_e az elektron nyugalmi tömege ($9,1091\cdot 10^{-31} \text{ kg}$); c a fény sebessége vákuumban ($2,997924\cdot 10^8 \text{ m/s}$); N_A az Avogadro-szám ($6,02252\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); e az elektromos töltésegység ($1,6021\cdot 10^{-19} \text{ C}$);

A sáv alatti terület hullámszámban kifejezve:

$$A = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad [40]$$

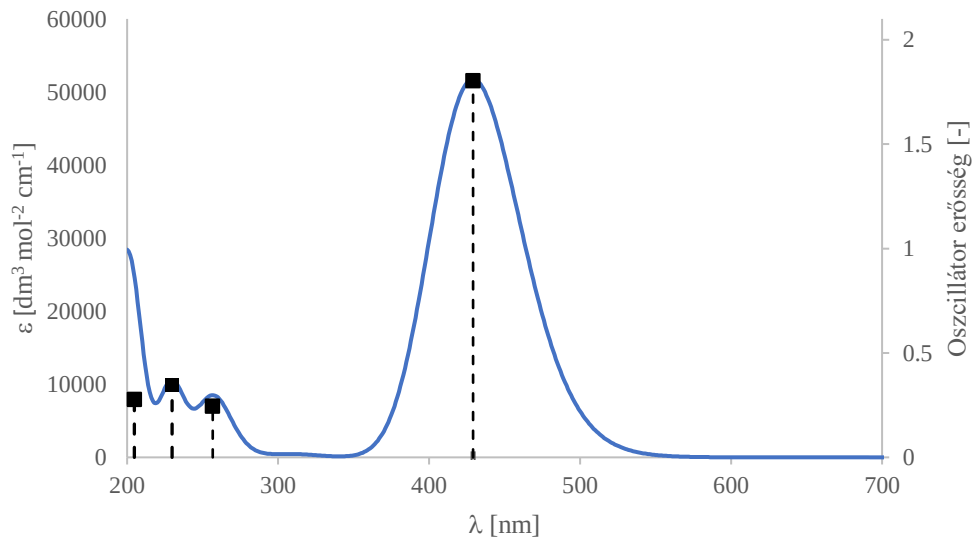
A csúcsra Gauss-görbét illesztve, és az átmenetekhez tartozó görbéket összegezve előállítható a szimulált spektrum. A félértékszélesség McCann és Stephens közleménye alapján $0,2 - 0,4 \text{ eV}$.³¹ A szimulációhoz több félértékszélességet is kipróbáltunk, és $0,4 \text{ eV}$ esetén (3226 cm^{-1})¹⁾ kaptam a legjobb egyezést a mért spektrumokkal.

A spektrumsávokra Gauss-görbét illesztettünk az alábbi képlet alapján:

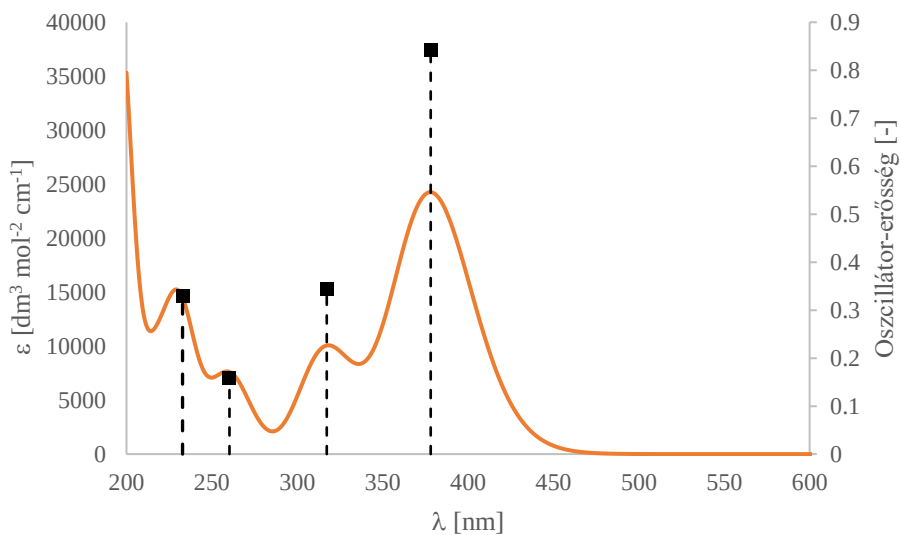
$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \frac{f}{4,319\cdot 10^{-9}\cdot \Gamma_{1/2}\cdot \sqrt{\pi}\cdot 2} \cdot e^{-2\frac{(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_c)}{\Gamma_{1/2}}} \quad [41]$$

ahol $\Gamma_{1/2}$ félértékszélesség ($3226 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$); f az oszcillátor-erősség; $\tilde{\nu}_c$ az adott átmenethez tartozó gerjesztési energia hullámszámban kifejezve [cm^{-1}]; $\tilde{\nu}$ a független változó [cm^{-1}];

Az egyes átmenetekhez tartozó Gauss-görbék összegeként kapott burkológörbéket, valamint az oszcillátor erősségeket a hullámhossz függvényében ábrázoltuk (45. és 46. ábra).

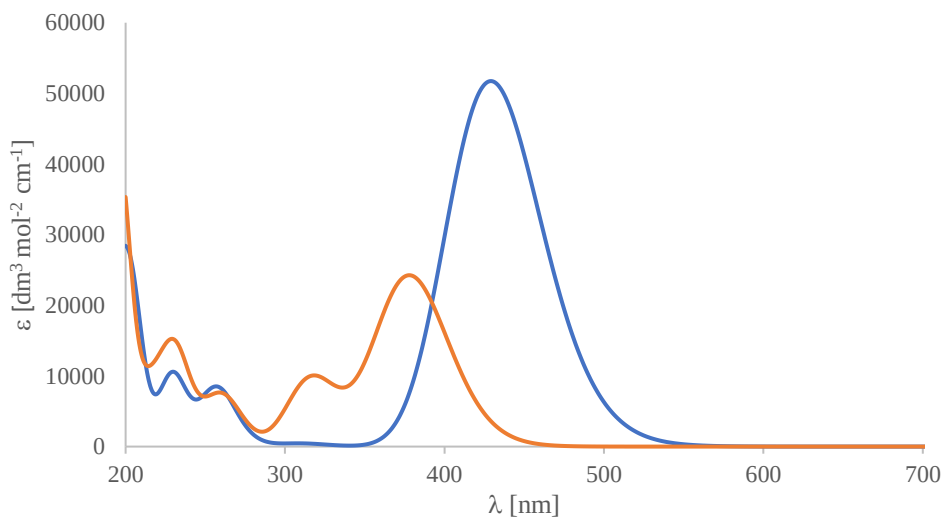


45. ábra: A transz forma burkológörbéi és oszcillátor-erősségei



46. ábra: A cisz forma burkológörbéi és oszcillátor-erősségei

A szimulált spektrumok mindkét esetben jól visszaadják a moláris abszorpciós koefficiensek kísérleti értékeit (a transz forma esetében $\varepsilon_{\text{számított}} = 5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{mért}} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a cisz forma esetében $\varepsilon_{\text{számított}} = 2,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{mért}} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A két forma számított abszorpciós spektrumát egymás mellett a 47. ábra szemlélteti.



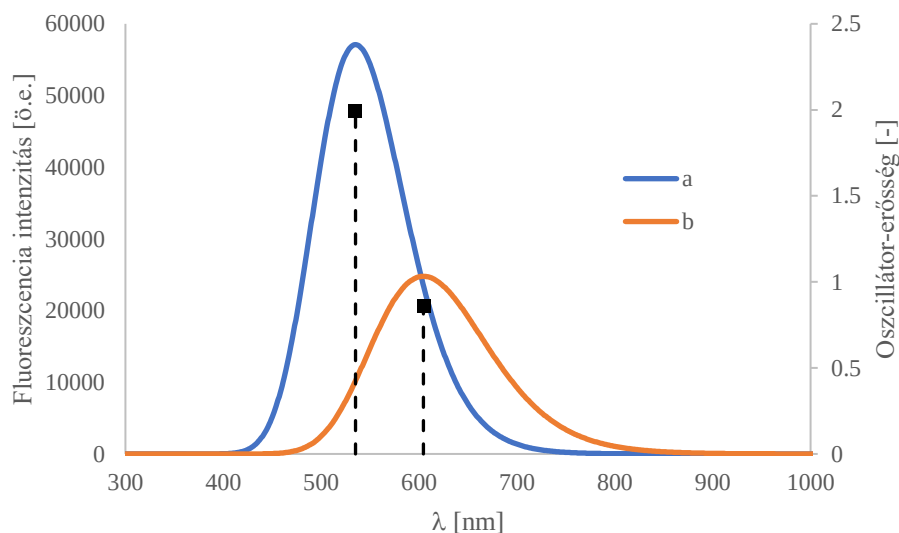
47. ábra: A két forma számított abszorpciós spektruma

5.5.2.2. Emissziós spektrum

Az kvantumkémiai számítások alapján a transz és a cisz formának is van fluoreszcens emissziós átmenete, mindkét forma esetén nagy Stokes-eltolódás a jellemző. A transz forma $S_1 \rightarrow$

S_0 -hoz tartozó átmenetét 1,99-es oszcillátor erősségű 535 nm-es csúcsnak becsültük. A cisz forma $S_1 \rightarrow S_0$ átmenete a számítások alapján 0,86-as oszcillátor erősségű 605 nm-es csúcs.

Az emissziós becslések kevésbé mutatnak egyezést a kísérleti eredményekkel, mint az abszorpciós spektrumra kapott értékek, kevésbé megbízhatóak, és csak szemléltetés céljából mutatom be (48. ábra).



48. ábra: a) a transz forma és b) a cisz forma szimulált emissziós spektrumai

5.5.3. Aktiválási energia számolások

A transz-cisz izomerizáció energiaviszonyai PES modellezéssel is tanulmányozhatóak. S_0 a két konformáció alapállapotához, S_1^* a vertikális gerjesztéshez tartozó, S_1 a gerjesztett állapotú, relaxáltatott geometriához tartozó energia. A gerjesztett állapotú energiáját, vagyis a transz $S_1 \rightarrow TS$ aktiváláshoz szükséges energia **5,4 kcal/mol**. A transz S_1 és cisz S_1 állapot közti energiakülönbség **2,5 kcal/mol**. Ez azt jelenti, hogy az aktiváláshoz szükséges gát nem túl magas, ez a folyamat minden további nélkül lejátszódhat.

A cisz $S_0 \rightarrow TS_0$ folyamathoz szükséges aktiválási energia **37,5 kcal**, szobahőmérséklet közelében ez a termikus átalakulás sokkal kisebb valószínűséggel játszódik le. Az alapállapotú transz forma S_0 energiája **~1 kcal**-val kisebb energiájú az alapállapotú cisz S_0 konformerénél (DFT módszerek esetén ez az érték bőven hibahatáron belül van), vagyis a transz forma termikus átalakulásához szükséges aktiválási energia **~34 kcal** lenne, ez magyarázza a transz forma nagyfokú stabilitását. A kvantumkémiai számítások tehát alátámasztják a kísérleti eredményeket, a transz és cisz S_0 konformer is termikusan stabil.

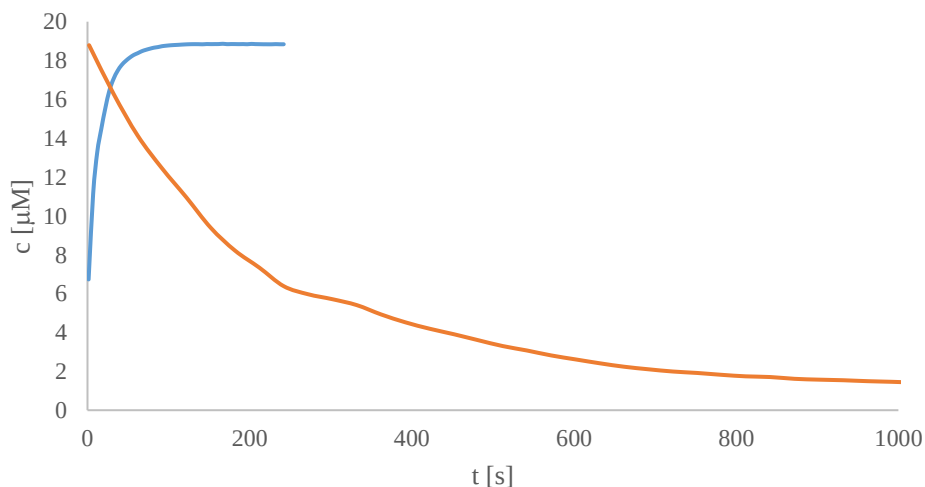
6. Összefoglaló

Kutatásaim során meghatároztam egy kumarinvázis fotokapcsoló, a BMG-372 fotofizikai és fotokémiai jellemzőit. Az adatokat a 6. táblázatban foglaltam össze.

6. táblázat: A BMG-372 fotofizikai és fotokémiai jellemzői

Vegyület neve	λ_{max} [nm]	ε_{max} [$M^{-1}cm^{-1}$]	λ_{em} [nm]	$\bar{\nu}_{em} - \bar{\nu}_{max}$ [cm^{-1}]	$\Phi_{Ch}^{t \rightarrow c}$	$\Phi_{Ch}^{c \rightarrow t}$
transz-BMG-372	481	44600	618	4610	0,096	0,60
cisz-BMG-372	432	24000	–			

A vizsgált vegyület oldatban termikusan stabil transz izomerként van jelen, a szerkezetet NMR spektroszkópiával igazoltuk. A transz forma $S_0 \rightarrow S_1$ átmenetéhez erős abszorpció sáv tartozik. A transz izomert zöld fénnel bevilágítva a termikusan szintén stabil cisz forma keletkezik, amelynek abszorpció koefficiense ~fele a transz formáénak. A besugárzás dinamikus egyensúlyra vezet, a cisz forma oldata mindig tartalmaz ~10% transz formájú kumarint, amelyet NMR spektroszkópiai méréssel kimutattunk. A cisz formát UV-fénnyel bevilágítva előidézhető a cisz-transz visszaalakulás. A cisz forma gerjesztési hullámhosszán kis mértékben a transz forma is elnyel. A cisz $\rightarrow$ transz reakció kvantumhatásfoka többszöröse a transz $\rightarrow$ cisz reakcióénak, és nagyságrendekkel gyorsabb annál (49. ábra).



49. ábra: A transz $\rightarrow$ cisz és cisz $\rightarrow$ transz reakciók kinetikai görbéje

A transz forma emissziója mérhető, bár a fluoreszcencia kvantumhatásfoka kicsi a 3-as pozícióban szubsztituátlan analóghoz képest („kumarin-1”), részben a fotoizomerizációs reakció miatt. Viszont a kiterjedt konjugációnak köszönhetően az abszorpció sáv és az emissziós sáv a

vörös irányba tolódik, és a Stokes-eltolódás is megnő. A transz formával ellentétben a cisz forma esetén nem tapasztaltunk fluoreszcens emissziót. A fotókapcsolóként történő alkalmazás szempontjából fontos, hogy többször ismételt oda-vissza izomerizációt követően sincs számottevő „fáradás”. Hátrányként az említhető meg, hogy a fotokémiai kísérletek kiértékelését megnehezíti, hogy a két izomer abszorpciós sávjai átfednek, ezért a besugárzás egyik irányban sem vezet teljes konverzióhoz.

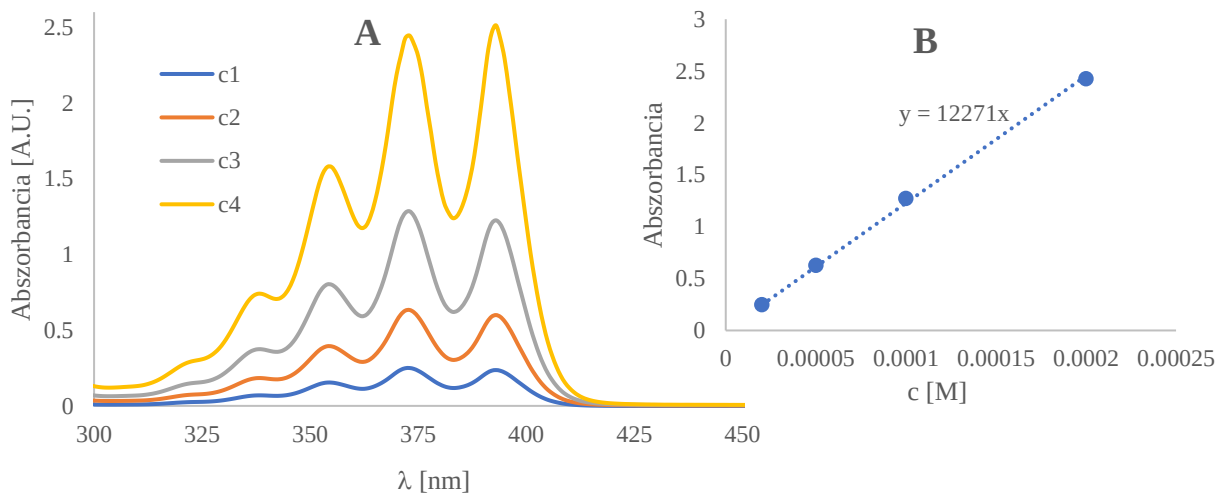
A korábbi vizsgálatok szerint a transz formájú vegyület fluoreszcenciás szenzorként is működik, mivel fluoreszcencia tulajdonságai érzékenyek az oldószer polaritására és viszkozitására.

A fotókapcsolónak azok a tulajdonságai, hogy a transz $\rightarrow$ cisz és a cisz $\rightarrow$ transz reakciónak is nagy a kvantumhatásfoka, továbbá az, hogy csak a transz izomer fluoreszkál, lehetőséget adtak arra, hogy a fotoizomerizációt reakciókat közvetlenül a spektrofluoriméterben tanulmányozzuk, a fluoriméter lámpájával indukálva a reakciókat.

7. Függelék

F1. Az 1,9-difenilantracén (DFA) abszorpciós koefficiensének meghatározása

Az 1,9-difenilantracént (DFA) acetonitrilben oldva három törzsoldatot, majd 4-4 hígítást készítettem. Felvettem az elkészített oldatok UV-látható abszorpciós spektrumát. A DFA abszorpciós maximuma 372 nm-nél található, az ennél az értéknél leolvasott abszorbancia értékeket a koncentrációk (M) függvényében ábrázoltam (F1.A ábra). A Lambert-Beer összefüggés alapján a pontokra illesztett egyenes meredeksége az abszorpciós koefficiens, a tengelymetszetet 0-ra állítottam be (F1.B ábra).



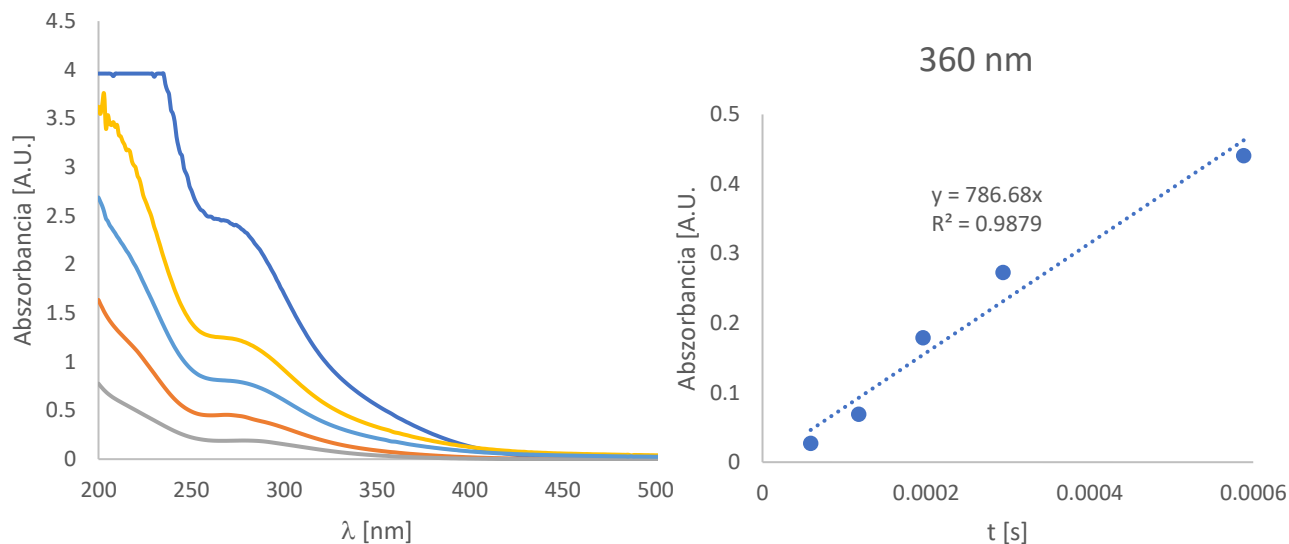
F1. ábra: A) A DFA abszorpciós spektrumai; B) Az abszorbancia értékek a koncentrációk függvényében, az illesztett egyenes

F1. táblázat: Az abszorpciós koefficiensre kapott értékek az egyenes meredekségéből

Mérés száma	Abszorpciós koefficiens ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Megjegyzések
1	$1,3 \cdot 10^4$	
2	$0,7 \cdot 10^4$	Kiugró érték
3	$1,2 \cdot 10^4$	
Átlag	$1,3 \cdot 10^4$	

F2. Ferrioxalát abszorpciós koefficiensének meghatározása

A kálium-ferrioxalát látható fényre érzékeny, ezért a kísérleteket fénytől elzárt körülmények között, elsötétített szobában végeztem. 0,5 M-os kénsav oldattal ferrioxalát $6 \cdot 10^{-4}$ M-os törzsoldatot, majd 4 hígítást készítettem el (2x, 3x, 5x és 10x hígítások). Felvettem az oldatok abszorpciós spektrumait, majd a 360 nm-en mért értékekre egyenest illesztettem. Az abszorpciós koefficiens értéke $787 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

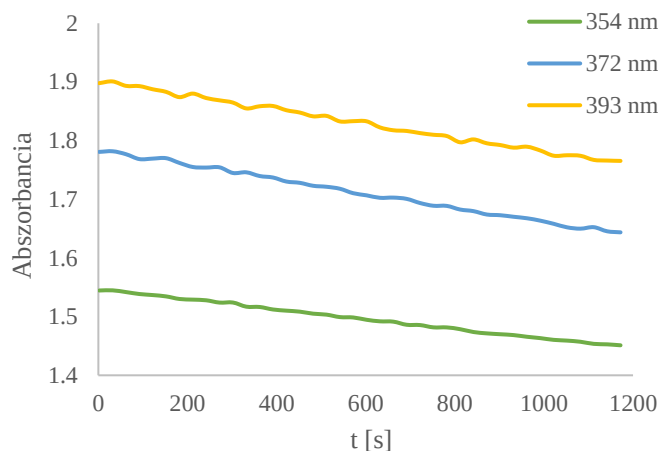


F2 ábra: A) a ferrioxalát abszorpciós spektrumai, B) 360 nm-en illesztett egyenes

F3. A zöld LED fotonfluxusának meghatározása $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ aktinometriával

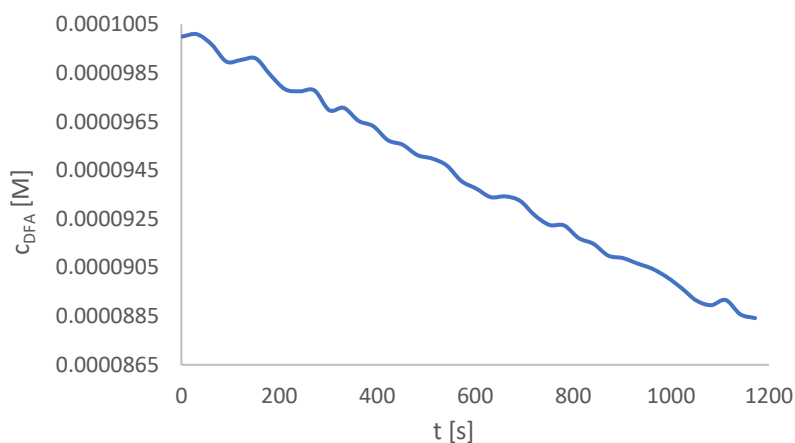
Mivel a $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ komplex látható fényre érzékeny, a kísérleteket elsötétített szobában végeztem. A reakció kinetikája a DFA fogyásán keresztül nyomon követhető.

10^{-4} M-os kezdeti koncentrációjú DFA és $1,9 \cdot 10^{-4}$ M-os $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ oldatot készítettem kvarcküvetében, és a mérés idejét 20 percre (1200 másodperc) állítva, a zöld LED-lámpával 30 másodpercenként világítottam be a küvetében található oldatot. Három hullámhosszon, 354 nm-en, 372 nm-en és 393 nm-en vizsgáltam az oldat abszorbanciájának időfüggését (F2. ábra).



F3. ábra: A fotoredox reakció három hullámhosszon mért kinetikai görbéi

A DFA abszorpciós moláris koefficiensének ismeretében 372 nm-en ($1,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) meghatároztam a koncentráció időfüggését (F3. ábra).



F4. ábra: A DFA koncentráció időfüggése

A kísérlet ideje alatt a koncentrációváltozás lineárisnak tekinthető. A DFA koncentrációja $8,84 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ -ra csökkent, a koncentrációváltozásból meghatározható az átalakult molekulák koncentrációja:

$$N_{\text{endoperoxid}} = 10^{-5} - 9,8 \cdot 10^{-6} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

A bemért oldat térfogata 2 ml, az átalakult molekulák mennyisége ez alapján:

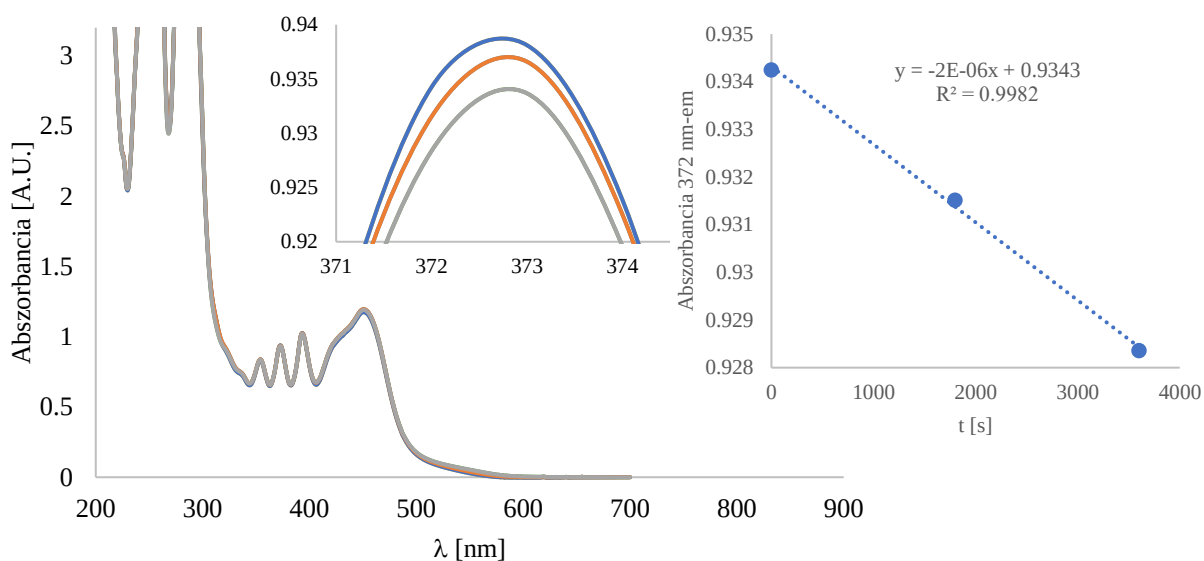
$$N_{\text{endoperoxid}} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \frac{2 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 2,32 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

A fotonfluxus értéke, ha az átalakulás kvantumhatásfoka ismert ($\Phi_A = 0,019$):

$$\frac{N_{hv}}{t} = \frac{2,32 \cdot 10^{-8} [\text{mol}]}{0,019 \cdot 1140 [\text{s}]} = 1,07 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{s}} hv$$

F4. A fluoriméter fotonfluxusának meghatározása 550 nm-es besugárzásnál

$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ aktinometriás módszerrel meghatároztam az 550 nm-es fényforrás fotonfluxusát. Kvarcküvetébe bemértem 1 ml $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ oldat ($1,89 \cdot 10^{-4}$ M) és 1 ml difenil-antracén oldatot (10^{-4} M). A gerjesztési hullámhosszt 550 nm-re állítottam, ahol a cisz forma már nem nyel el, a résszélességet 2 nm-re vettem. A detektálási hullámhosszt az emissziós maximumra, 618 nm-ra állítottam be.



F5. ábra: A DFA abszorpciós spektruma a $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 0, 30 és 60 perces besugárzását követően

Egy óráig az oldatot bevilágítottam a fluoriméter xenonlámpájával. A besugárzást követően fotométerrel felvettem az oldat abszorpciós spektrumát. A 372 nm-es sáv intenzitáscsökkenését a besugárzási idő függvényében ábrázolva lineáris függést kaptam. A koncentrációkülönbségből meghatároztam a DFA fogyását.

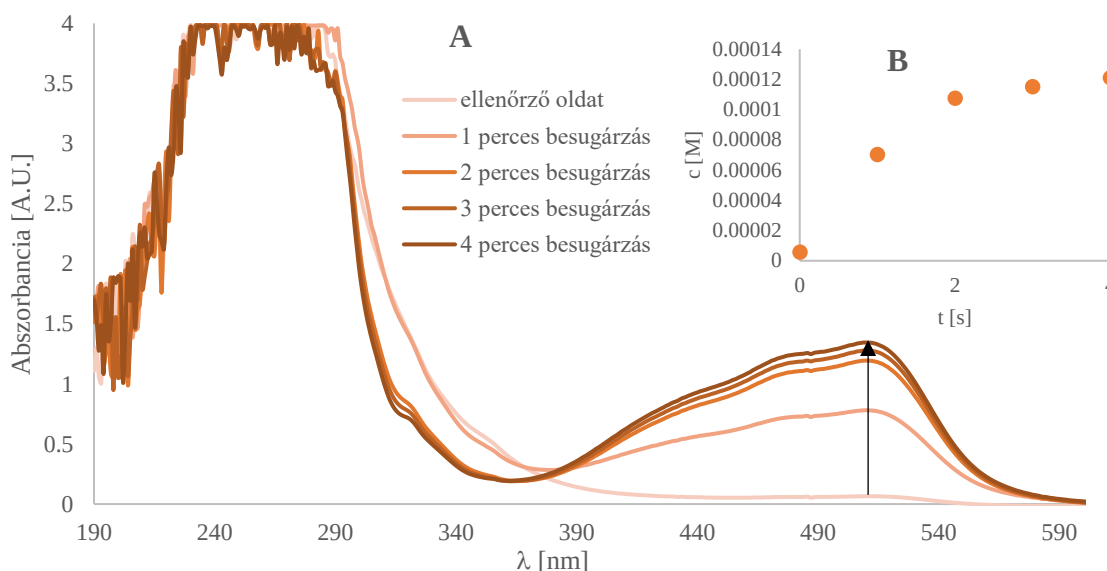
$$N_{\text{endoperoxid}} = 5,30 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot \frac{2 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1,06 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

A fotonfluxus értéke:

$$\frac{N_{hv}}{t} = \frac{1,06 \cdot 10^{-9} [\text{mol}]}{0,019 \cdot 3600 [\text{s}]} = 1,55 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{s}} hv$$

F5. UV-LED fotonfluxusának meghatározása ferrioxalát aktinometriás módszerrel.

A kálium-ferrioxalát látható fényre érzékeny, ezért a kísérleteket fénytől elzárt körülmények között, elsötétített szobában végeztem. 0,5 M-os kénsav oldattal ferrioxalát $6 \cdot 10^{-4}$ M-os oldatát készítettem el. Keverővel ellátott 1 cm-es kvarcküvetába bemelegítettem 2 ml ferrioxalát oldatot, majd besugároztam az általunk használt UV-LED lámpával. Az aktinometriás kísérletek közben figyeltem arra, hogy LED-lámpa ugyanolyan geometriai elrendezésben maradjon.

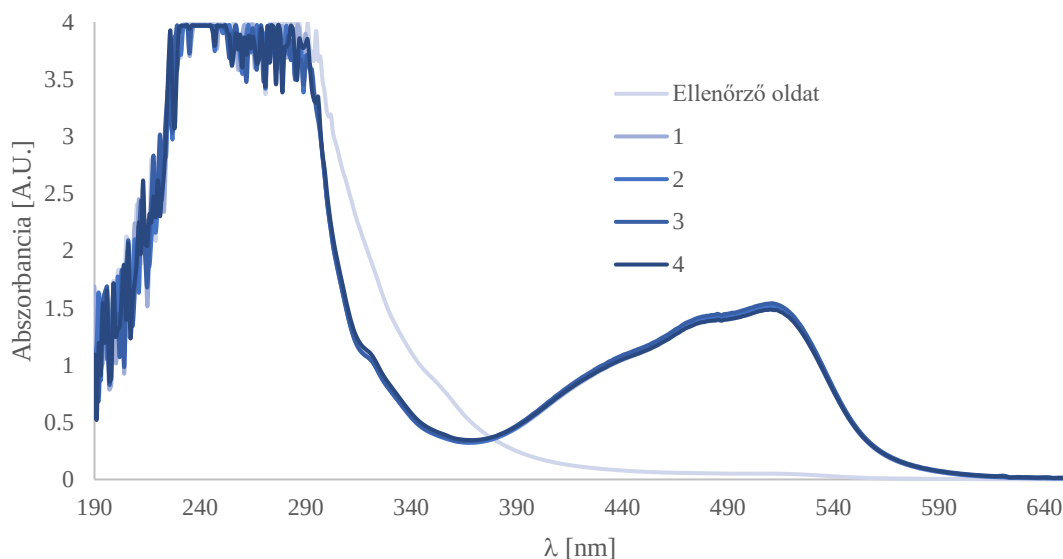


F6. ábra: A) A ferroin abszorbanciája különböző besugárzási idők esetén, B) a besugárzási idő és a Fe^{2+} koncentráció közötti összefüggés

A reakcióelegyet sorra 0, 1, 2, 3 és 4 percig sugároztam be, majd hozzáadtam 0,3 ml 1,10-fenantrolin $5,55 \cdot 10^{-3}$ M-os oldatát, és 1,2 ml 0,6 M-os nátrium-acetát puffert. A besugárzott oldatokban a puffer hozzáadását követően az oldatok intenzív narancssárga színt vettek fel. A nem besugárzott oldat átlátszó maradt. Az így elkészített oldatokat fél órát sötétben tároltam a reakció végbemeneteléig, majd UV-látható spektrométeren felvettem az abszorpciós spektrumokat. A fenantrolin-komplex 510 nm-es abszorpciós sávjának intenzitása növekedett a besugárzási idő növelésével. Az irodalomból ismert 510 nm-re a komplex abszorpciós koefficiense, $\epsilon_{510nm} = 11,100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ez alapján meghatároztam a keletkezett Fe^{2+} koncentrációját a végső oldatban. Megállapítható, hogy a koncentráció a besugárzási idő függvényében nem lineárisan változik.

Az abszorbancia a legnagyobb értéket a 4 perces besugárzás esetén veszi fel, ekkor 510 nm-en 1,34, az ehhez tartozó koncentráció $1,2 \cdot 10^{-4}$ M. A kiinduló oldat Fe^{3+} tartalma $3,4 \cdot 10^{-4}$ M, vagyis

az átalakulás körülbelül 35%-os konverzióval ment végbe. Egy perces besugárzás esetén az 510 nm-es sáv abszorbanciája az 1-es érték alatt marad, ezért a kísérletet megismételtem 1 perces besugárzással. Négy ismétlést végeztem el, a keletkezett Fe^{2+} koncentráció ismeretében meghatároztam az UV-LED fotonfluxusát.



F7. ábra: A ferrioxalát abszorbanciája 1 perces besugárzás esetén

F2. táblázat: Az UV-LED fotonfluxusának értéke a keletkezett Fe^{2+} koncentráció alapján

	ϵ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	Φ	t [s]	$c_{\text{Fe}^{2+}}$ [M]	$n_{\text{Fe}^{2+}}$ [mol]	$\frac{N_{h\nu}}{t}$	$\frac{N_{h\nu}}{t}$
1	11 100	1	60	$1,343 \cdot 10^{-4}$	$2,685 \cdot 10^{-7}$	$4,47 \cdot 10^{-9}$	$4,52 \cdot 10^{-9}$
2				$1,362 \cdot 10^{-4}$	$2,724 \cdot 10^{-7}$	$4,54 \cdot 10^{-9}$	
3				$1,385 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-7}$	$4,62 \cdot 10^{-9}$	
4				$1,335 \cdot 10^{-4}$	$2,677 \cdot 10^{-7}$	$4,48 \cdot 10^{-9}$	

A Fe^{2+} ionok mennyisége a besugárzást követően:

$$N_{\text{Fe}^{2+}} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \frac{2 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 2,68 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

A fotonfluxus értéke:

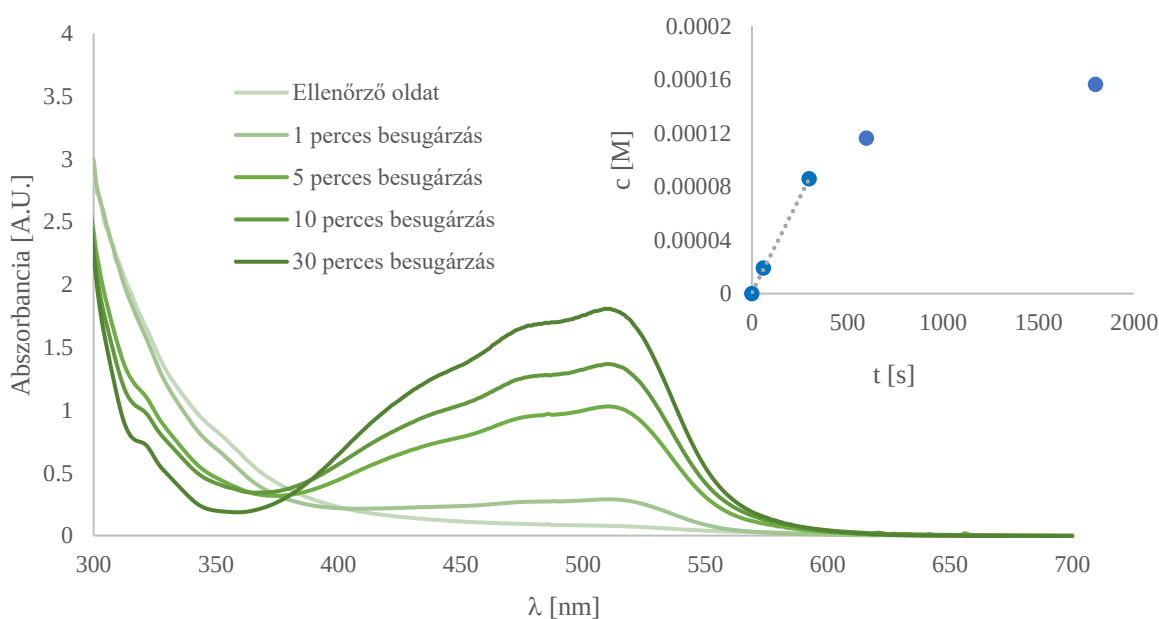
$$\frac{N_{h\nu}}{t} = \frac{2,68 \cdot 10^{-7} [\text{mol}]}{1 \cdot 60 [\text{s}]} = 4,52 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{s}} h\nu$$

F6. A fluoriméter fotonfluxusának meghatározása 360 nm-es besugárzásnál

A fluoriméter fotonfluxusát a 360 nm-es besugárzáshoz ferrioxalát aktinométerrel határoztam meg. 2 ml $5,83 \cdot 10^{-4}$ M-os ferrioxalát oldatot készítettem, amelyet keverős

kvarcküvetében fénytől elzárva a fluoriméterbe helyeztem, a gerjesztési hullámhosszt a cisz forma elnyelési maximumára, 360 nm-re állítottam, a résszélességet 3 nm-re vettem. Az emissziós intenzitást 618 nm-en, a transz forma emissziós csúcsának maximumában mértem. A berendezés 25 °C-on termosztatált. A ferrioxalátos mérések esetén az emissziós spektrumon nincs értelmezhető jel.

A ferrioxalát oldatokat 1, 5, 10, majd 30 percig sugároztam be. A besugárzást követően az oldatokhoz hozzáadtam 0,3 ml $5,66 \cdot 10^{-3}$ M fenantrolin oldatot és 1,2 ml puffert, majd fél órát fénytől elzárva tároltam, és fotométeren lemértem az abszorpciós spektrumokat. A kapott abszorbanciákból meghatároztam a Fe^{2+} koncentrációkat, melyeket a besugárzási idő függvényében ábrázolva meghatározható az a szakasz, ahol az abszorbancia még lineárisan változik a besugárzási idő függvényében. Az 5 perces besugárzáshoz még lineáris szakasz illeszthető. 5 perces besugárzás esetén 510 nm-en a ferroin abszorpciós koefficiensének ismeretében ($\epsilon_{510\text{nm}} = 11,100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) meghatároztam Fe^{2+} koncentrációját a végső oldatban ($8,57 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), amelyből kiszámítható a fotonfluxus értéke.



F8. ábra: A ferroin abszorbanciája 1, 5, 10 és 30 perces besugárzási idők esetén (4 ismételés)

$$N_{\text{Fe}^{2+}} = 8,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \frac{2 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1,71 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

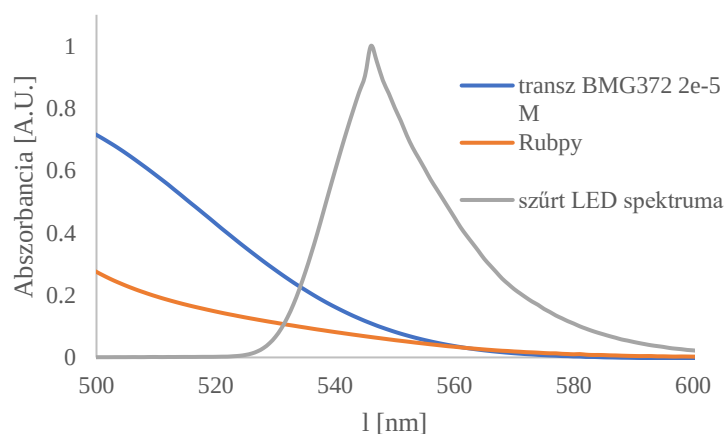
$$\frac{N_{h\nu}}{t} = \frac{1,71 \cdot 10^{-7} [\text{mol}]}{\Phi_a \cdot 300 [\text{s}]} = 5,71 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{s}} h\nu$$

F3. táblázat: A fluoriméter 360 nm-es besugárzása esetén az elnyelt fotonok mennyisége

	ε [M ⁻¹ · cm ⁻¹]	Φ_a	t [s]	c _{Fe2+} [M]	n _{Fe2+} [mol]	$\frac{N_{hv}}{t}$	$\frac{N_{hv}}{t}$
1	11 100	1	60	1,9·10 ⁻⁵	3,8·10 ⁻⁸	6,35·10 ⁻¹⁰	5,71·10 ⁻¹⁰
2			300	8,57·10 ⁻⁵	1,71·10 ⁻⁷	5,71·10 ⁻¹⁰	

F7. A transz-cisz kvantumhatásfokának korrekciója az integrált abszorpciós spektrumokkal

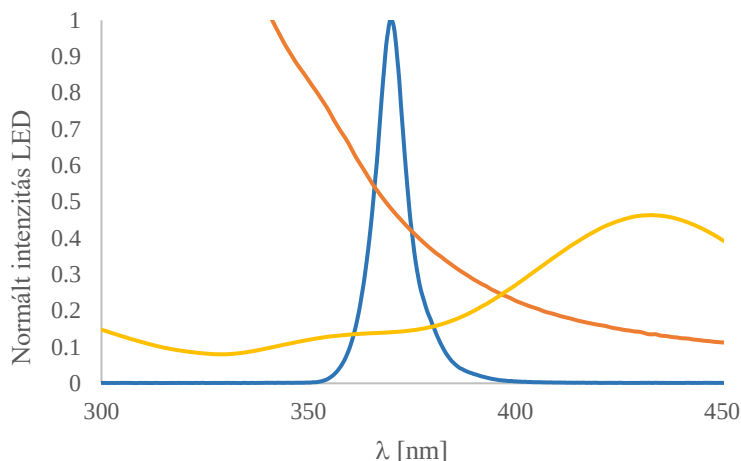
Az abszorbancia értékeket úgy integráltam, hogy a normált LED-spektrum és a vizsgált anyagok (Rubpy és transz-kumarin) abszorpciós spektrumának metszetét adja (F9. ábra). A Rubpy spektrum integrálját például úgy számoltam, hogy összeadtam a LED spektrumból azt a részt, amíg metszi a Rubpy spektrumot (528 nm-ig) a Rubpy spektrumból azzal a résszel, amely 528 nm-től a spektrum végéig tart. Ez az a tartomány, ahol a LED spektrumát a Rubpy el tudja nyelni.



F9. ábra: Az abszorpciós spektrumok integrálási módszere

F8. A transz-cisz kvantumhatásfokának korrekciója az integrált abszorpciós spektrumokkal

Az F6. fejezetben bemutatott módon kiszámoltam a ferrioxalátra és a cisz formára a megfelelő integrál értékeket (F10. ábra).

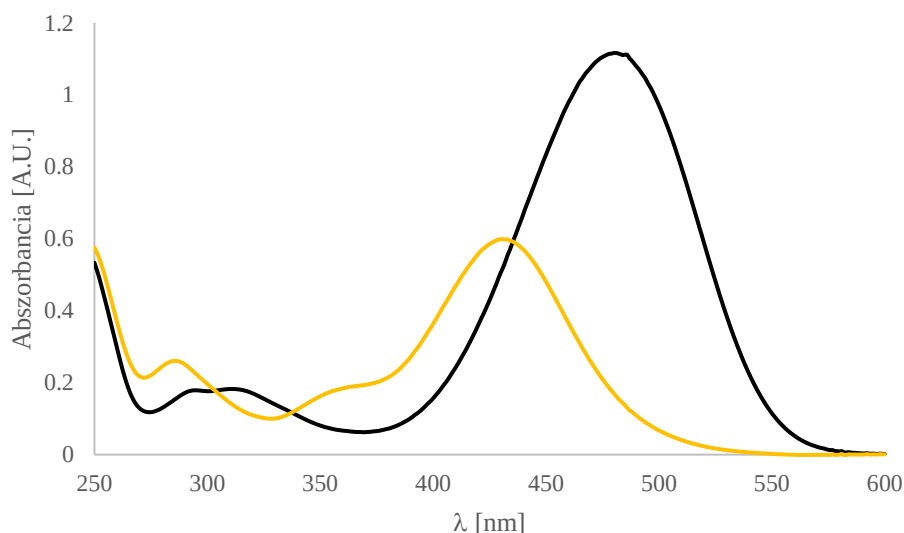


F10. ábra: Az abszorpciós spektrumok integrálási módszere

F9. A cisz forma abszorpciós spektrumának korrekciója

Az NMR-spektroszkópiás mérések azt mutatták, hogy az egyensúly elérése után 10% transz forma marad az elegyben. Ennek ismeretében (az abszorbanciák additivitását feltételezve) meghatároztam a egyenlettel a tiszta cisz forma spektrumát, mely az ábrán piros színnel látható (F11. ábra).

$$A_{cisz} = (A_{mért} - A_{transz} \cdot 0,10) \cdot \frac{1}{0,9}$$

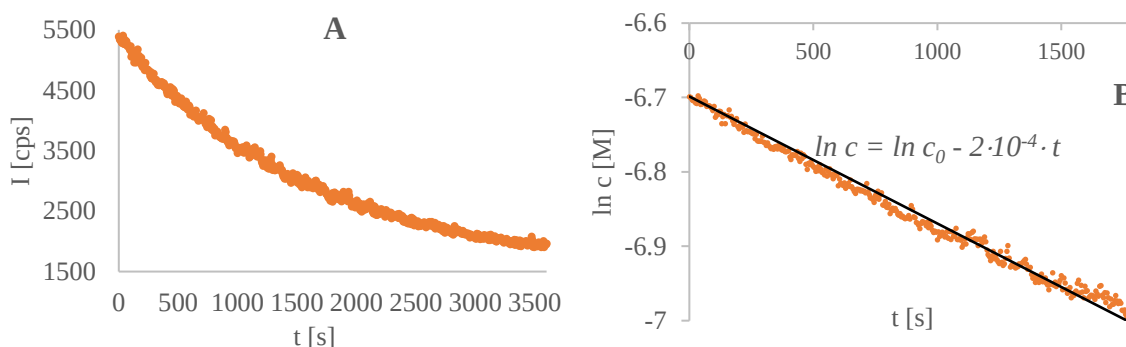


F11. ábra: Korrigált cisz és transz abszorpciós spektrumok

A cisz forma így kapott becsült spektruma nem okozott jelentős változást a cisz forma abszorpciós koefficiensének meghatározásakor.

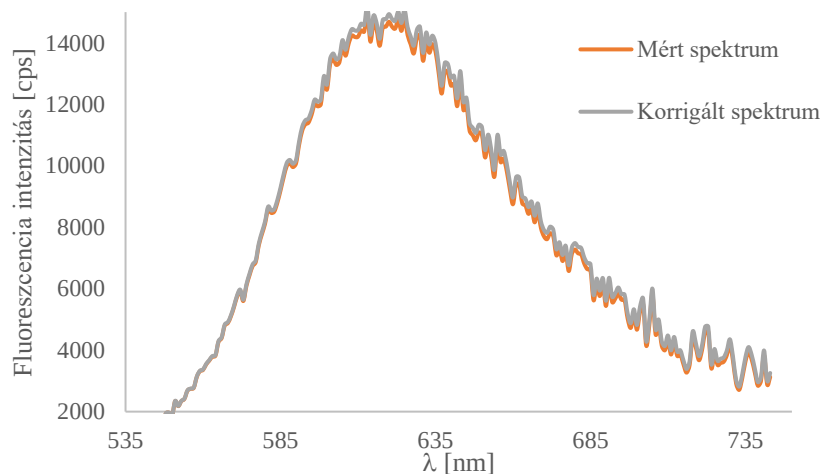
F10. Az emissziós spektrum korrekciója

Az elsőrendű reakciót igazolja, hogy $10^{-8} - 10^{-4}$ M-os koncentrációtartományban a koncentráció logaritmusa és a fluoreszcencia intenzitása közti összefüggés lineáris, a kezdeti koncentráció ($2 \cdot 10^{-7}$ M) ismeretében a mérés bármely pontjában meghatározhatóak a koncentráció értékek (F12.B ábra). Az egyensúlyi koncentráció $0,8 \cdot 10^{-7}$ M. Egy spektrum felvétele alatt 500 nm-es gerjesztő fényt alkalmazva a koncentráció 7%-kal csökken, ami már jelentős hibát okoz a kvantumhatásfok mérésben.



F12. ábra: A) Az emissziós intenzitás időfüggése B) a koncentráció logaritmikus időfüggése 500 nm-es gerjesztésnél

Az emissziós intenzitás a spektrum felvétele, vagyis 107,5 s alatt lineárisan változik. Az emissziós spektrumban minden hullámhossz értéket időértéknek feleltettem meg (egy 1 nm-es tartomány felvétele 0,5 s), és a spektrumot az adatokra fektetett egyenes meredekségével korrigáltam (F13. ábra). Látható, hogy a korrekció csak minimális változást okozott.



F13. ábra: A BMG-372 mért és korrigált emissziós spektruma 500 nm-es gerjesztés mellett

8. Irodalmi hivatkozások

1. Goulet-Hanssens, A., Eisenreich, F., Hecht, S., *Enlightening Materials with Photoswitches*. *Advanced Materials*, **2020**, 32.
2. Szymański, W., Beierle, J. M., Kistemaker, H. A. V., Velema, W. A., Feringa, B. L., *Reversible photocontrol of biological systems by the incorporation of molecular photoswitches*. *Chemical Reviews*, **2013**, 113, 6114–6178.
3. Gilbert, A., Baggott J. E., *Essentials of Molecular Photochemistry*. Oxford: Blackwell Scientific, **1991**.
4. Lakowicz, J. R., *Excited-State Reactions. Principles of Fluorescence Spectroscopy*, D, **1999**, 515–530.
5. Sasaki, S., Drummen, G. P. C., Konishi, G. I., *Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry*, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 2731–2743.
6. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Kluwer; **1999**, 1-2.
7. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/photchem.htm>
8. Glusac, K., *What has light ever done for chemistry?* *Nature Chemistry*, **2016**, 8(8), 734–735.
9. Crano, J. C. Guglielmetti, R. J., *Organic photochromic and thermochromic compounds*, Plenum, **1999**
10. Lerch, M. M., Szymański, W., Feringa, B. L., *The (photo)chemistry of Stenhouse photoswitches: Guiding principles and system design*. *Chemical Society Reviews*, **2018**, 47, 1910–1937.
11. Stranius, K., Börjesson, K., *Determining the photoisomerization quantum yield of photoswitchable molecules in solution and in the solid state*, *Scientific Reports*, **2017**, 7, 1–9.
12. Roberts, J. D., Caserio, M. C., *Basic Principles of Organic Chemistry*, second edition, **1977**, Menlo Park, CA: W. A. Benjamin.
13. Puskás Zsófia, Kumarinvázú fluoreszcens jelzőanyagok fotofizikai és fotokémiai tulajdonságai, *Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar*, Diplomamunka, **2021**, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
14. Ishikawa, M., Ohzono, T., Yamaguchi, T., Norikane, Y., *Photo-enhanced Aqueous Solubilization of an Azo-compound*. *Scientific Reports*, **2017**, 7, 3–8.
15. Fedele, C., Ruoko, TP., Kuntze, K. et al. *New tricks and emerging applications from contemporary azobenzene research*. *Photochem Photobiol Science*, **2022**.
16. Cameron, D., Eisler, S., *Photoswitchable double bonds: Synthetic strategies for tunability and versatility*. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2018, 31, 1–10.
17. Cao, D., Liu, Z., Verwilt, P., Koo, S., Jangjili, P., Kim, J. S., Lin, W., *Coumarin-Based Small-Molecule Fluorescent Chemosensors [Review-article]*. *Chemical Reviews*, **2019**, 119, 10403–10519.

18. Barik, A., Kumbhakar, M., Nath, S., Pal, H., *Evidence for the TICT mediated nonradiative deexcitation process for the excited coumarin-1 dye in high polarity protic solvents*, *Chemical Physics*, **2005**, 315, 277–285.
19. Richers, M. T., Tran, D. Du, Wachtveitl, J., Ellis-Davies, G. C. R., *Coumarin-diene photoswitches for rapid and efficient isomerization with visible light*. *Chemical Communications*, **2018**, 54, 4983–4986.
20. Bojtár, M., Kormos, A., Kis-Petik, K., Kellermayer, M., & Kele, P., *Green-Light Activatable, Water-Soluble Red-Shifted Coumarin Photocages*. *Organic Letters*, **2019**, 21, 9410–9414.
21. Hessz, D., Hégely, B., Kállay, M., Vidóczy, T., & Kubinyi, M., *Solvation and protonation of coumarin 102 in aqueous media: A fluorescence spectroscopic and theoretical study*. *Journal of Physical Chemistry A*, **2014**, 118, 5238–5247.
22. Jackson, R., Jones, G., Halpern, A. M., *Medium Effects On Fluorescence Quantum Yields And Lifetimes, For Coumarin Laser Dyes*, *Chemical Physics Letters*, **1980**, 72, 391
23. Kuhn, H.J., Braslavsky, S.E., Schmidt, R., *Chemical Actinometry*, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, **2004**
24. Roibu, A., Fransen, S., Leblebici, M. E., Meir, G., Van Gerven, T., Kuhn, S., *An accessible visible-light actinometer for the determination of photon flux and optical pathlength in flow photo microreactors*. *Scientific Reports*, **2018**, 8, 1–10.
25. Schmidt, R., Brauer, H. D., *Self-Sensitized Photo-oxidation of Aromatic Compounds and Photocycloreversion of Endoperoxides; Applications in Chemical Actinometry*, *Journal of Photochemistry*, **1984**, 25, 489–499.
26. Lehoczki, T., Józsa, É., Osz, K., *Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2013**, 251, 63–68.
27. Hatchard, C. G. Parker, C. A., *A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer*. *Proc. R. Soc. London*, **1956**, Ser. A 325, 518–536.
28. Nunes, W. B., Dantas, R. F., & Fagnani, E. (2021). Ferroin in dyes degradation by Fenton-like process: A chemical waste recycling perspective. *Water Science and Technology*, 84(5), 1217–1227.
29. Pitre, S. P., McTiernan, C. D., Vine, W., Dipucchio, R., Grenier, M., Scaiano, J. C., *Visible-Light Actinometry and Intermittent Illumination as Convenient Tools to Study Ru(bpy)₃Cl₂ Mediated Photoredox Transformations*, *Scientific Reports*, **2015**, 5, 1–10.
30. Damjanovich, S.; Fidy, J.; Szöllösi, J. *Orvosi biofizika* **2007**, Medicina Könyvkiadó Zrt.
31. Stephens, P.J., McCann, D. M., *J. Org.Chem.* **2006**, 71, 6074-6098