



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

## **ROZPRAWY NR 112**

Andrzej Wrzyszczyński

# **ORGANICZNE ZWIĄZKI SIARKI JAKO INICJATORY I KOINICJATORY FOTOPOLIMERYZACJI RODNIKOWEJ**

BYDGOSZCZ – 2004

REDAKTOR NACZELNY  
dr hab. Lucyna Drozdowska, prof. nadzw. ATR

OPINIODAWCY  
prof. dr hab. Jerzy Błażejowski  
prof. dr hab. Alina Kamińska

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE  
mgr Dorota Ślachciak, mgr inż. Riwana Torz-Piotrowska

© Copyright  
Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej  
Bydgoszcz 2004

ISSN 0209-0597

Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej  
ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. (052) 3749482, 3749426  
e-mail: [wydawucz@atr.bydgoszcz.pl](mailto:wydawucz@atr.bydgoszcz.pl) <http://www.atr.bydgoszcz.pl/~wyd>

---

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. aut. 5,50. Ark. druk. 5,75. Zamówienie nr 10/2004  
Oddano do druku i druk ukończono we wrześniu 2004 r.  
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii ATR Bydgoszcz, ul. Ks. A. Kordeckiego 20

## Spis treści

Wykaz używanych skrótów i symboli .....	5
1. Wstęp .....	9
2. Polimeryzacja rodnikowa .....	9
3. Metody prowadzenia polimeryzacji .....	10
3.1. Polimeryzacja blokowa .....	10
3.2. Polimeryzacja w roztworze .....	10
3.3. Polimeryzacja w zawieszynie .....	11
3.4. Polimeryzacja emulsyjna .....	11
4. Mechanizm fotopolimeryzacji wolnorodnikowej .....	11
5. Kinetyka fotopolimeryzacji wolnorodnikowej .....	12
6. Fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej .....	13
6.1. Fotoinicjatory pierwszego rodzaju .....	13
6.1.1. Fotoinicjatory $\alpha$ -fotodysocjujące .....	14
6.1.1.1. Pochodne benzoiny .....	14
6.1.1.2. Ketale dibenzylu .....	15
6.1.1.3. $\alpha$ -Hydroksyalkilofenony .....	16
6.1.1.4. $\alpha$ -Aminoalkilofenony .....	16
6.1.2. Fotoinicjatory $\beta$ -fotodysocjujące .....	16
6.1.3. Inne fotoinicjatory .....	17
6.1.3.1. Nadtlenki .....	17
6.1.3.2. Nadestry .....	17
6.2. Fotoinicjatory drugiego rodzaju .....	18
6.2.1. Układ fotoinicjujący benzofenon-amina .....	19
6.2.2. Układ fotoinicjujący kamforochinon-amina .....	21
6.2.3. Układ fotoinicjujący tioksanton-amina .....	22
6.2.4. Barwnik - koinicjator .....	23
6.2.4.1. Barwniki ulegające fotoredukcji .....	23
6.2.4.1.1. Barwniki akrydynowe .....	23
6.2.4.1.2. Barwniki ksantenowe .....	24
6.2.4.1.3. Barwniki tiazynowe .....	24
6.3. Związki siarki jako fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej .....	25
6.3.1. Fotodysocjujące związki siarki jako inicjatory polimeryzacji .....	25
6.3.1.1. Sulfidy .....	25
6.3.1.2. Oksosulfony .....	26
6.3.2. Związki siarki jako składniki dwucząsteczkowych układów polimeryzujących .....	26
7. Badania własne .....	27
7.1. Fotoinicjatory dysocjujące .....	27
7.1.1. Tiosulfoniany .....	27
7.1.2. Związki siarki zawierające wiązanie azowe .....	34
7.1.3. Pochodne benzofenonu jako fotoinicjatory polimeryzacji .....	37

7.2. Związki siarki jako składniki dwucząsteczkowych układów inicjujących polimeryzację .....	52
7.2.1. Polimeryzacja w roztworach wodnych inicjowana 4-karboksybenzofenonem jako akceptorem elektronów oraz kwasami karboksylowymi zawierającymi atom siarki(II), aminokwasami zawierającymi atom siarki(II) oraz peptydami jako donorami elektronów .....	52
7.2.2. Barwniki ksantenowe oraz kwasy karboksylowe zawierające atom siarki(II) i ich sole jako pary fotoredoks inicjujące polimeryzację rodnikową .....	63
7.2.3. Reakcje towarzyszące procesom fotoredukcji pary akceptor elektronu - sól tetrabutylamoniowa kwasu fenyltiooctowego .....	75
8. Część eksperymentalna .....	80
8.1. Stosowane materiały .....	80
8.2. Charakterystyka fotoinicjatorów i produktów ich rozpadu .....	80
8.3. Źródła promieniowania .....	81
8.4. Badania kinetyki fotopolimeryzacji .....	81
8.5. Wyznaczanie ciężarów cząsteczkowych polimerów .....	81
8.6. Określanie potencjału redoks .....	81
8.7. Ilościowe oznaczanie CO <sub>2</sub> .....	81
8.8. Badania metodą laserowej fotolizy błyskowej .....	81
8.9. Pomiar widm fluorescencji i fosforescencji .....	82
9. Podsumowanie .....	82
Literatura .....	84
Summary .....	91

### Wykaz używanych skrótów i symboli

a	- odległość, na którą zbliżają się jony
AA	- akryloamid
Ba	- butyloamina
Barwnik*	- barwnik w stanie wzbudzonym
Barwnik <sup>•-</sup>	- anionorodnik barwnika
BpOBz	- 4-benzoilofenylobenzoesan
BP <sup>•-</sup>	- anionorodnik benzofenonu
BpH <sup>•</sup>	- rodnik ketylowy benzofenonu
BpS <sup>•</sup>	- rodnik 4-benzoilofenylosulfidowy
BpSBz	- S-(4-benzoilo)fenylotiobenzoesan
BTPB	- tetrametyloamino n-butylotrifenyloboran
BuPh <sub>3</sub> B <sup>-</sup>	- anion n-butylotrifenyloboranowy
Bz <sup>•</sup>	- rodnik benzoilowy
c <sub>AA</sub>	- stężenie akryloamidu
CB	- 4-karboksybenzofenon
CB <sup>•-</sup>	- anionorodnik 4-karboksybenzofenonu
CBH <sup>•</sup>	- rodnik ketylowy 4-karboksybenzofenonu
C <sub>em</sub>	- stężenie emulgatora
DIPF	- 5,7-dijodo-3-pentoksy-6-fluorenon
DIPF <sup>•-</sup>	- anionorodnik 5,7-dijodo-3-pentoksy-6-fluorenonu
DMSO	- sulfotlenek dimetylowy
e	- ładunek elektronu
ED	- donor elektronów
E <sub>oo</sub>	- energia przejścia O → O
E <sub>ox</sub> (D/D <sup>•+</sup> )	- potencjał utleniania donora elektronów
E <sub>red</sub> (A <sup>•-</sup> /A)	- potencjał redukcji akceptora elektronów
EtAc	- octan etylu
ε <sub>a</sub>	- względna przenikliwość elektryczna rozpuszczalnika

$\epsilon_{\max}$	- molowy współczynnik absorpcji
$\Delta G_0$	- zmiana wartości potencjału termodynamicznego
GC	- chromatogram gazowy
$I_A$	- promieniowanie zaabsorbowane przez układ
$I_0$	- natężenie promieniowania padającego na układ
ISC	- przejście międzysystemowe
$k_{\text{bet}}$	- stała szybkości powrotnego przeniesienia elektronu
$k_d$	- stała szybkości tworzenia rodników donora elektronów
$k_{\text{el}}$	- stała szybkości przeniesienia elektronu
$k_H$	- stała szybkości przeniesienia protonu przy węglu $\alpha$ kwasu fenylotiooctowego
$k'_H$	- stała szybkości przeniesienia protonu z grupy karboksylowej kwasu fenylotiooctowego
$k_i$	- stała szybkości inicjacji polimeryzacji
$k_{\text{obs}}$	- stała szybkości zaniku stanu trypletowego absorbera promieniowania
$k_p$	- stała szybkości propagacji
$k_q$	- stała szybkości wygaszania stanu trypletowego
$k_{\text{sep}}$	- stała szybkości rozdzielania ładunków
$k_t$	- stała szybkości terminacji
M	- monomer
MeCN	- acetonitryl
$\bar{M}_n$	- liczbowo średni ciężar cząsteczkowy
$\bar{M}_v$	- średni ciężar cząsteczkowy z pomiarów wiskozymetrycznych
$\bar{M}_w$	- wagowo średni ciężar cząsteczkowy
$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	- średni stopień polidispersji polimeru
PI	- fotoinicjator
PTAA	- kwas fenylotiooctowy
PTAAAS	- sól tetrabutylamoniowa kwasu fenylotiooctowego
PTAAEE	- ester etylowy kwasu fenylotiooctowego
$R^\bullet$	- rodnik

$R^{\bullet}$	- rodniki powstałe po dekarboksylacji
$R''^{\bullet}$	- rodniki powstałe po przeniesieniu protonu
RB	- Róż bengalski
RTBAS	- sól tetrabutylamoniowa Rózu bengalskiego
$RB^{\bullet+}$	- kationorodnik Rózu bengalskiego
$RB^{\bullet-3}$	- trójujemny rodnik Rózu bengalskiego
$RB^{\bullet-2}$	- dwuujemny rodnik Rózu bengalskiego
$RB^{-2}$	- dianion Rózu bengalskiego
SCAA	- kwasy karboksylowe zawierające atom siarki(II)
TMPTA	- triakrylan trimetylopropanu
T-T	- absorpcja tryplet - tryplet
$(S \cdot \cdot S)^+$	- dimer kationorodnika siarki i siarki z ugrupowania tioeterowego
$>S^{\bullet+}$	- kationorodnik siarki(II)
$\lambda_{max}$	- maksimum absorpcji promieniowania
$\lambda_{wzb}$	- długość fali promieniowania wzbudzającego
$\bar{X}_n$	- średni stopień polimeryzacji





## 1. Wstęp

Liczba związków chemicznych stosowanych powszechnie jako inicjatory polimeryzacji jest ogromna [1-6]. Mimo to wyzwania technologiczne wymagają wciąż nowych związków inicjujących polimeryzację. Jednakże ten proces może być inicjowany termicznie albo w wyniku absorpcji promieniowania z zakresu UV lub światła widzialnego. Dlatego inicjatory dzieli się na dwie zasadnicze grupy: termiczne i fotochemiczne. Użycie w polimeryzacji promieniowania elektromagnetycznego zamiast ciepła cechuje duża szybkość przebiegu procesu w temperaturze pokojowej, niższy koszt energetyczny oraz możliwość kontrolowania obszarów polimeryzacji. W ostatniej dekadzie ubiegłego stulecia promieniowanie UV znalazło szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłowych, a mianowicie w: technologiach powłok ochronnych, fotolitografii, mikroelektronice, stereolitografii, produkcji dysków optycznych, medycynie, stomatologii i innych. Fotoinicjatory dzielą się na dwie zasadnicze grupy: dysocjujące - zwane w literaturze inicjatorami pierwszego rodzaju (inicjatory I) i dwuskładnikowe układy fotoinicjujące - zwane inicjatorami drugiego rodzaju (inicjatory II). W wyniku fotodysocjacji mogą powstać rodniki (dysocjacja homolityczna) lub jony (dysocjacja heterolityczna). Inicjatory II wymagają absorberów promieniowania oraz donorów elektronów lub atomu wodoru zwanych powszechnie koinicjatorami. Związki te w stanie wzbudzonym tworzą kompleks z przeniesieniem ładunku, który następnie dysocjuje na rodniki lub rodnikojony, zdolne inicjować polimeryzację. Niezależnie od rodzaju i klasy inicjatora, wszystkie one muszą spełniać następujące kryteria:

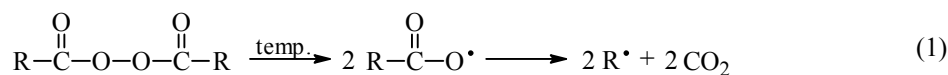
- dobra rozpuszczalność w mieszaninie polimeryzującej,
- stabilność termiczna i fotochemiczna,
- duża wydajność fotoinicjacji,
- powinny być w miarę nietoksyczne,
- niski koszt produkcji.

Ważną, intensywnie badaną grupą fotoinicjatorów są związki zawierające w swej cząsteczce atom lub atomy siarki. Wiązania siarka-siarka oraz siarka-inne pierwiastki należą do względnie słabych [7]. Łatwo ulegają dysocjacji w wyniku naświetlenia nadfioletową częścią widma. Wiązania te są jednak na tyle stabilne termicznie, że posiadające je związki mogą być przechowywane przez długi okres czasu bez obawy, iż ulegną one termicznemu rozkładowi. Jednocześnie atomy siarki są efektywnymi donorami elektronu (np. wiązanie eterowe, sulfidowe), co umożliwia stosowanie związków siarki jako donorów elektronów w dwuskładnikowych układach inicjujących polimeryzację.

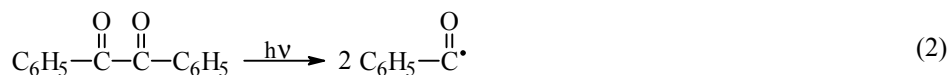
## 2. Polimeryzacja rodnikowa

Polimeryzacja rodnikowa monomerów może być inicjowana w sposób bezpośredni i pośredni. Sposób bezpośredni polega na ogrzaniu monomeru (polimeryzacja termiczna) bądź działaniu nań promieniowaniem X lub gamma (polimeryzacja radiacyjna), promieniowaniem UV lub widzialnym (fotopolimeryzacja)

czy też ultradźwiękami. Bezpośrednia polimeryzacja jest mało wydajna i przebiega stosunkowo wolno. Szybkość procesu wzrasta znacznie w obecności związków zwanych inicjatorami polimeryzacji (polimeryzacja pośrednia), które podczas odpowiednich procesów wytwarzają rodniki zdolne inicjować polimeryzację (rodniki mogą powstać np. w procesie dysocjacji termicznej inicjatora). I tak nadtlenek benzoilu dysocjuje po ogrzaniu do rodników benzoilowych, które ulegają dekarboksylacji do rodników fenylowych. Ostatnie rodniki inicjują polimeryzację:



Rodniki mogą powstać również w wyniku fotodysocjacji homolitycznej:



a także w reakcjach redoks, zainicjowanych chemicznie bądź fotochemicznie.

### 3. Metody prowadzenia polimeryzacji

W przedstawionych w pracy badaniach polimeryzację prowadzono kilkoma sposobami. Z tego też powodu wydaje się uzasadnione podanie krótkiej charakterystyki najważniejszych sposobów jej prowadzenia, do których należą: polimeryzacja blokowa, w roztworze, w zawiesinie i emulsyjna.

#### 3.1. Polimeryzacja blokowa

Polimeryzacja blokowa jest procesem przebiegającym w fazie czystego monomeru bez udziału rozpuszczalnika. Może to być zarówno polimeryzacja termiczna, jak i fotopolimeryzacja. Wadą tej metody są trudności związane z odprowadzeniem ciepła reakcji w wyniku wzrostu lepkości środowiska. Powoduje to z kolei nierównomierność rozkładu ciężaru cząsteczkowego otrzymanego polimeru.

#### 3.2. Polimeryzacja w roztworze

Proces polimeryzacji w roztworze przebiega w obecności rozpuszczalnika, w którym rozpuszczony jest monomer, otrzymany polimer oraz inicjator polimeryzacji. Taki sposób prowadzenia polimeryzacji utrudnia niekiedy wydzielenie polimeru, ułatwia natomiast odprowadzanie ciepła z układu. Polimer wydzielany jest bądź przez odparowanie rozpuszczalnika, bądź wytrącenie nierozpuszczalnikiem. Należy podkreślić, że ciężary cząsteczkowe otrzymanych tą drogą polimerów ze względu na mniejsze stężenia użytego monomeru są mniejsze niż w polimeryzacji blokowej.

#### 3.3. Polimeryzacja w zawiesinie

Polimeryzacja tego typu przebiega w zawiesinie monomeru w nierozpuszczalniku i obecności inicjatora rozpuszczalnego wyłącznie w monomerze. Zwykle jako monomery stosuje się związki nierozpuszczalne w wodzie. Proces polimeryzacji przebiega wówczas wyłącznie w mikrokroplach monomeru. Aby zapobiec zlepianiu mikrokropeł w większe, do mieszaniny wprowadza się koloid ochronny (żelatynę, polialkohol winylowy, metylocelulozę). Metoda ta pozwala na uzyskiwanie polimerów o dużych ciężarach cząsteczkowych. Jej zaletą jest brak konieczności wydzielenia polimeru po zakończeniu procesu, jak ma to miejsce w przypadku polimeryzacji emulsyjnej, gdyż perłki polimeru dobrze opadają po zaprzestaniu mieszania. Trudno jest natomiast osiągnąć wysoką wydajność polimeryzacji. Konieczne jest też suszenie produktu.

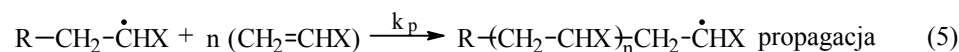
### 3.4. Polimeryzacja emulsyjna

W polimeryzacji emulsyjnej krople monomeru i reagujące cząstki zawierające polimer i monomer są silnie zdyspergowane w wodzie. Jest to możliwe dzięki obecności w układzie emulgatorów, to jest związków powierzchniowo czynnych. Emulgatory zmniejszają napięcie powierzchniowe i ułatwiają powstawanie wodnej emulsji monomeru. W procesie tym inicjator występuje w fazie wodnej, a otrzymany polimer nie jest rozpuszczalny w wodzie. Reakcja rozpoczyna się na granicy zetknięcia monomeru z inicjatorem - to jest powierzchni miceli emulgatora. Tam przebiega też początkowy etap wzrostu łańcucha, czyli etap zużywający zawarty w micelach monomer. Polimeryzacja emulsyjna pozwala w szybkim czasie uzyskać polimery o dużych masach cząsteczkowych. Metoda ta charakteryzuje się łatwym odprowadzeniem ciepła oraz łatwiejszym niż podczas polimeryzacji w roztworze wydzieleniem polimeru. Kłopotliwe jest natomiast oczyszczanie polimeru, to jest usuwanie resztek emulgatora. Trudności następcza również usuwanie nie przereagowanego monomeru i inicjatora.

## 4. Mechanizm fotopolimeryzacji wolnorodnikowej

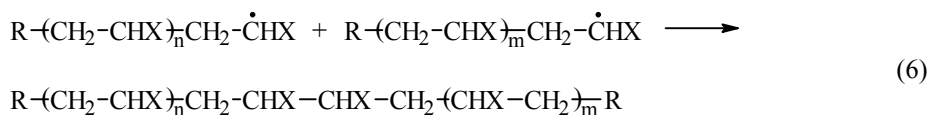
Niektóre monomery, np. metakrylan metylu, styren i akrylonitryl, mogą ulegać bezpośredniej fotopolimeryzacji w wyniku absorpcji promieniowania nadfioletowego. Proces ten jest powolny, a w przypadku styrenu produktem polimeryzacji są związki małowielczestkowe, trimery i oligomery oraz niewielkie ilości polistyrenu [8-10]. Znacznie wydajniejszy jest proces fotopolimeryzacji w obecności fotoinicjatorów.

Proces fotopolimeryzacji wolnorodnikowej obejmuje kilka szybko następujących po sobie etapów:

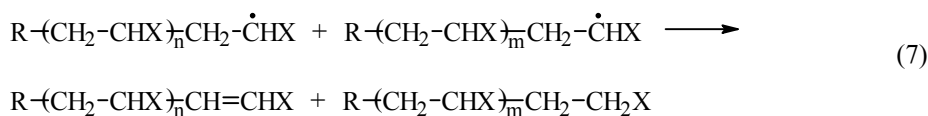


Końcowym etapem jest zakończenie łańcucha zwane terminacją. Terminacja następuje przez:

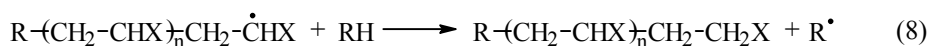
a) rekombinację dwóch makrorodników:



b) dysproporcjonowanie dwóch makrorodników - to jest przeniesienie atomu wodoru z jednego makrorodnika do drugiego:



c) przeniesienie łańcucha czyli atomu wodoru z cząsteczki rozpuszczalnika lub monomeru do makrorodnika:



## 5. Kinetyka fotopolimeryzacji wolnorodnikowej

W warunkach stacjonarnych i przy założeniu, że propagacja i terminacja nie zależą od rozmiaru makrorodników, szybkość polimeryzacji  $R_p$  przedstawia wyrażenie:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} R_i^{1/2} [M] \quad (9)$$

gdzie:

- $R_i$  - stała inicjowania polimeryzacji (równa szybkości powstawania rodników),
- $k_p$  - stała szybkości propagacji,
- $k_t$  - stała szybkości terminacji,
- $[M]$  - stężenie monomeru.

Z kolei szybkość powstawania wolnych rodników w przypadku inicjowania metodami fotochemicznymi opisuje równanie:

$$R_i = \Phi I_a \quad (10)$$

gdzie:

- $\Phi$  - wydajność kwantowa powstawania wolnych rodników,
- $I_a$  - intensywność absorbowanego promieniowania,

stąd:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \Phi^{1/2} I_a^{1/2} \quad [M] \quad (11)$$

Dla układów homogenicznych, w których promieniowanie wypełnia całą przestrzeń polimeryzującego układu i przy założeniu, że spełnione jest prawo Lamberta-Beera, intensywność absorbowanego promieniowania opisuje wyrażenie:

$$I_a = I_0 \left(1 - e^{-2,303 \cdot \epsilon \cdot c \cdot l}\right) \quad (12)$$

gdzie:

$I_0$  - natężenie promieniowania padającego,

$\epsilon$  - molowy współczynnik absorpcji,

$c$  - stężenie inicjatora,

$l$  - grubość warstwy absorbującej.

Zastosowanie równania jest łatwe w przypadkach granicznych, gdy padające promieniowanie jest całkowicie absorbowane ( $I_a=I_0$ ) oraz gdy absorbowany jest mały ułamek promieniowania ( $A < 0,1$ ). Wówczas równanie opisujące szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji przyjmuje odpowiednio postać:

$$R_p = k_p \Phi^{1/2} [M] \left( \frac{I_0}{k_t} \right)^{1/2} \quad (13)$$

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \Phi^{1/2} (2,303 \cdot \epsilon \cdot c \cdot l)^{1/2} [M] \quad (14)$$

## 6. Fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej

Inicjatory, jak wspomniano wcześniej, można podzielić na pierwszego i drugiego rodzaju. Typ pierwszy obejmuje inicjatory, które w wyniku absorpcji promieniowania ulegają fotodysocjacji z utworzeniem pary rodników. Inicjatory drugiego rodzaju to dwuskładnikowe układy, w których wzbudzona cząsteczka fotoinicjatora reaguje z drugą - niewzbudzoną cząsteczką (zwaną koinicjatorem), dając odpowiedni rodnik.

### 6.1. Fotoinicjatory pierwszego rodzaju

Do tej klasy fotoinicjatorów należą aromatyczne związki karbonylowe mające w cząsteczce grupy funkcyjne ułatwiające fotodysocjację z utworzeniem rodników. W zależności od rodzaju grupy funkcyjnej i jej umiejscowienia w stosunku do grupy karbonylowej fotodysocjacji ulega wiązanie znajdujące się w pozycji  $\alpha$  lub  $\beta$ , a w przypadku słabych wiązań węgiel-siarka, węgiel-tlen - nawet w pozycji dalszej. Osobną klasę stanowią związki nie mające grupy karbonylowej, ale posiadające słabe wiązania siarka-siarka, tlen-tlen lub azot-azot. Warunkiem przydatności wszystkich

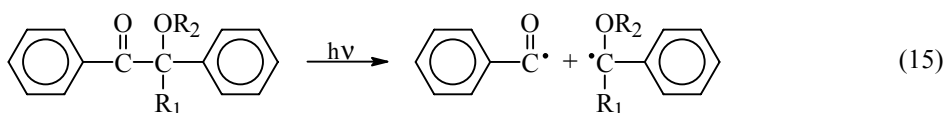
inicjatorów fotodysocjujących jest mniejsza energia dysocjacji wiązań niż energia wzbudzenia fotoinicjatora. Powinna ona jednak być na tyle duża, aby związki były względnie stabilne termicznie.

### 6.1.1. Fotoinicjatory $\alpha$ -fotodysocjujące

Ketony alkiloarylowe spełniają wszelkie wymagania stawiane fotoinicjatorom polimeryzacji rodnikowej. Ulegają szybkiej fotodysocjacji z dużą wydajnością inicjowania, są trwałe termicznie, a większość z nich może być stosowana do polimeryzacji monomerów tworzących bezbarwne powłoki lakiernicze.

#### 6.1.1.1. Pochodne benzoiny

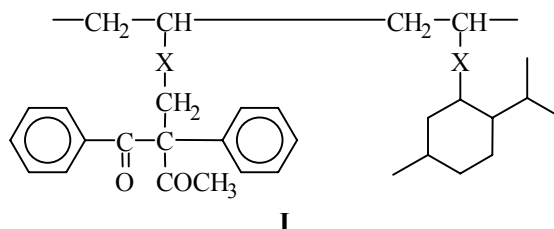
Pochodne benzoiny są powszechnie stosowane jako fotoinicjatory polimeryzacji monomerów winylowych [11], a także w procesach fotosieciowania [12] oraz fotolitografii [13,14]. Absorbują promieniowanie w zakresie 300-400 nm. W wyniku naświetlania następuje fotodysocjacja homolityczna z utworzeniem odpowiednich rodników:



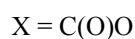
$\text{R}_1 = \text{H}$ , alkil, podstawione alkile,

$\text{R}_2 = \text{H}$ , alkil, podstawione alkile.

Proces fotodysocjacji jest bardzo szybki ( $k_d \geq 10^{10} \text{s}^{-1}$ ), dlatego reakcja nie jest spowalniana lub zatrzymywana przez typowe wygaszacze stanu trypletowego [15-17]. Pochodne benzoiny mogą więc być stosowane jako fotoinicjatory polimeryzacji styrenu, metakrylanu metylu, octanu winylu czy akrylonitrylu. Proces polimeryzacji może być inicjowany przez oba rodniki lub tylko jeden z nich. Badania fotopolimeryzacji metakrylanu metylu inicjowanej produktami fotodysocjacji eteru metylowego benzoiny wskazują, że w procesie biorą udział zarówno rodniki benzoilowe, jak i  $\alpha$ -podstawione rodniki benzylowe [18]. Z kolei polimeryzacja styrenu inicjowana fotodysocjacją eteru izobutyloвого benzoiny wskazuje, że w niskiej temperaturze i przy wysokiej intensywności promieniowania rodniki benzoilowe dominują w procesie inicjowania polimeryzacji, natomiast przy małym natężeniu promieniowania i wysokiej temperaturze w reakcji biorą udział zarówno rodniki benzoilowe, jak i rodniki  $\alpha$ -izobutoksy-benzylowe [19]. Porównanie reaktywności różnych alkilowych eterów benzoiny wskazuje, że efektywność fotoinicjowania tych związków nie jest ograniczona procesem  $\alpha$ -dysocjacji [20]. Różnica w wydajności może być spowodowana różną reaktywnością powstających rodników  $\alpha$ -alkoksybenzoinowych. Ugrupowania benzoinowe mogą być również przyłączone do łańcucha polimerowego, tworząc w ten sposób fotoinicjatory polimerowe (I):



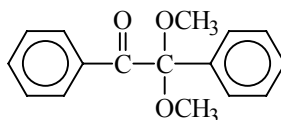
gdzie:



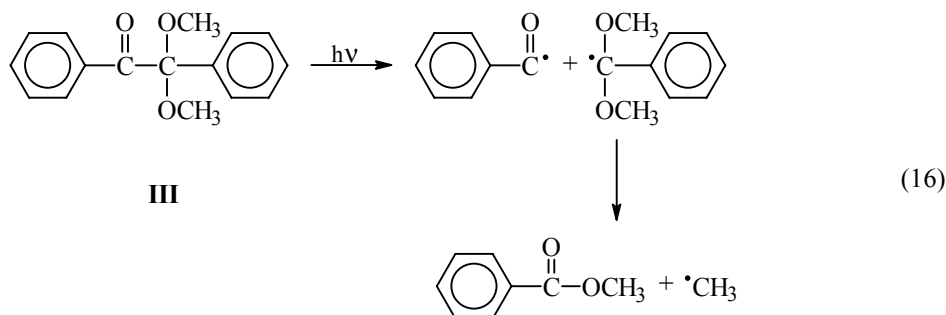
Polimerowe fotoinicjatory benzoiny wykazują wyższą wydajność fotosieciowania ugrupowań winylowych w filmie niż ich monomeryczne odpowiedniki [21].

### 6.1.1.2. Ketales dibenzylu

Najbardziej reprezentatywnym i powszechnie stosowanym fotoinicjatorem tej klasy związków jest 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (II):



W wyniku naświetlania promieniowaniem o długości fali 320 nm związek ten ulega szybkiej  $\alpha$ -dysocjacji ( $k_d \leq 10^{10} \text{s}^{-1}$ ), tworząc rodniki benzoilowe i  $\alpha, \alpha$ -dimetoksybenzylowe [22]. Rodniki benzoilowe inicjują polimeryzację, natomiast rodniki  $\alpha, \alpha$ -dimetoksybenzylowe ulegają szybkiej fragmentacji, dając rodniki metylowe, które również inicjują polimeryzację, ale w stopniu znacznie mniejszym niż rodniki benzoilowe. Przy małym stężeniu monomeru uczestniczą one głównie w procesie terminacji [23]:

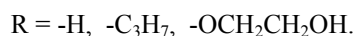


### 6.1.1.3. $\alpha$ -Hydroksyalkilofenony

$\alpha$ -Hydroksyalkilofenony (IV, V) są bardziej reaktywne aniżeli ketale dibenzoilu. Są również znacznie bardziej odporne na wysoką temperaturę.



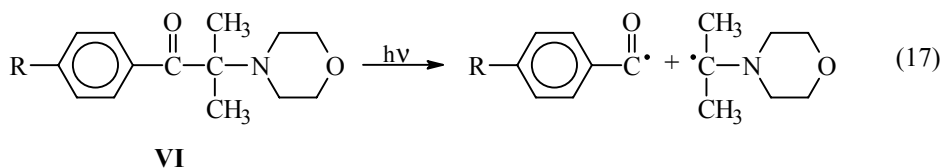
gdzie:



Związki te są dobrze rozpuszczalne w monomerach i w większości bezbarwne. Maksimum absorpcji promieniowania tej grupy fotoinicjatorów występuje przy długości fali około 320 nm. Badania  $\alpha$ -hydroksyalkilofenonów metodą fotolizy błyskowej wskazują, że  $\alpha$ -fotodysocjacja zachodzi ze wzbudzonego stanu trypletowego [24]. Inicjatory te są rozpuszczalne również w wodzie, mogą więc być użyte do inicjowania polimeryzacji w fazie wodnej, a także emulsyjnej i dyspersyjnej.

#### 6.1.1.4. $\alpha$ -Aminoalkilofenony

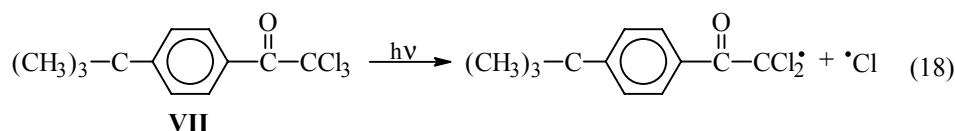
Szybkość fotodysocjacji  $\alpha$ -aminoalkilofenonów jest podobnego rzędu jak szybkość fotodysocjacji ketonów fenylhydroksyalkilowych.



Podstawienie pierścienia benzenowego grupą silnie elektronodonorową w pozycji para powoduje przesunięcie maksimum absorpcji związków w stronę dalekiego nadfioletu, a nawet obszaru widzialnego. Fotoinicjatory powyższe znalazły zastosowanie w polimeryzacji barwnych mieszanin, takich jak farby drukarskie i żywice lakierowe, oraz przy produkcji płyt drukarskich [25-27].

#### 6.1.2. Fotoinicjatory $\beta$ -fotodysocjujące

Fotoinicjatory  $\beta$ -fotodysocjujące to takie, w których dysocjacji ulega wiązanie znajdujące się przy węglu  $\beta$  w stosunku do grupy karbonylowej. Do związków tych należą fotoinicjatory posiadające wiązanie C-O, C-S albo C-Cl, takie jak na przykład oksysulfonyloketony [28, 29]. Reprezentatywnym fotoinicjatorem tej grupy jest  $\omega,\omega,\omega$ -trichloro-(4-tert-butylo)acetofenon (VII), który w wyniku napromienienia ulega  $\beta$ -fotodysocjacji według schematu:



Związek ten również ulega  $\alpha$ -fotodysocjacji, ale ze znacznie mniejszą wydajnością [30]. Polimeryzację inicjują powstałe w procesie fotodysocjacji atomy chloru. Mogą



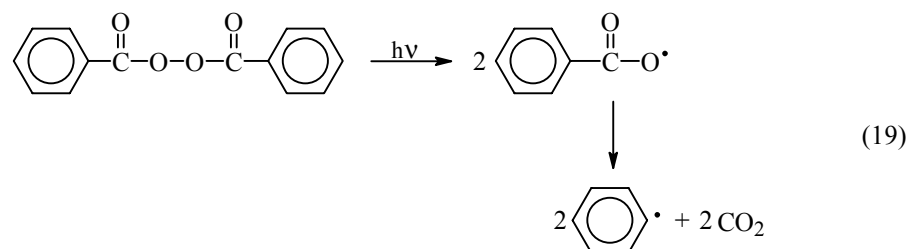
one również odrywać atomy wodoru od cząsteczek obecnych w środowisku reakcji, co dostarcza innych rodników mogących inicjować polimeryzację.

### 6.1.3. Inne fotoinicjatory

Znane są inne fotoinicjatory, które trudno przypisać do wymienionych wyżej grup związków. Występują w nich słabe wiązania: siarka-siarka, siarka-azot, tlen-tlen, azot-azot.

#### 6.1.3.1. Nadtlutki

Nadtlenek benzoilu (**VIII**) jest jednym z najpowszechniej stosowanych fotoinicjatorów nadtlukowych. Maksimum absorpcji promieniowania dla tego związku przypada przy około 270 nm. W wyniku naświetlania ulega on fotodysocjacji połączonej pierwotnie z utworzeniem rodników benzoilowych, które ulegają fragmentacji, dostarczając rodników fenylowych inicjujących polimeryzację.

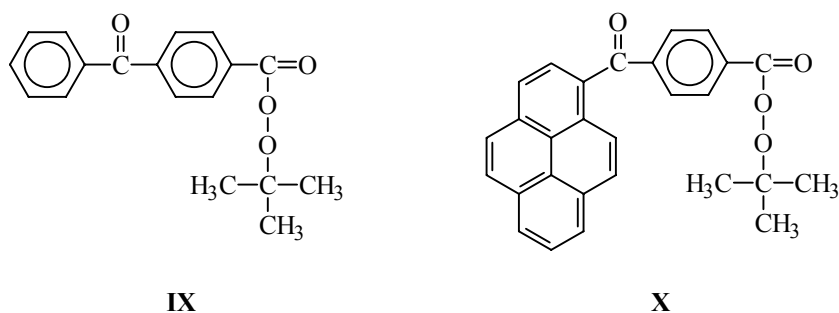


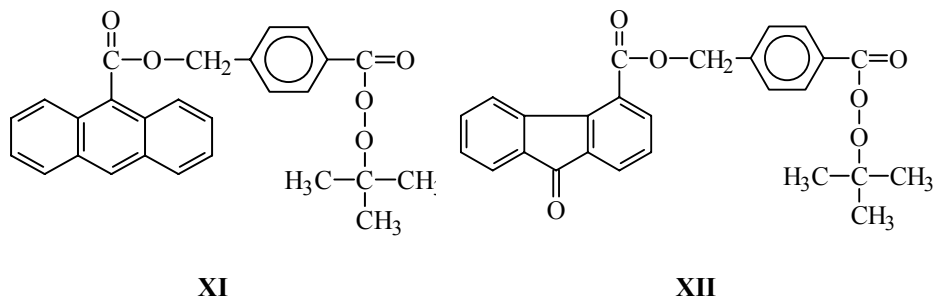
#### VIII

W ten sposób inicjowana jest polimeryzacja styrenu i metakrylanu metylu oraz kopolimeryzacja tych monomerów z N-metylomaleimidem [31-33].

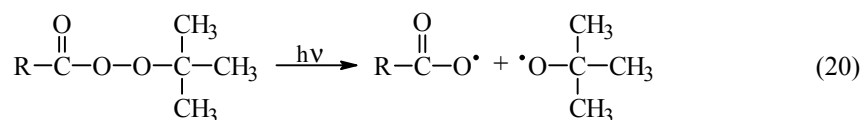
#### 6.1.3.2. Nadestry

Nadestry (**IX-XII**), ze względu na absorpcję przesuniętą do długofalowego obszaru promieniowania (300-400 nm), znalazły szersze zastosowanie aniżeli inne nadtlutki.





Należą do tej grupy nadestry z takimi chromoforami jak: benzofenon (**IX**), piren (**X**), antracen (**XI**), a także fluorenon (**XII**) oraz inne układy [34, 35]. W zależności od rodzaju chromoforu, do którego przyłączone jest ugrupowanie ulegające fragmentacji, związki te ulegają dysocjacji homolitycznej ze wzbudzonych stanów singletowych lub trypletowych  $\pi\pi^*$ . Powstałe w wyniku fotodysocjacji rodniki tert-butoksyłowe są dobrymi fotoinicjatorami polimeryzacji styrenu i metakrylanu metylu.



## 6.2. Fotoinicjatory drugiego rodzaju

Fotoinicjatory drugiego rodzaju to dwuskładnikowe układy złożone z inicjatora (nazywanego często absorberem promieniowania) oraz koinicjatora. Inicjatorami są zwykle ketony, takie jak: benzofenon, tioksanton, ketokumaryna, oraz różne pochodne tych związków. Jako inicjatory stosowane są również  $\alpha$ -diketony (np. kamforochinon) oraz różne barwniki. Koinicjatory to związki, które reagują ze wzbudzonym inicjatorem, w wyniku czego powstaje rodnik zdolny zainicjować polimeryzację wolnorodnikową.

W literaturze zwykło dzielić się koinicjatory na dwie zasadnicze grupy, a kryterium podziału związane jest z mechanizmem przeniesienia atomu wodoru. Według tego podziału możliwe są dwa typy następczych reakcji chemicznych:

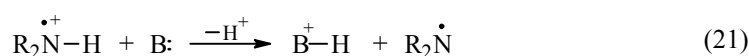
1. Oderwanie atomu wodoru przez wzbudzoną cząsteczkę fotoinicjatora.
2. Przeniesienie elektronu z cząsteczki donora do wzbudzonej cząsteczki inicjatora (akceptora elektronu), po którym następuje przeniesienie protonu, dostarczające wolnych rodników. Możliwa jest również sytuacja, w której następuje przeniesienie elektronu ze wzbudzonej cząsteczki donora elektronu do znajdującej się w stanie podstawowym cząsteczki akceptora elektronu.

Jako donory atomu wodoru stosowane są zwykle alkohole, etery, tiole czy aminy. Obydwie reakcje są źródłem rodników. Podkreślić należy, że tylko stany trypletowe powstałe w wyniku przejścia typu  $n\rightarrow\pi^*$  są efektywnie redukowane przez związki będące donorami atomu wodoru. Proces drugi przebiega zarówno dla stanów powstałych w wyniku przejścia typu  $n\rightarrow\pi^*$ , jak i  $\pi\rightarrow\pi^*$ . Zaznaczyć należy, że przedstawiony wyżej podział nie obejmuje wszystkich typów reakcji fotochemicznych,

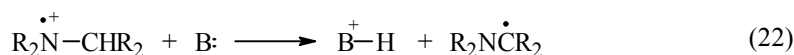
w wyniku których po fotoindukowanym przeniesieniu elektronu powstają rodniki zdolne inicjować polimeryzację wolnorodnikową. Przykładem może być fotoinicjator, w skład którego wchodzi barwnik cyjaninowy jako akceptor elektronu i anion boranowy jako donor elektronu [36-38].

### 6.2.1. Układ fotoinicjujący benzofenon - amina

Drugo- i trzeciorzędowe aminy, zawierające atom wodoru przy atomie węgla w położeniu  $\alpha$  w stosunku do atomu azotu, wygaszają stany trypletowe ketonów aromatycznych. Fotoredukcja ketonów aromatycznych przez trzeciorzędowe aminy była przedmiotem wielu badań [39-42]. Reakcją następczą jest szybkie - przebiegające wewnątrz pary rodnikojonów - protonowanie rodnikojonu ketylowego i powstanie rodnika ketylowego. Po wzbudzeniu benzofenonu w obecności aminy tworzy się w wyniku procesów dyfuzyjnych najpierw kompleks spotkaniowy, w którym następuje przeniesienie elektronu z cząsteczki donora (aminy) do znajdującej się w stanie trypletowym cząsteczki benzofenonu. W rezultacie powstaje para rodnikojonów, która w specyficznych warunkach może tworzyć eksciplex. Należy zaznaczyć, że proces przeniesienia elektronu jest około trzy rzędy wielkości szybszy aniżeli proces oderwania atomu wodoru. Fotoindukowane utlenienie aminy prowadzi do utworzenia jej rodnikokationu. To indywidualum przejściowe, w przypadku amin pierwszo- lub drugorzędowych, posiada charakter rodnika, w którym atomy grupy N-H wykazują charakter kwasowy. Może więc nastąpić oderwanie atomu wodoru i powstanie rodnika aminylowego [43]:



Powstały w wyniku przeniesienia elektronu rodnikokation aminy trzeciorzędowej posiada również charakter kwasowy, ale związany z możliwością oderwania atomu wodoru znajdującego się przy atomie węgla w pozycji  $\alpha$ . Takie indywidualum może więc pozbyć się protonu, co prowadzi do  $\alpha$ -aminorodnika:

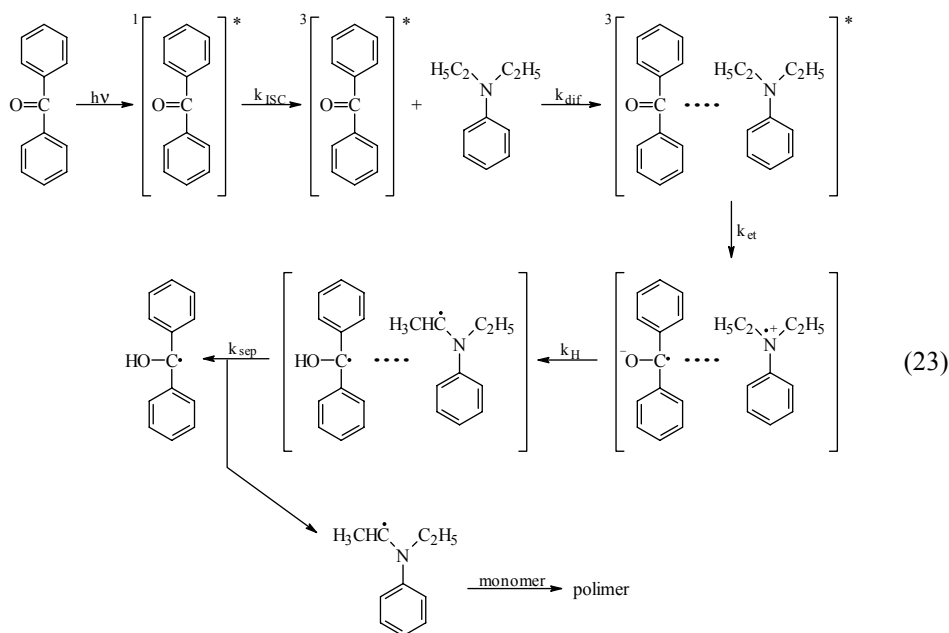


gdzie:

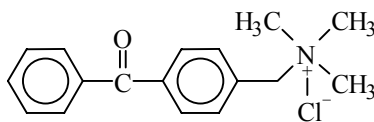
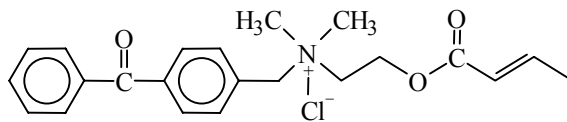
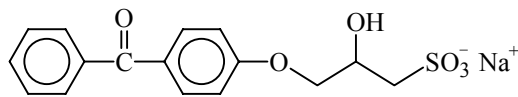
B - w równaniach 21 i 22 oznacza zasadę zdolną przyłączyć proton (w przypadku pary benzofenon-amina jest to anionorodnik benzofenonu).

Powstałe w wyniku oderwania protonu  $\alpha$ -aminorodniki są zdolne inicjować polimeryzację rodnikową. Przebieg tych reakcji na przykładzie pary benzofenon - dimetyloanilina przedstawiony został poniżej.

Badania Ghosha [44] nad polimeryzacją metakrylanu metylu fotoinicjowaną w obecności układu benzofenon-amina wskazują, że szybkość procesu zależy od rodzaju użytej aminy jako donora elektronów. Z kolei Li [45] wykazał, że w procesie inicjowanej polimeryzacji udział biorą rodniki aminowe, natomiast rodnik ketylowy jest nieefektywny. Uczestniczy natomiast w reakcjach terminacji [45, 46]:

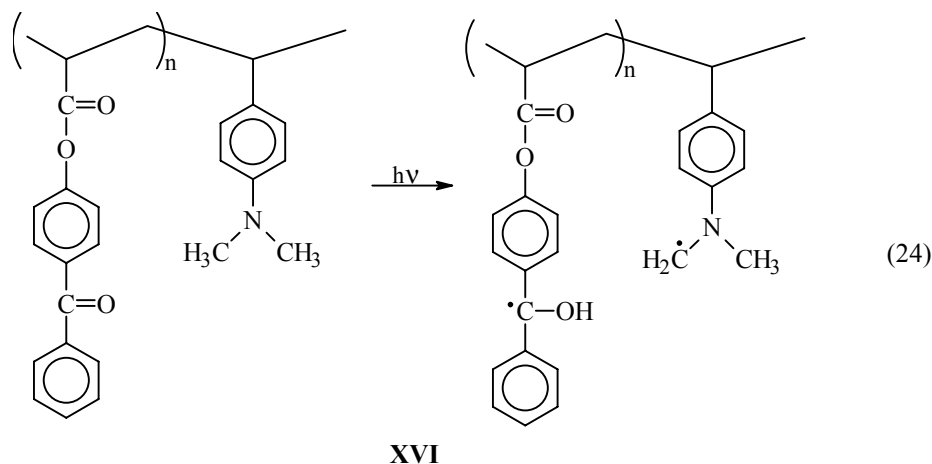


Do inicjowania polimeryzacji emulsyjnej oraz w układach wodnych stosuje się rozpuszczalne w wodzie pochodne benzofenonu (**XIII-XV**) posiadające hydrofilowe grupy jonowe [47-52]:

**XIII****XIV****XV**

Właściwości spektralne tych związków są niemal identyczne jak niepodstawionego benzofenonu. Fotoredukcja zachodzi we wzbudzonym najniższym stanie trypletowym benzofenonu. Badania Neckersa dowiodły, że związki te mogą również ulegać fotodysocjacji z rozerwaniem wiązania węgiel-azot [53, 54]. Fotoinicjatory typu anionowego wykazują większą wydajność kwantową fotoredukcji aniżeli inicjatory

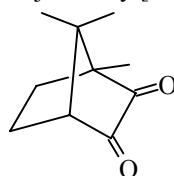
typu kationowego, a szybkość inicjowania przez nie reakcji polimeryzacji zależy od rodzaju monomeru [52], rodzaju stosowanej aminy i obecności tlenu [55] w mieszaninie polimeryzującej. Benzofenon i odpowiednia amina mogą być wprowadzone do łańcucha polimeru, co pozwala otrzymać w ten sposób fotoinicjatory polimerowe (XVI) [56-59]:



Inicjatory te są jednak mniej reaktywne aniżeli ich niskocząsteczkowe analogi. Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że przyłączenie do tego samego łańcucha polimerowego akceptora i donora elektronu tworzy układ, w którym niemożliwa jest ucieczka rodników czy rodników z klatki rozpuszczalnika. W ten sposób ułatwione jest też powrotne przeniesienie elektronu lub wewnątrzcząsteczkowa rekombinacja rodników.

### 6.2.2. Układ fotoinicjujący kamforochinon - amina

Kamforochinon (XVII) jest diketonem, który absorbuje promieniowanie w zakresie 200-300 nm (przejście  $\pi\pi^*$ ) i 400-500 nm (przejście  $n\pi^*$  grupy karbonylowej,  $\epsilon = 40$ ) [60]. Obecność długofalowego pasma absorpcyjnego sprawia, że kamforochinon jest używany jako fotoinicjator fotoutwardzalnych materiałów dentystycznych [61-65]. Cook stwierdził, że polimeryzacja standardowych materiałów dentystycznych w obecności samego kamforochinonu zachodzi wolno, a zasięg konwersji monomerów do polimerów jest mały [61].



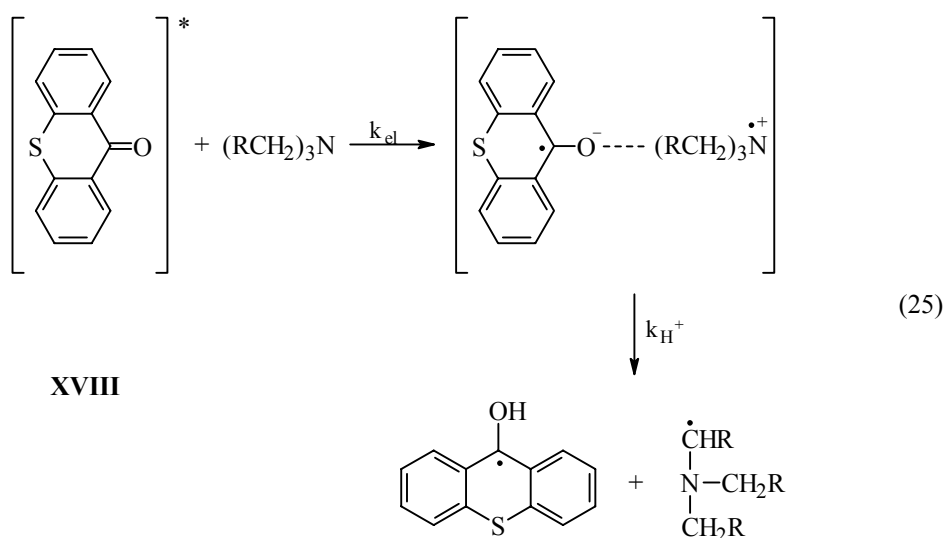
**XVII**

Dodanie do polimeryzującego układu pierwszorzędowych amin nie przyspiesza znacząco procesu fotopolimeryzacji. Szybkość polimeryzacji wzrasta znacznie dopiero wówczas, gdy jako koinicjatorów fotopolimeryzacji używa się amin trzeciorzędowych.

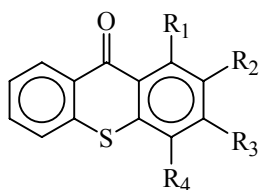
Zależność szybkości polimeryzacji od potencjału jonizującego aminy oraz jego korelacja z szybkością wygaszania stanu trypletowego ketonów [66, 67] wskazuje, że reakcja aminy ze wzbudzoną cząsteczką ketonu obejmuje przeniesienie elektronu z aminy do ketonu, po którym następuje oderwanie protonu [68]. Rodnikami inicjującymi proces polimeryzacji są głównie rodniki powstające z aminy.

### 6.2.3. Układ fotoinicjujący tioksanton - amina

Fotokemia i spektroskopia tioksantonów była obiektem wielu badań [69-73]. Związki te silnie absorbują promieniowanie o długości fali około 380 nm i dlatego są używane jako fotoinicjatory wchodzące w skład układów stosowanych do produkcji bezbarwnych powłok polimerowych. Procesy prowadzące do tworzenia wolnych rodników w układach tioksanton - aminy są podobne do obserwowanych w przypadku innych ketonów aromatycznych:



Przeniesienie elektronu ma miejsce we wzbudzonym stanie trypletowym, dlatego polimeryzacja monomerów, które silnie wygaszają stan trypletowy (np. styren) nie może być inicjowana tioksantonami. W literaturze można znaleźć liczne doniesienia na temat syntezy i właściwości tioksantonów rozpuszczalnych w wodzie (XIX) [74-77]. W tym przypadku procesy przeniesienia elektronu i oderwania protonu zachodzą w najniższym wzbudzonym stanie singletowym [74].



**XIX**

gdzie:

$\text{R}_1 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{SO}_3^- \text{Me}$

$\text{R}_2 = \text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$

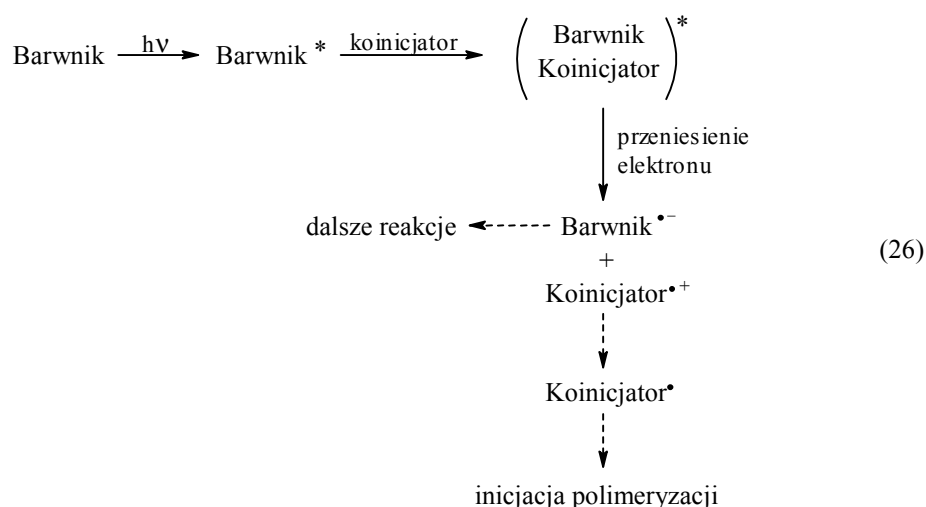
$\text{R}_3 = \text{OCH}_2\text{COOH}$

$\text{R}_4 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^- \text{Na}^+$

#### 6.2.4. Barwnik - koinicjator

Już w pierwszych pracach na temat możliwości stosowania barwników do fotoinicjowanej polimeryzacji Oster opisał kilka różnych grup barwników [78]. Inicjowana polimeryzacja zachodzi w tym przypadku głównie w wyniku oddziaływań barwnika z drugą cząsteczką (koinicjatorem), a nie barwnika z monomerem. Wyróżnia się dwa typy reakcji zachodzących między barwnikiem a koinicjatorem:

1. Barwnik w stanie wzbudzonym występuje jako akceptor elektronów, w wyniku czego powstają rodniki koinicjatora, które inicjują fotopolimeryzację:



W literaturze ten proces nazywa się inicjowaniem fotoredukcyjnym.

2. Stan wzbudzony barwnika występuje jako donor elektronów. Mechanizm tego procesu jest podobny do przedstawionego za pomocą równania 26 z wyjątkiem tego, że w wyniku przeniesienia elektronu z barwnika do koinicjatora powstaje kationorodnik barwnika i anionorodnik koinicjatora. Ten typ inicjowania nazywa się powszechnie inicjowaniem fotoutleniającym. Nie znalazł on jednak szerszego zastosowania w fotoinicjowanej polimeryzacji.

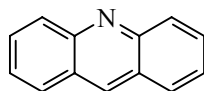
##### 6.2.4.1. Barwniki ulegające fotoredukcji

Zdolność do fotoinicjowania polimeryzacji można nadać praktycznie prawie każdej grupie barwników, modyfikując je w drodze syntezy. W praktyce najczęściej stosowane są barwniki akrydynowe, ksantenowe, tiazynowe i polimetinowe. Jako koinicjatory używane są natomiast sulfoniany, enolany, borany, kwasy karboksylowe, aminy i inne.

###### 6.2.4.1.1. Barwniki akrydynowe

Barwniki akrydynowe (XX) ulegają fotoredukcji w procesie przeniesienia elektronu od cząsteczki donora do cząsteczki barwnika [79-82]. W procesie fotoredukcji uczestniczą cząsteczki barwnika we wzbudzonym stanie trypletowym. Jako donory elektronów mogą być stosowane nadtlenek wodoru, kwas askorbinowy,

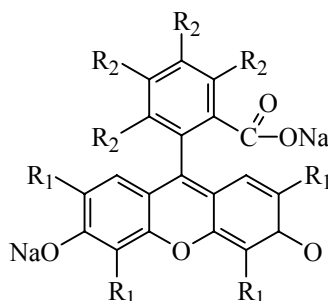
trzeciorzędowe aminy i inne. Układy takie znalazły zastosowanie w inicjowaniu polimeryzacji między innymi wodnych roztworów akryloamidu.



XX

#### 6.2.4.1.2. Barwniki ksantenowe

Barwniki ksantenowe (XXI) należą do najczęściej rozpowszechnionych fotoinicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej [83-87].



XXI

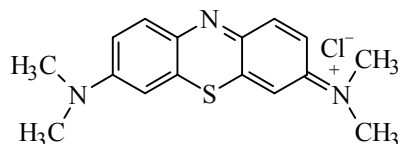
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Fluoresceina	H	H
Eozyna	Br	H
Erytrozyna	I	H
Róż bengalski	I	Cl

Ze względu na krótki czas życia tych barwników w stanie singletowym, fotoredukcja może zachodzić praktycznie tylko w stanie trypletowym. Dlatego np. fluoresceina nie spełnia cech fotoinicjatora. Barwniki tej grupy ulegają fotoredukcji w obecności szeregu szeroko wykorzystywanych donorów elektronów [78, 83, 85]. Polimeryzacji inicjowanej przez układ barwnik ksantenowy-amina ulegają zarówno monomery rozpuszczalne, jak i nierozpuszczalne w wodzie. Badano również możliwość fotopolimeryzacji styrenu, metakrylanu metylu i akrylonitrylu bez użycia koinicjatora [88, 89], jednak wydajność procesu okazała się bardzo niska.

#### 6.2.4.1.3. Barwniki tiazynowe

Błękit metylenowy (XXII) jest najczęściej stosowanym fotoinicjatorem polimeryzacji wolnorodnikowej z grupy barwników tiazynowych.





XXII

Ulega on fotoredukcji w obecności wielu donorów elektronów. Szczególnie efektywny jest proces redukcji w obecności benzenosulfonianu sodu. Barwnik we wzbudzonym stanie trypletowym uczestniczy w reakcji, w wyniku której powstaje rodnik sulfonylowy, zdolny do inicjowania polimeryzacji rodnikowej [90-92]. Benzenosulfonian wygasza również stan singletowy barwnika, ale w procesie tym nie obserwuje się powstawania wolnych rodników.

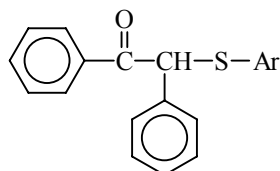
### 6.3. Związki siarki jako fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej

#### 6.3.1. Fotodysocjujące związki siarki jako inicjatory polimeryzacji

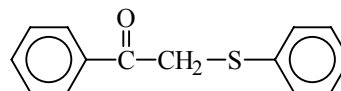
Wiązania siarka-siarka i siarka-węgiel są relatywnie słabe. Naświetlanie chromoforów zawierających te wiązania powoduje, że łatwo ulegają one dysocjacji homolitycznej połączonej z powstaniem rodników, posiadających centra aktywne na atomie węgla lub siarki [93].

##### 6.3.1.1. Sulfidy

Prowadzone przez Petropulosa [94] badania wykazały, że sulfid fenylofenacylowy (XXIII) inicjuje polimeryzację metakrylanów:



XXIII

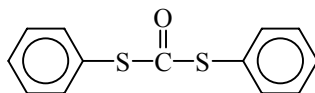


XXIV

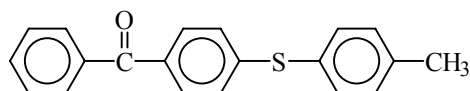
gdzie:

Ar = fenyl, o-tolyl, p-tolyl, p-anizyl,  $\beta$ -naftyl.

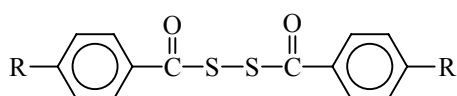
Schönberg [95] wykazał, że w tych związkach fotodysocjuje wiązanie siarka-węgiel. Wspomniany wcześniej Petropulos stwierdził ponadto, że dzięki rezonansowej stabilizacji aryliorodników bardziej efektywnymi fotoinicjatorami są związki podstawione w pierścieniu benzenowym. Również sulfid fenylofenacylowy (XXIV) jest dobrym fotoinicjatorem polimeryzacji takich monomerów jak: styren, metakrylan metylu, acetonitryl czy octan winylu [96]. Z innych opisanych w literaturze sulfidów należy wymienić difenylotiowęglan (XXV), który znalazł zastosowanie jako fotoinicjator polimeryzacji styrenu i metakrylanu metylu [97], 4-benzoilo-4-metylo-difenylosulfid (XXVI), który jest efektywnym fotoinicjatorem polimeryzacji metakrylanu metylu [98] oraz para podstawione disulfidy dibenzoilu (XXVII), inicjujące i terminujące fotopolimeryzację styrenu i metakrylanu metylu [99]



XXV



XXVI



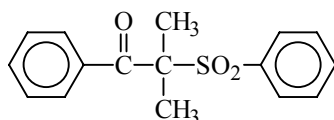
XXVII

gdzie:

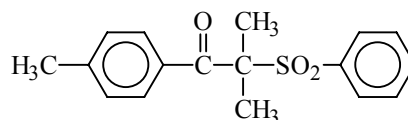
R = Br, Cl, OMe, Me, NO<sub>2</sub>, CN.

### 6.3.1.2. Oksosulfony

Oksosulfony (XXVIII, XXIX) ulegają  $\alpha$ -fotodysocjacji we wzbudzonym stanie trypletowym, przy czym związek XXVIII, jak większość ketonów aryloalifatycznych, reaguje po wzbudzeniu do stanu  $n\pi^*$ , natomiast związek XXIX po wzbudzeniu do stanu  $\pi\pi^*$  [100]. Ketosulfony znalazły zastosowanie jako fotoinicjatory polimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych [101].



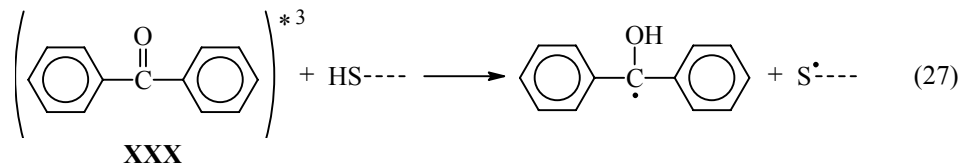
XXVIII

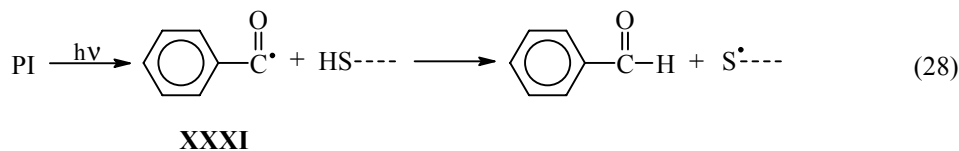


XXIX

### 6.3.2. Związki siarki jako składniki dwucząsteczkowych układów polimeryzujących

Wzbudzone ketony odrywają atom wodoru od cząsteczek tioli [102-104]. W odrywaniu tym mogą uczestniczyć cząsteczki ketonów we wzbudzonym stanie trypletowym poprzez oddziaływanie z grupą karbonylową (reakcja 27). Druga możliwość to oderwanie atomu wodoru przez rodnik ketylowy powstały w wyniku fotodysocjacji ketonu (reakcja 28).





## 7. Badania własne

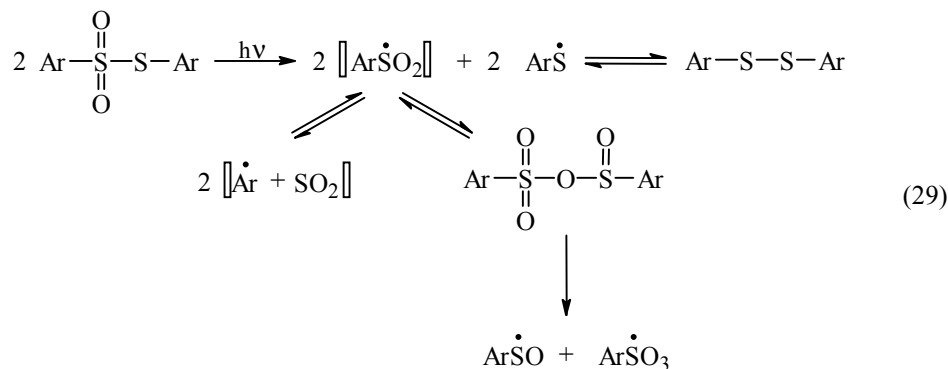
### Cel badań

Celem badań było poznanie właściwości wybranej grupy organicznych związków siarki będących fotoinicjatorami polimeryzacji rodnikowej monomerów winylowych. Mimo licznych doniesień literaturowych dotyczących związków siarki stosowanych jako fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej wiele zagadnień wciąż wymaga dalszych badań i wyjaśnień, ważnych ze względów poznawczych i użytkowych. Część pierwsza rozprawy dotyczy fotodysocjujących związków siarki, a druga związków siarki będących składnikami dwucząsteczkowych układów fotopolimeryzujących, w których połączenia te są donorami elektronów. Celem pierwszego z wyżej wymienionych nurtów badań było zbadanie nowych, nieopisanych w literaturze organicznych związków siarki - potencjalnych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej monomerów winylowych. Analizowano pod tym kątem związki zawierające w swej budowie wiązania siarka-siarka, siarka-azot lub siarka-węgiel. Badano mechanizm fotodysocjacji inicjatora oraz kinetykę procesu fotoinicjowania polimeryzacji monomerów winylowych. Gdy związki siarki pełniły rolę donora elektronów w dwuskładnikowych układach fotopolimeryzujących, w pierwszym etapie badań (z uwagi na dobrze znane właściwości fotochemiczne) wybrano jako akceptor elektronów 4-karboksybenzofenon, a jako donory elektronów kwasy karboksylowe zawierające atom siarki (II), aminokwasy zawierające atom siarki (II) lub wybrane - zawierające atom siarki - peptydy. Celem kolejnego etapu doświadczeń było ustalenie mechanizmu przeniesienia elektronu, produktów przejściowych oraz budowy rodników powstałych w procesie, a także zbadanie kinetyki polimeryzacji fotoinicjowanej wybranymi parami fotoredoksoowymi. Dalsze badania dotyczyły procesu fotoinicjowania polimeryzacji promieniowaniem z widzialnej części widma. Celem tego etapu było zastosowanie rozpuszczalnego w monomerach winylowych akceptora elektronu absorbującego promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym. Wykorzystano do tego celu barwniki ksantenowe: 5,7-dijodo-3-pentoksy-6-fluorenon oraz sól tetrabutylamoniową Rózu bengalskiego. Analizowano mechanizm fotoinicjowania polimeryzacji oraz reakcji wolnych rodników pochodzących od zmodyfikowanych donorów - o zwiększonej rozpuszczalności w monomerze i efektywności tworzenia wolnych rodników. Ostatni etap pracy dotyczył określenia budowy indywiduów przejściowych powstałych po przeniesieniu elektronu oraz ustalenia mechanizmów reakcji towarzyszących powstawaniu rodników zdolnych inicjować polimeryzację rodnikową.

### 7.1. Fotoinicjatory dysocjujące

### 7.1.1. Tiosulfoniany

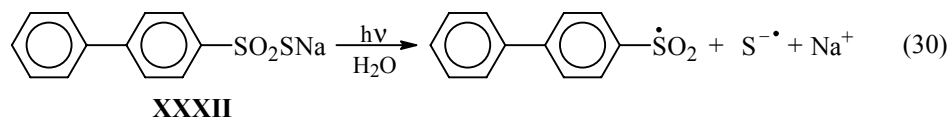
Wiązanie siarka-siarka należy do względnie słabych wiązań, a jego energia dysocjacji mieści się w zakresie 20-73 kJ·mol<sup>-1</sup> [7]. Dlatego związki siarki posiadające wiązanie S-S łatwo ulegają fotodysocjacji (fotolizie) w wyniku naświetlania promieniowaniem z obszaru nadfioletu.



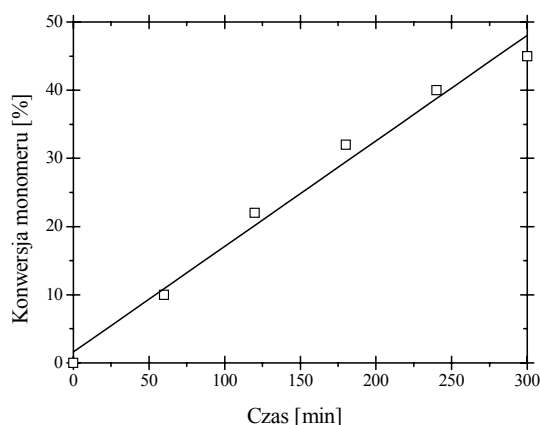
Pierwotnymi produktami fotolizy tiosulfonianów (reakcja 29) są rodniki sulfonylowe i sulfidowe [105]. Reakcje następcze z udziałem tych rodników obejmują częściową eliminację SO<sub>2</sub> oraz dalsze reakcje [105-107]. Rodniki sulfonylowe są silnie elektrofilowe i uczestniczą zarówno w reakcji dysproporcjonowania (stała ≈ 5·10<sup>-8</sup> mol<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>) [107], jak i addycji do monomerów winylowych takich jak: styren, metakrylan metylu czy octan winylu [108, 109]. Addycja ta ma charakter odwracalny, a stała szybkości addycji rodników fenylosulfonylowych do metakrylanu metylu jest mniejsza od 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup> [110]. Rodniki sulfonylowe otrzymane w procesie redukcji halogenków arenosulfonylowych inicjują polimeryzację styrenu, metakrylanu metylu i akrylanów [111-113]. Rodniki sulfonylowe są również odpowiedzialne za kopolimeryzację dwutlenku siarki z [2,2,1]hepto-2-enem oraz polimeryzację akrylamidu w wodzie [114]. Rodniki sulfidowe mogą przyłączać się do monomerów winylowych. Przykładowo, stała szybkości addycji rodników chlorobenzenosulfidowych do styrenu wynosi 5,1·10<sup>7</sup>, a dla metakrylanu metylu - 5,4·10<sup>6</sup> mol<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>. Addycja rodników sulfidowych, podobnie jak sulfonylowych ma w wielu przypadkach charakter odwracalny [115]. Rodniki sulfidowe inicjują również polimeryzację rodnikową monomerów winylowych [95, 116, 117].

### 4-Fenylo-fenylotiosulfonian sodu

4-fenylo-fenylotiosulfonian sodu (**XXXII**) jest solą sodową kwasu tiosulfonowego. Związek rozpuszczony w wodzie absorbuje promieniowanie z obszaru około 268 nm [118]. W wyniku naświetlania pełną wiązką średniociśnieniowej lampy rtęciowej wiązanie siarka-siarka ulega dysocjacji homolitycznej. Produktem pierwotnym procesu są rodniki 4-fenylo-fenylosulfonylowe i anionorodniki siarczkowe:

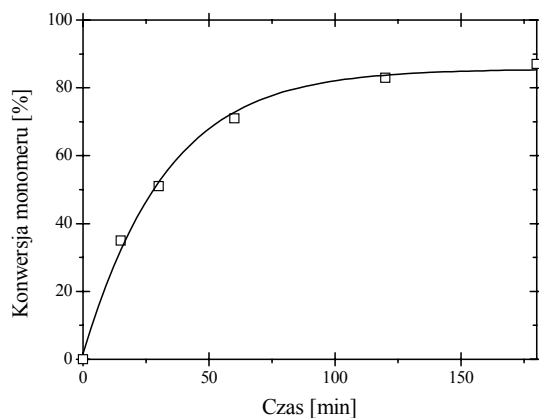


Powstałe w wyniku fotodysocjacji anionorodniki siarczkowe są bardzo reaktywne. Szybkość addycji anionorodnika siarczkowego do akryloamidu (w środowisku wodnym) wynosi  $7 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [119]. Związek **XXXII** jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, nie rozpuszcza się natomiast w rozpuszczalnikach organicznych i monomerach winylowych. Z tego też powodu, jego zastosowanie jako fotoinicjatora polimeryzacji ogranicza się do monomerów rozpuszczalnych w wodzie [120] lub do monomerów nierozpuszczalnych w wodzie - w procesie polimeryzacji emulsyjnej [118]. Przebieg procesu fotoinicjowanej polimeryzacji emulsyjnej styrenu prowadzonej w obecności niejonowego emulgatora Triton-X100 przedstawia rysunek 1.

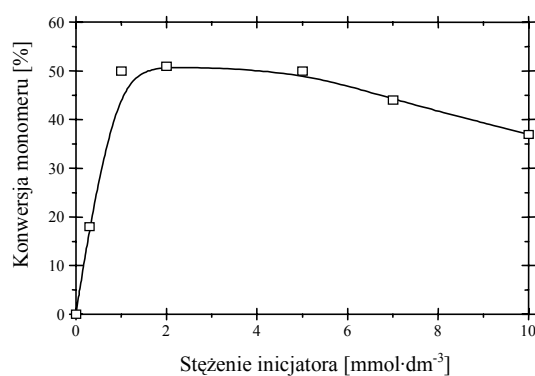


Rys. 1. Fotoinicjowana związkiem **XXXII** polimeryzacja emulsyjna styrenu:  $c_{in} = 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (w stosunku do wody), stężenie styrenu =  $1,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , Triton-X100 - 5%,  $I_0 = 42 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Ponieważ inicjator jest rozpuszczalny w wodzie, a styren nie, polimeryzacja zachodzi wewnątrz miceli, którą tworzy związek powierzchniowo czynny rozproszony w wodzie [5]. Rysunek 1 pokazuje, że związek **XXXII** inicjuje polimeryzację emulsyjną styrenu, a zależność stopnia konwersji monomeru od czasu naświetlania ma przebieg liniowy. Szybkość polimeryzacji zależy od stężenia inicjatora (rys. 3). Średni ciężar cząsteczkowy otrzymanego polistyrenu ( $\bar{M}_v$ ), wyznaczony w drodze pomiarów wiskozymetrycznych, wynosi 191000. 4-Fenyl-fenylotiosulfonian sodu inicjuje również polimeryzację akryloamidu (AA) w wodzie (rys. 2).



Rys. 2. Fotoinicjowana przez XXXII polimeryzacja akryloamidu w wodzie:  $c_{in} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{AA} = 0,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $I_0 = 43 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$



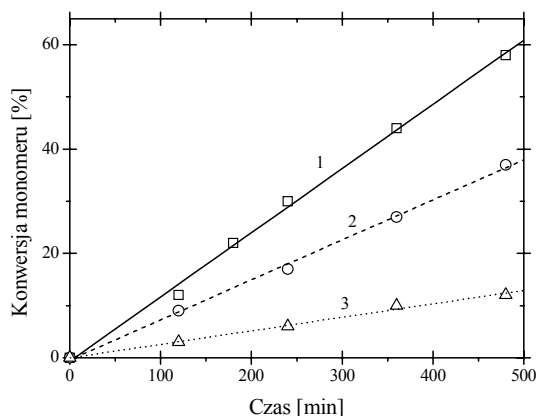
Rys. 3. Zależność szybkości fotopolimeryzacji akryloamidu w wodzie od stężenia inicjatora,  $c_{AA} = 0,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Badania wykazały, że zarówno szybkość fotopolimeryzacji, jak i średni ciężar cząsteczkowy otrzymanego poliakryloamidu zależą od stężenia inicjatora (tab. 1).

Tabela 1. Średni ciężar cząsteczkowy poliakryloamidu ( $\bar{M}_v$ ) otrzymanego w wyniku fotoinicjowanej polimeryzacji, wynikający z pomiarów wiskozymetrycznych

Stężenie inicjatora [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	0,001	0,005	0,01
Ciężar cząsteczkowy poliakryloamidu	233 000	181 000	63 000

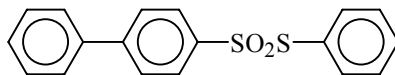
Zauważyć można, że również natężenie promieniowania wpływa na szybkość fotopolimeryzacji akryloamidu (rys. 4).



Rys. 4. Zależność szybkości fotopolimeryzacji akryloamidu w wodzie od intensywności napromienienia; w celu osłabienia natężenia promieniowania stosowano neutralne filtry transmisyjne. Proste: 1 - 100%; 2 - 55%; 3 - 24% transmisji

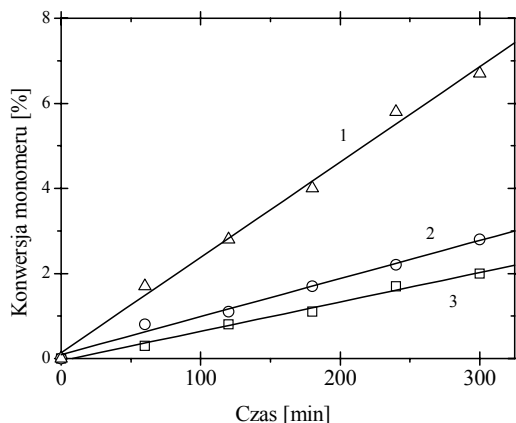
#### Ester 4-fenylobenzenotiosulfono-S-fenyłu

Zastąpienie atomu sodu w związku **XXXII** grupą fenylową daje związek nierozpuszczalny w wodzie (**XXXIII**). Rozpuszcza się on natomiast w organicznych rozpuszczalnikach niepolarnych i monomerach winylowych.



**XXXIII**

Naświetlanie związku **XXXIII** promieniowaniem wysokociśnieniowej lampy rtęciowej powoduje fotodysocjację wiązania S-S. Pierwotnymi produktami reakcji są rodniki 4-fenyl-fenylosulfonylowe i fenylosulfidowe [121]. Widmo absorpcyjne związku **XXXIII** ( $\lambda = 270$  nm) pokrywa się z widmem absorpcyjnym wielu rozpuszczalników organicznych i niektórych monomerów, np. styrenu. W związku z tym dużą część promieniowania absorbuje obok monomeru także rozpuszczalnik. Aby przezwyciężyć tę niedogodność, stosuje się do inicjowania polimeryzacji układ piren - związek (**XXXIII**). Piren absorbuje promieniowanie w obszarze fal dłuższych [122] w stosunku do styrenu i inicjatora. Ponieważ piren może inicjować polimeryzację styrenu [123, 124], zbadano polimeryzację monomeru inicjowaną wyłącznie związkiem **XXXIII** i stosując jako fotoinicjator układ piren - **XXXIII**. Jak pokazuje rysunek 5, polimeryzacja styrenu fotoinicjowana w obecności układu piren - związek **XXXIII** jest szybsza w porównaniu z fotopolimeryzacją inicjowaną samym pirenem.



Rys. 5. Fotoinicjowana polimeryzacja styrenu w roztworze benzenowym; układ fotoinicjujący: 1 - piren + związek **XXXIII**, 2 - piren + trietyloamina, 3 - piren

Polimeryzacja styrenu inicjowana układem piren - **XXXIII** jest również szybsza w porównaniu z polimeryzacją inicjowaną układem piren - trietyloamina, który był wcześniej stosowany do polimeryzacji styrenu w benzenie [125, 126]. Mechanizm tego procesu może obejmować przenoszenie energii lub elektronu. Energie stanu singletowego i trypletowego estru 4-fenylbenzenotiosulfono-S-fenyłu wynoszą odpowiednio:  $E_s = 332 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $E_T = 278 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [127], natomiast energie stanu singletowego

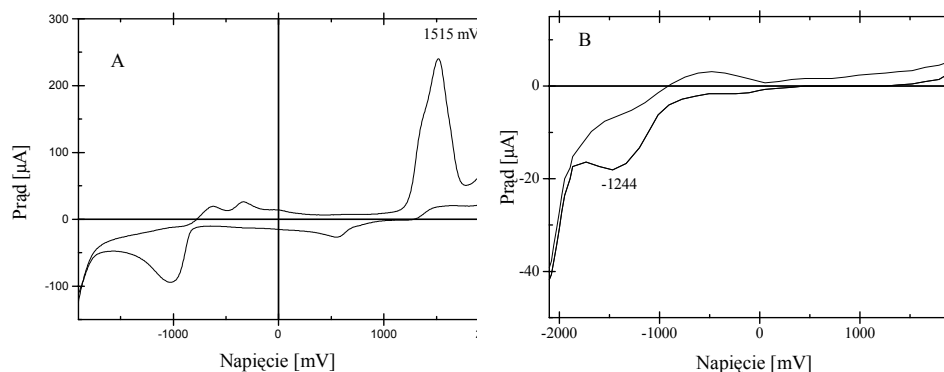
i trypletowego pirenu odpowiednio:  $E_s = 322 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $E_T = 202 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [128]. Wartości dla stanów wzbudzonych obu związków raczej wykluczają skuteczne przenoszenie energii z pirenu do związku **XXXIII**. Inną możliwością jest przeniesienie elektronu z pirenu na sulfoester lub odwrotnie. Encinas [125, 126] sugerował, że polimeryzacja styrenu przez układ piren - trietyloamina jest warunkowana przeniesieniem elektronu z cząsteczki aminy do cząsteczki pirenu. Z kolei Hayon i Lewis [129, 130] - badając wygaszanie fluorescencji i fosforescencji ketonów i węglowodorów aromatycznych przez disulfidy - wykazali, że w wyniku przeniesienia elektronu z tych związków do atomu siarki zachodzi dysocjacja wiązania siarka-siarka. Warunkiem przeniesienia elektronu z cząsteczki donora do cząsteczki akceptora jest mniejsza od zera wartość potencjału termodynamicznego procesu przeniesienia elektronu ( $\Delta G_0$ ). Wartość  $\Delta G_0$  daje się łatwo wyznaczyć doświadczalnie z równania Rehma-Wellera (równanie 31) [131]:

$$\Delta G_0 = E_{\text{ox}}(D/D^{\bullet+}) - E_{\text{red}}(A^{\bullet-}/A) - ze^2/\epsilon_a - E_{00} \quad (31)$$

W równaniu 31  $E_{\text{ox}}(D/D^{\bullet+})$  oznacza potencjał utleniania donora elektronu,  $E_{\text{red}}(A^{\bullet-}/A)$  potencjał redukcji akceptora elektronu,  $E_{00}$  jest energią przejścia  $0 \rightarrow 0$  dla stanów, między którymi następuje przeniesienie elektronu, natomiast człon  $ze^2/\epsilon_a$  reprezentuje energię oddziaływań coulombowskich (może być pominięty, gdyż przyjmuje małe wartości w stosunku do pozostałych członów równania). Najprostszą metodą wyznaczania wartości  $E_{\text{ox}}$  i  $E_{\text{red}}$  jest woltamperometria cykliczna. Metoda ta



zapewnia możliwość stwierdzenia odwracalności bądź nie procesu utleniania i redukcji. Rysunek 6 przedstawia krzywe voltamperometryczne dla pirenu (A) i estru 4-fenylobenzenotiosulfono-S-fenyłu (B) [127].



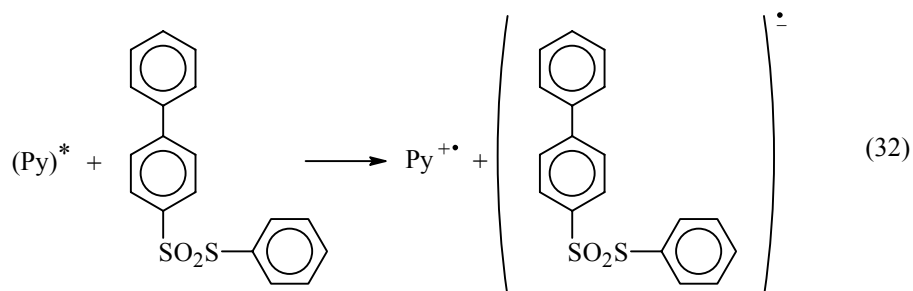
Rys. 6. Krzywa cyklicznej voltamperometrii zarejestrowana dla :

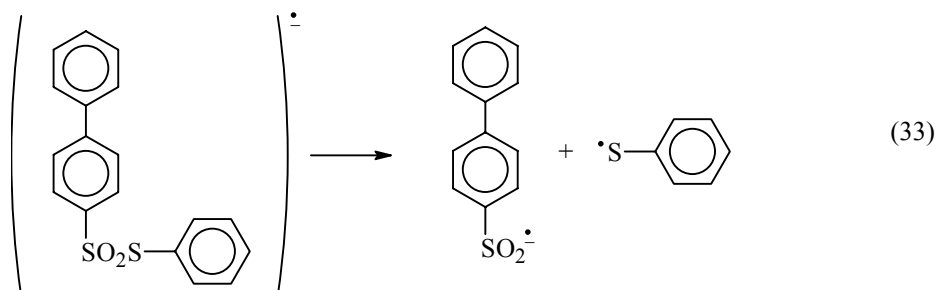
A) pirenu,

B) estru 4-fenylobenzenotiosulfono-S-fenyłu (proces semiodwracalny)

(jako elektrolit podstawowy zastosowano nadchloran tetrabutylamoniowy,  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), rozpuszczony w suchym MeCN, potencjał elektrody badawczej określono względem elektrody chlorosrebrowej)

Obliczona na podstawie równania Rehma-Wellera wartość potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu między pirenem w stanie singletowym (donorem) a estrem 4-fenylobenzenotiosulfono-S-fenyłu (akceptorem) wynosi  $-0,68\text{V}$ . Dowodzi ona, że z uwagi na termodynamikę procesu możliwe jest przeniesienie elektronu z pirenu do estru 4-fenylobenzenotiosulfono-S-fenyłu. Przeniesienie to może następować również ze stanu trypletowego pirenu. W tym przypadku wartość  $\Delta G_0$  jest dodatnia, co wyklucza zachodzenie procesu tą drogą. Dlatego sugerowana równaniami 32 i 33 droga generowania rodników uwzględnia stany singletowe.





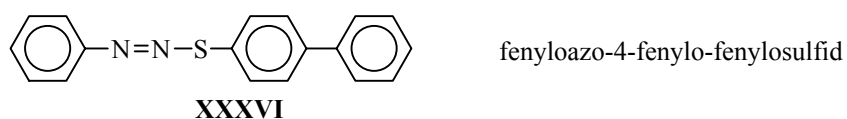
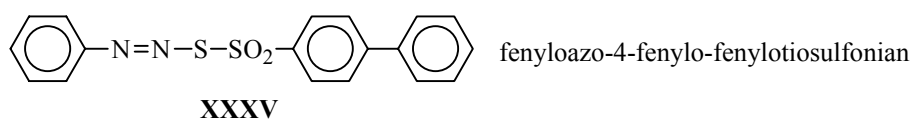
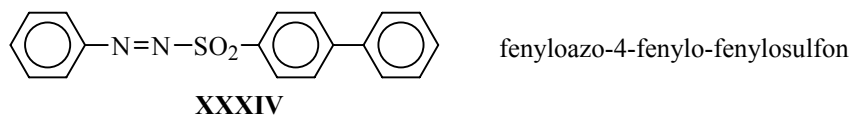
Charakterystykę polimerów powstałych w procesie polimeryzacji styrenu fotoinicjowanej układem piren - ester 4-fenylobenzenotiosulfonylo-S-fenyłu pokazuje tabela 2.

Tabela 2. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy ( $\bar{M}_n$ ), wagowo średni ciężar cząsteczkowy ( $\bar{M}_w$ ) oraz średni stopień polidispersji ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) polistyrenu uzyskanego w drodze polimeryzacji styrenu fotoinicjowanej układem piren - ester 4-fenylobenzenotiosulfonylo-S-fenyłu

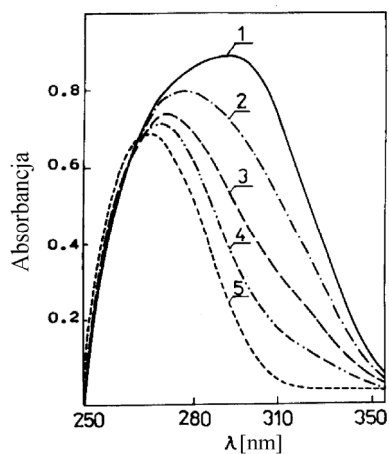
Stężenie [mol·dm <sup>-3</sup> ]		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Związek <b>XXXIII</b>	Piren			
0,005	-	2241	13677	6,1
0,005	0,001	3987	8344	2,1
0,005	0,005	3445	8539	2,5

### 7.1.2. Związki siarki zawierające wiązanie azowe

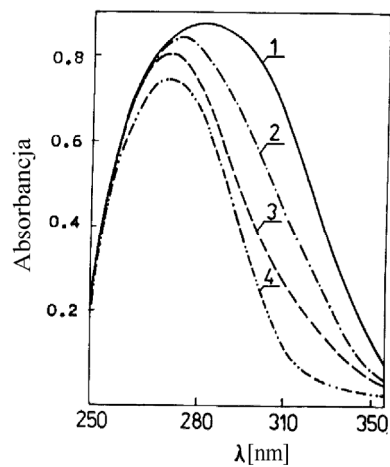
Przebadane zostały następujące związki zawierające wiązanie azowe:



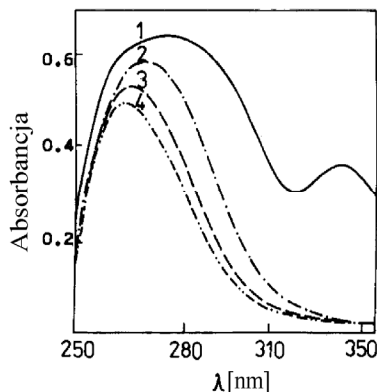
Związki siarki zawierające wiązanie azowe wykazują znaczną reaktywność fotochemiczną. W wyniku naświetlania ulegają one izomeryzacji i fotodysocjacji [132-134]. W zależności od rozpuszczalnika produktem pierwotnym fotolizy są rodniki lub jony [134]. Reakcje wtórne obejmują eliminację azotu i (lub) grupy sulfonowej.



Rys. 7. Widmo absorpcyjne związku **XXXIV** w chloroformie przed i po naświetlaniu lampą ksenonową. Czas naświetlania: 1 - 0 min, 2 - 5 min, 3 - 10 min, 4 - 15 min, 5 - 30 min

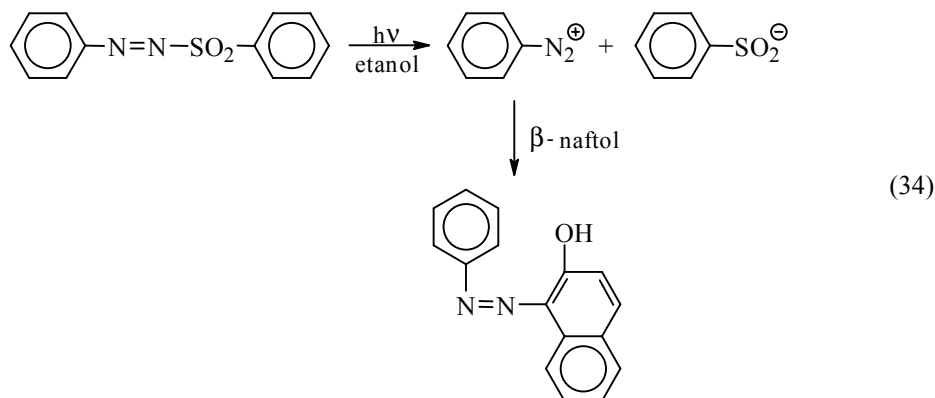


Rys. 8. Widmo absorpcyjne związku **XXXV** w chloroformie przed i po naświetlaniu lampą ksenonową. Czas naświetlania: 1 - 0 min, 2 - 5 min, 3 - 10 min oraz 4 - po 16 h pozostawienia w ciemności



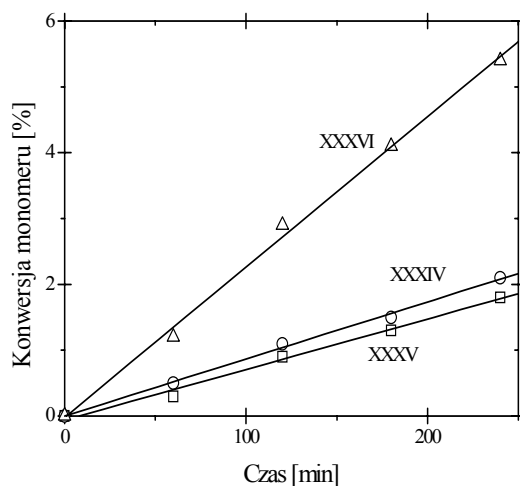
Rys. 9. Widmo absorpcyjne związku **XXXVI** w chloroformie przed i po naświetleniu lampą ksenonową. Czas naświetlania: 1 - 0 min, 2 - 5 min, 3 - 10 min, 4 - 15 min

Analiza widm przedstawionych na rysunkach 7-9 wskazuje, że po naświetleniu związków **XXXIV** - **XXXVI** wysokociśnieniową lampą ksenonową następuje obniżenie intensywności absorpcji i przesunięcie jej maksimum w stronę fal krótszych. Dodanie po naświetleniu do roztworów chloroformowych tych związków  $\beta$ -naftolu nie powoduje pojawienia się zabarwienia roztworu. Może to oznaczać, że ma miejsce proces fotodysocjacji homolitycznej (rozpad na rodniki). Gdy natomiast naświetlenie miało miejsce w roztworze etanolem, dodanie  $\beta$ -naftolu spowodowało zmianę zabarwienia na kolor czerwony. Zatem w chloroformie produktem fotodysocjacji są rodniki, w etanolu natomiast jony (zgodnie ze schematem 34).



Wszystkie badane sulfoazozwiązki inicjują polimeryzację styrenu w chloroformie [135]. Najlepsze właściwości inicjujące wykazuje związek **XXXVI** (rys. 10). Jako jedyny ulega on fotodysocjacji pod działaniem promieniowania słonecznego, co może świadczyć, że wiązanie S-N jest słabsze od innych analogicznych wiązań tej serii badanych związków. Podkreślić jednakże należy, że fotopolimeryzacja styrenu

w obecności związków **XXXIV-XXXVI** jako fotoinicjatorów jest procesem bardzo wolnym, a otrzymane polimery mają niskie ciężary cząsteczkowe (tab. 3), podobnie jak miało to miejsce podczas fotopolimeryzacji styrenu w obecności estru 4-fenylobenzo-tiosulfono-S-fenylu.



Rys. 10. Fotopolimeryzacja styrenu w chloroformie inicjowana związkami **XXXIV - XXXVI**,  $c_{in} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , stężenie styrenu =  $3,9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

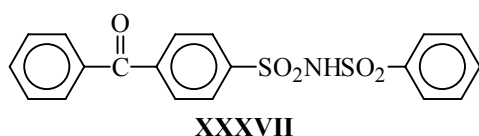
Tabela 3. Charakterystyka ciężarów cząsteczkowych polistyrenu otrzymanego w procesie fotoinicjowanej polimeryzacji związkami siarki zawierającymi wiązanie azowe. Stężenie styrenu =  $3,9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{in} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Związek	$\bar{M}_v$
	5200
	5900
	13200

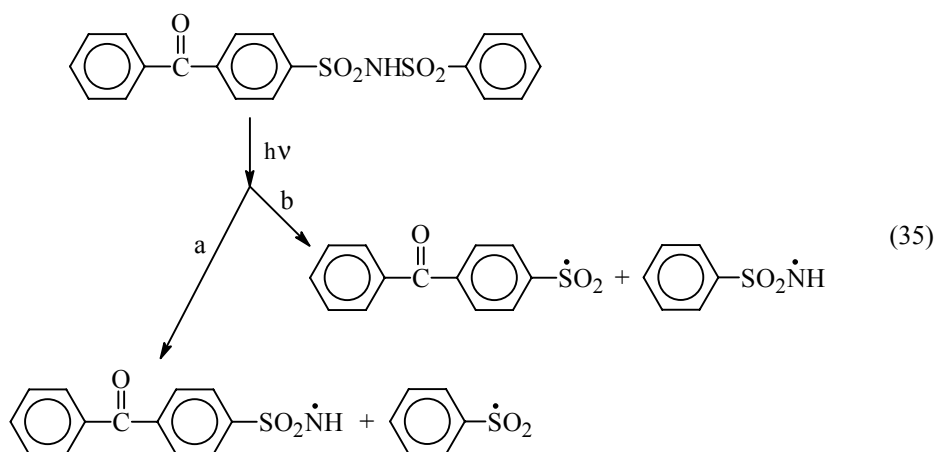
### 7.1.3. Pochodne benzofenonu jako fotoinicjatory polimeryzacji

W literaturze można znaleźć szereg danych wskazujących na stosowanie pochodnych benzofenonu jako fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej monomerów winylowych. Należą do nich między innymi: 4-chlorometylobenzofenon, 4-benzoilobenzofenylosulfid [136] oraz nadestry benzofenonu [137-139]. Ich zdolność inicjowania polimeryzacji związana jest z fotodysocjacją odpowiednich wiązań. Przedmiotem badań był:

**N-[(4-benzoilo)benzenosulfonylo]benzenosulfonoamid** o wzorze:



Związek jest rozpuszczalny zarówno w wodzie, jak i niektórych monomerach winylowych. Widmo absorbcyjne **XXXVII** w cykloheksanie posiada dwa główne pasma, jedno przy 261 nm - związane z przejściem  $\pi\pi^*$  i drugie przy 339 nm - związane z przejściem  $n\pi^*$  grupy karbonylowej. Związki posiadające wiązanie siarka-azot ulegają fotodysocjacji w wyniku naświetlania w obszarze nadfioletu, wskutek zerwania wiązania S-N [140]. Ponieważ inicjator **XXXVII** posiada dwa wiązania S-N, możliwe są dwie drogi fotodysocjacji - równanie 35 (a lub b).



Aby wskazać, która z dróg przedstawionych w równaniu 35 dominuje, naświetlano wodny roztwór związku **XXXVII** w fotoreaktorze wyposażonym w niskociśnieniową lampę rtęciową [141]. Identyfikacji produktów dokonano na podstawie badań spektroskopowych ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) i MS. 95% mieszaniny poreakcyjnej stanowią cztery związki, natomiast siedem innych niezidentyfikowanych substancji występuje w śladowych ilościach [141]. Produkty rozdzielane były metodą chromatografii preparatywnej.

Analiza danych w tabelach 4 i 5 wskazuje, że głównymi produktami reakcji fotodysocjacji **XXXVII** są związki **XXXVIII-XLI**. Na tej podstawie można sądzić, że reakcje wtórne przebiegają zgodnie ze schematem przedstawionym w równaniach 36-38 [142, 143].

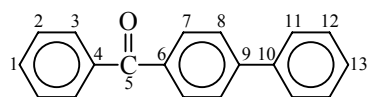
Tabela 4. Charakterystyka sygnałów  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR (ppm) głównych produktów fotolizy **XXXVII** (związki **XXXVIII - XLI**)

Nr	<b>XXXVIII</b> CDCl <sub>3</sub> 293 K		<b>XXXIX</b> CDCl <sub>3</sub> 293 K		<b>XL</b> Aceton-d <sub>6</sub> 300 K		<b>XLI</b> Aceton-d <sub>6</sub> 300 K	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
1	7,61	132,28	7,60	132,43	-	126,6	-	137,25
2	7,48	128,85	7,51	128,27	8,41	126,6	7,63	130,20
3	7,84	129,89	7,85	129,94	7,63	126,1	7,83	129,88
4	-	137,61	-	137,38	-	137,8	-	144,94
5	-	196,15	-	196,00	7,73	122,0	-	195,92
6	-	136,08	-	136,58	-	139,8	-	142,76
7	7,90	130,62	7,93	130,72	-	195,3	8,17	128,35
8	7,71	126,86	7,63	128,95	-	132,4	7,61	128,75
9	-	145,01	-	141,53	8,35	127,3	7,69	132,38
10	-	139,84	-	128,74	7,91	133,6	7,41	132,76
11	7,65	127,19	-	152,24	7,78	130,4	-	140,17
12	7,51	128,20	6,99	116,15	8,05	122,6	-	138,25
13	7,41	128,07	7,30	129,68	-	136,9	7,84	130,36
14			7,04	121,13	-	138,2	7,58	129,05
15			7,31	130,25	7,86	130,7	7,68	133,06
16			5,12	-	7,60	129,5	6,26	-
17					7,71	133,7		
18					11,5	-		

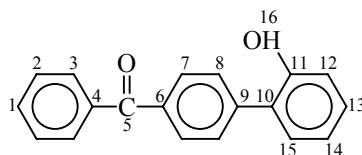
Tabela 5. Dane fizykochemiczne i wydajność powstawania czterech głównych produktów fotolizy związku XXXVII (związki XXXVIII - XLI)

Produkt	Wydajność [%]	Mp. [°C]	R <sub>f</sub> *	Ciężar cząsteczkowy	m/z (intensywność względna)
XXXVIII	3	101-102	0,88	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O (258,30)	259(18), 258(85), 182(15), 181(100), 153(21), 152(40), 151(10), 149(16), 105(16), 77(19)
XXXIX	5	114-116	0,71	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (274,32)	275(19), 274(88), 258(19), 198(14), 197(100), 181(27), 169(21), 168(11), 152(14), 149(24), 141(21), 139(17), 115(25), 105(56), 77(49)
XL	7	228-230	0,55	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> S (335,38)	337(11), 336(23), 335(100), 270(11), 258(53), 166(10), 139(13), 105(24), 77(24)
XLI	80	131-133	0,33	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> S (337,40)	338(12), 337(55), 261(15), 260(100), 256(14), 152(10), 105(26), 77(24)

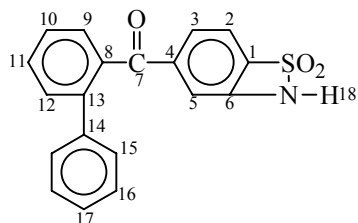
\* Kieselgel 60F 254 Merck, eluent chloroform-octan etylu (6:1 v/v)



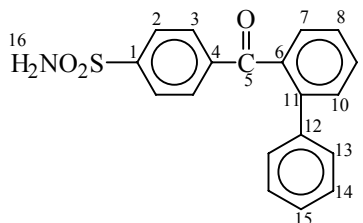
XXXVIII



XXXIX

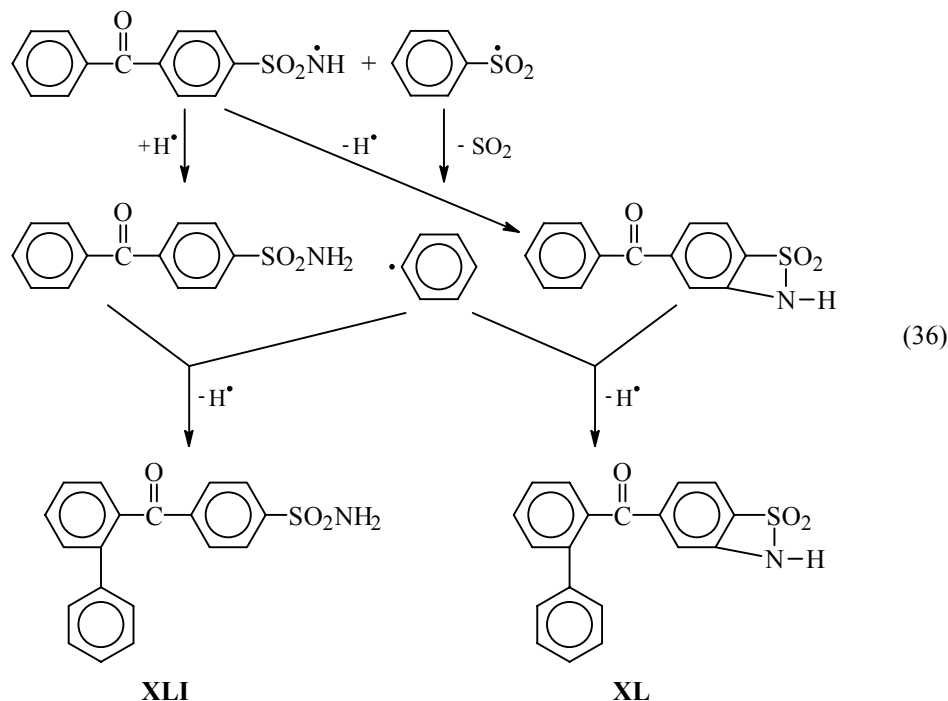


XL

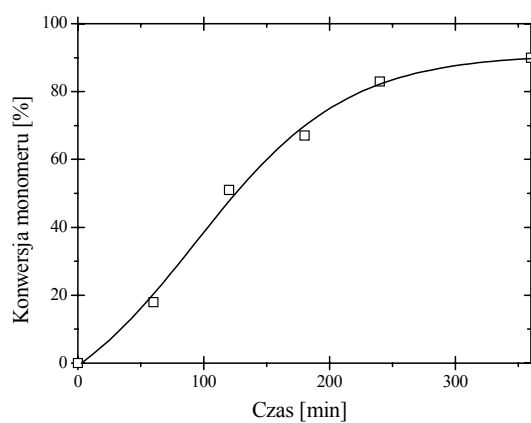
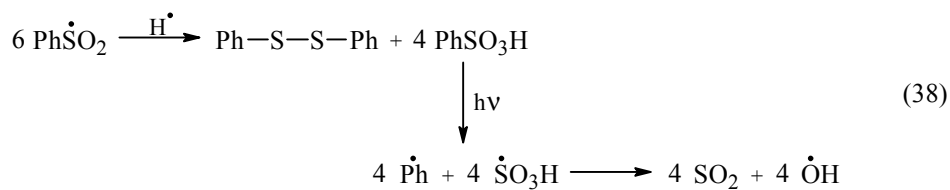
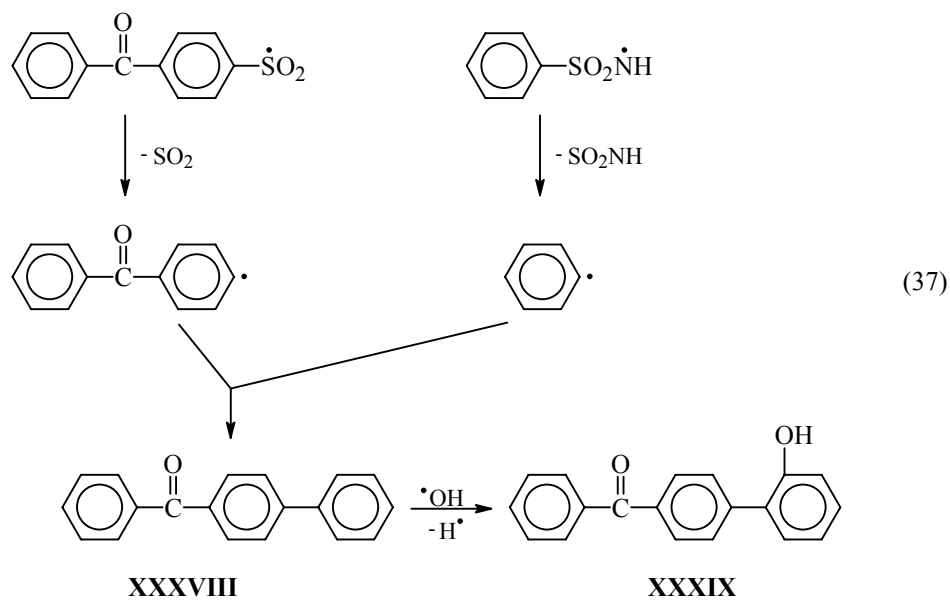


XLI

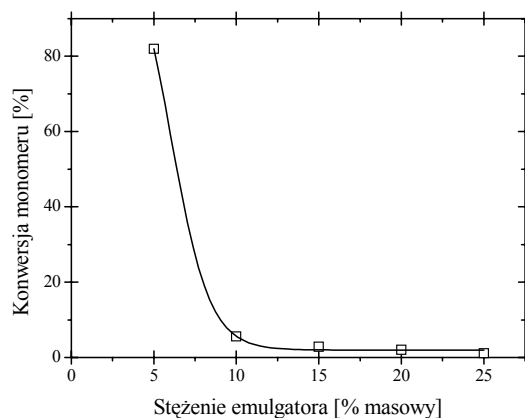




Związek **XLI** jest produktem głównym (80%), co dowodzi, że droga **a** (równanie 35) dominuje jako pierwotny proces fotodysocjacji **XXXVII**. Produktami pierwotnymi są więc rodniki sulfonylowe i sulfonyloamidyłowe, które inicjują polimeryzację monomerów winylowych. Potwierdzają to ostatnie badania Bicaka i współpracowników, dowodzące, że rodniki sulfonyloamidyłowe otrzymane w procesie redoks [144] i podczas dysocjacji termicznej [145] inicjują polimeryzację styrenu i metakrylanu metylu. Jak wspomniano wcześniej, N-[(p-benzoilo)benzenosulfonylo]benzenosulfo-noamid jest rozpuszczalny w wodzie, co umożliwia zastosowanie tego związku jako fotoinicjatora polimeryzacji emulsyjnej monomerów nierozpuszczalnych w wodzie. Rysunek 11 pokazuje, że polimeryzacja taka zachodzi w obecności emulgatora, jakim jest Triton-X100, a procent konwersji monomeru sięga 90% [146]. Pięcioprocentowy wodny roztwór emulgatora i monomeru tworzy trwałą emulsję, która nie ulega rozwarstwieniu w ciągu kilku godzin podczas przechowywania w ciemności. Zwiększenie stężenia emulgatora powyżej 5% powoduje obniżenie szybkości polimeryzacji (rys. 12).



Rys. 11. Fotopolimeryzacja emulsyjna styrenu inicjowana przez związek **XXXVII**,  $c_m = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (w stosunku do wody),  $c_{em} = 5\%$ , stężenie styrenu =  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



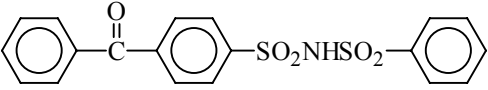
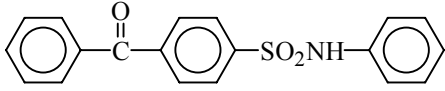
Rys. 12. Zależność szybkości polimeryzacji styrenu fotoinicjowanej przez związek **XXXVII** od stężenia emulgatora (Triton-X100)

Badania wykazały, że szybkość polimeryzacji zależy również od stężenia fotoinicjatora, a średni liczbowo i średni wagowo ciężar cząsteczkowy otrzymanego polistyrenu zależy od stężenia emulgatora, monomeru i fotoinicjatora (tab. 6).

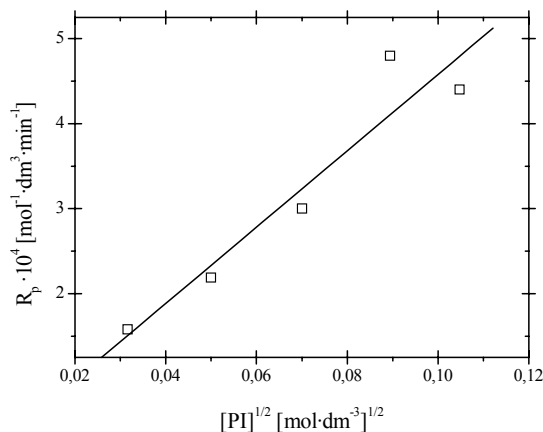
Tabela 6. Zależność średniego liczbowego i średniego wagowego ciężaru cząsteczkowego oraz średniego stopnia polidispersji od stężenia emulgatora, fotoinicjatora oraz monomeru

Emulgator [%]	Inicjator [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Monomer [mol·dm <sup>-3</sup> ]	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
5	0,001	3,33	240 121	2 802 482	11,67
5	0,005	3,33	48 332	2 032 281	4,20
5	0,01	3,33	595 982	1 243 448	2,08
5	0,005	1,25	514 972	2 084 528	4,05
5	0,005	2,28	313 603	1 437 472	4,60
5	0,005	3,33	483 322	2 032 281	4,21
1	0,005	3,33	588 553	1 506 192	2,56
3	0,005	3,33	365 161	1 352 277	3,71
5	0,005	3,33	483 322	2 032 281	4,205

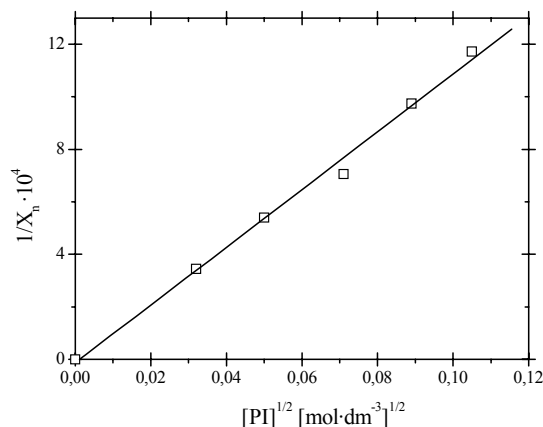
Tabela 7. Procent konwersji styrenu po czterech godzinach naświetlania w wyniku polimeryzacji emulsyjnej fotoinicjowanej przez związek posiadający tylko jedno wiązanie siarka-azot i **XXXVII**

Związek	% konwersji
	84
	11

Ponieważ dysocjacja wiązań siarka-azot w związku **XXXVII** nie zachodzi w stopniu jednakowym, porównano (w tych samych warunkach) proces polimeryzacji emulsyjnej styrenu inicjowanej za pomocą tego związku i związku posiadającego tylko jedno wiązanie S-N. Jak pokazuje tabela 7, proces polimeryzacji inicjowanej za pomocą związku posiadającego dwa wiązania siarka-azot jest szybszy aniżeli polimeryzacji inicjowanej przez związek posiadający tylko jedno wiązanie S-N. Jest to zgodne z wynikami wcześniej omówionych badań dotyczących procesu fotolizy N-[(p-benzoilo)benzenosulfonylo]benzenosulfonoamidu, które wskazują, że fotodysocjacja wiązań S-N nie zachodzi w jednakowym stopniu. Związek **XXXVII** jest ponadto rozpuszczalny w metakrylanie metylu i dlatego może być użyty jako fotoinicjator polimeryzacji blokowej tego monomeru. Zarówno szybkość polimeryzacji (rys. 13), jak i odwrotność stopnia polimeryzacji (rys. 14) są liniowo zależne od pierwiastka kwadratowego ze stężenia fotoinicjatora w badanym zakresie stężeń [147]. Ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru zależy również od stężenia inicjatora (tabela 8).



Rys. 13. Zależność szybkości polimeryzacji metakrylanu metylu od pierwiastka kwadratowego ze stężenia fotoinicjatora (**XXXVII**)



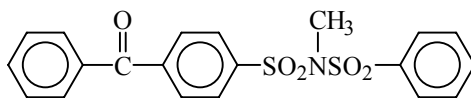
Rys. 14. Zależność odwrotności stopnia polimeryzacji metakrylanu metylu od pierwiastka kwadratowego ze stężenia fotoinicjatora **XXXVII**

Tabela 8. Zależność średniego liczbowo i średniego wagowo ciężaru cząsteczkowego oraz średniego stopnia polidispersyjności polimetakrylanu metylu od stężenia fotoinicjatora **XXXVII**

$c_{in}$ [mol·dm <sup>-3</sup> ]	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
0,0010	290 000	601 000	2,1
0,0025	185 000	372 000	2,0
0,0050	142 000	298 000	2,1
0,0080	102 000	226 000	2,2

Innym fotoinicjatorem należącym do tej samej grupy związków jest:

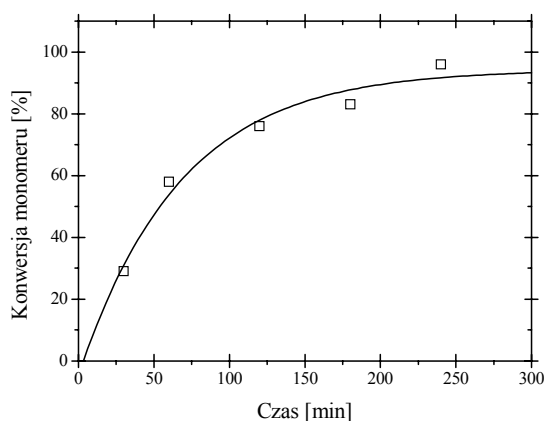
**N-[(4-benzoilo)fenylosulfonylo]-N-metylo-benzenosulfonoamid**



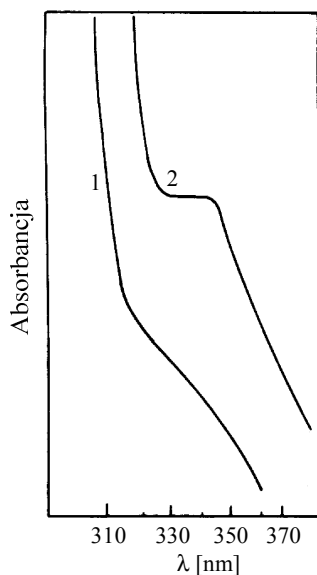
**XLII**

Zastąpienie atomu wodoru w **XXXVII** grupą metylową powoduje utratę rozpuszczalności otrzymanego związku (N-[(4-benzoilo)fenylosulfonylo]-N-metylo-benzenosulfonoamid (**XLII**)) w wodzie. Natomiast jest on rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Stwarza to możliwość użycia związku **XLII** do inicjowania polimeryzacji na przykład akryloamidu w rozpuszczalnikach innych niż woda. Rysunek 15 pokazuje, że możliwa jest fotoinicjowana polimeryzacja tego monomeru w sulfotlenku dimetylowym. Jej szybkość zależy od stężenia fotoinicjatora i monomeru [148]. Elektronowe widmo absorpcyjne podane na rysunku 16 sugeruje, że otrzymany

poliakryloamid zawiera grupę karbonylową pochodzącą od fotoinicjatora. Poszukując analogii należy wspomnieć, że grupa karbonylowa benzofenonu w trypletowym stanie wzbudzonym może odrywać atom wodoru od cząsteczki węglowodoru, alkoholu, aminy, eteru, tiolu, sulfidu a nawet makrocząsteczki i utworzyć rodnik ketylowy [3]. Ostatecznie procesowi temu towarzyszy zmiana widma absorpcyjnego w obszarze 310-370 nm, odpowiadająca zanikowi pasma  $n\pi^*$  [149]. Aby stwierdzić, czy N-[(4-benzoilofenylosulfonyl)-N-metylo-benzenosulfonoamid zachowuje się podobnie jak benzofenon, naświetlono go w roztworze DMSO.



Rys. 15. Inicjowana przez **XLII** fotopolimeryzacja akryloamidu w roztworze DMSO,  $c_{in} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{AA} = 0,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

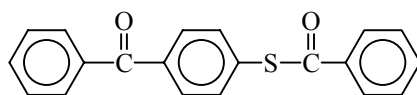


Rys. 16. Widmo absorpcyjne poliakryloamidu otrzymanego w wyniku inicjowanej przez związek **XLII** polimeryzacji akryloamidu rozpuszczonego w DMSO (krzywa 1) wraz z widmem inicjatora (krzywa 2)

Nie zaobserwowano zmiany widma absorpcyjnego w zakresie 310-379 nm, czyli nie zmieniło się zarówno położenie maksimum absorpcji pochodzącego od grupy karbonylowej fotoinicjatora, jak i intensywność pasma. Sugeruje to, że związek **XLII**, podobnie jak związek **XXXVII**, w wyniku napromieniowania ulega raczej reakcji fotodysocjacji aniżeli reakcji oderwania atomu wodoru.

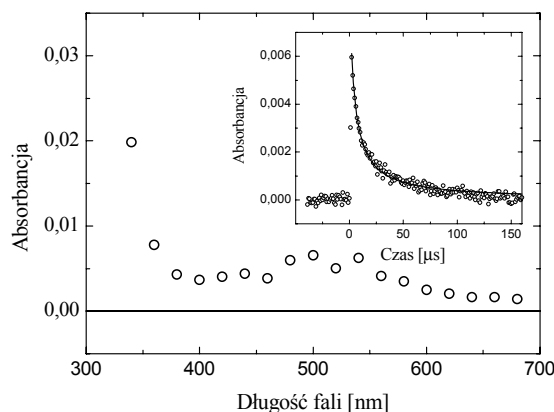
Szczególnie dobrym fotoinicjatorem okazał się

**S-(4-benzoilo)fenylotiobenzoesan:**



**XLIII**

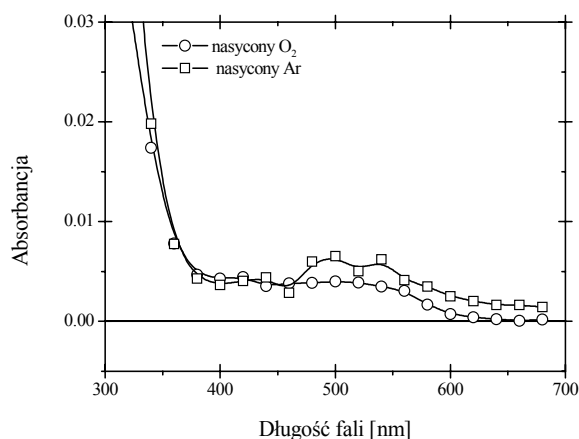
Podjęto więc badania pozwalające ustalić mechanizm jego fotodysocjacji. Fotoliza związków posiadających wiązanie S-C prowadzi do dysocjacji tego wiązania [98]. Produkty procesu zależą od środowiska i warunków reakcji [150]. Rysunek 17 przedstawia widmo absorpcji przejściowej po fotolizie S-(4-benzoilo)fenylotiobenzoesanu (BpSBz) w roztworze acetonitrylu nasyconym argonem, po wzbudzeniu laserowym długością fali  $\lambda = 308$  nm, zarejestrowane z 450-nanosekundowym opóźnieniem [151]. Kształt widma w zakresie 400-600 nm pozwala przypisać je rodnikowi p-benzoilofenylosulfidowemu (BpS<sup>\*</sup>). Zarejestrowana absorpcja jest bowiem nieznacznie przesunięta w stronę fal dłuższych w porównaniu z absorpcją rodnika fenylsulfidowego [152] i identyczna z widmem rodnika p-benzoilofenylosulfidowego (BpS<sup>\*</sup>), powstałego podczas fotolizy bis(4-benzoilo-fenyl)disulfidu [153].



Rys. 17. Widmo absorpcji przejściowej po fotolizie związku **XLIII** ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>) w nasyconym argonem roztworze MeCN, długością fali  $\lambda = 308$  nm, zarejestrowane po 450 ns od impulsu lasera. Wstawka przedstawia krzywą zaniku rodnika zarejestrowaną przy  $\lambda = 500$  nm

Kolejnym argumentem pozwalającym przypisać obserwowane widmo rodnikowi sulfidowemu jest to, że dla krótkich czasów zaniku tlen prawie nie wpływa na kształt widma tego indywiduum (rys. 18). Gdy widma rejestrowane są po dłuższych czasach opóźnienia (kilka mikrosekund), pojawia się szerokie pasmo w zakresie 350-400 nm.

Pasmo to nie pochodzi od produktu reakcji rodnika sulfidowego z tlenem, ponieważ tlen z rodnikami sulfidowymi reaguje bardzo powoli ( $k < 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [154]. Również reakcja oderwania atomu wodoru przez rodniki sulfidowe jest procesem bardzo wolnym [154]. Wstawka na rysunku 17 przedstawia krzywą zaniku rodnika  $\text{BpS}^\bullet$ , zarejestrowaną przy długości fali 500 nm. Analiza tej krzywej wskazuje, że zanik rodnika jest reakcją drugiego rzędu, co może świadczyć o rekombinacji rodników  $\text{BpS}^\bullet$ .

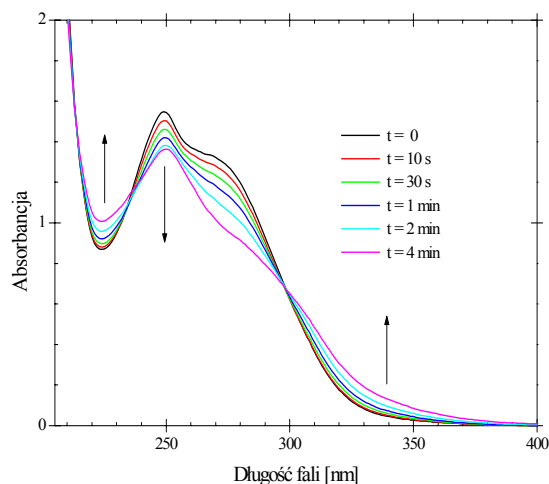


Rys. 18. Widmo absorpcji przejściowej po fotolizie związku **XLIII** ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w nasyconym argonem lub tlenem roztworze MeCN, długością fali 308 nm, zarejestrowane po 450 ns od impulsu lasera

Aromatyczne rodniki sulfidowe wykazują asymetryczne pasmo absorpcyjne w zakresie 400-510 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 10\,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [155]. Wartość molowego współczynnika absorpcji dla rodnika  $\text{BpS}^\bullet$  wyznaczona na podstawie danych z rysunku 17 wynosi  $2\,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [151], czyli jest tego samego rzędu, co wartości molowych współczynników absorpcji rodników sulfidowych. Wyznaczona wydajność kwantowa tworzenia rodnika  $\text{BpS}^\bullet$  wynosi 0,45. Jak wspomniano wcześniej, reakcja tlenu

z rodnikami sulfidowymi przebiega bardzo powoli. Tlen reaguje natomiast bardzo szybko z rodnikami, w których gęstość spinowa umiejscowiona jest na atomach węgla. Szybkość tego procesu jest limitowana tylko przez dyfuzję [154]. Dlatego wspomniane wcześniej nowe pasmo absorpcyjne w widmie przejściowym, występujące w obszarze 350-400 nm, pojawiające się po kilku mikrosekundach opóźnienia, kiedy związek **XLIII** ulega fotolizie w atmosferze tlenowej, może być produktem reakcji rodnika benzoilowego z tlenem. Naświetlanie związku **XLIII** w roztworze acetonitrylu, promieniowaniem o długości fali 254 lub 313 nm, powoduje zmianę jego widma absorpcyjnego (rys. 19).

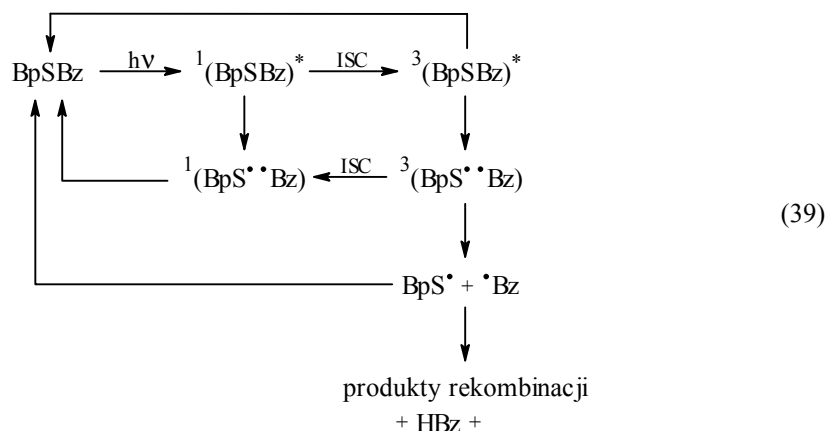




Rys. 19. Zmiana widma absorpcyjnego zarejestrowana podczas naświetlania związku **XLIII** ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w MeCN promieniowaniem o długości fali 313 nm

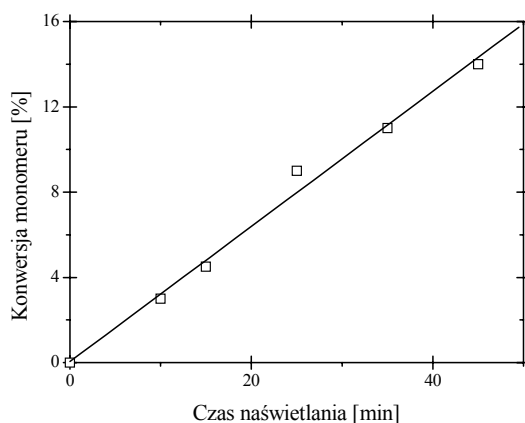
Wydajność kwantowa procesu zaniku **XLIII**, oszacowana na podstawie zmian w widmie absorpcyjnym, wynosi 0,14 dla  $\lambda_{\text{wzb}} = 313 \text{ nm}$  i 0,11 dla  $\lambda_{\text{wzb}} = 254 \text{ nm}$  [151]. Wskazuje to, że długość fali promieniowania padającego nie ma większego wpływu na wydajność procesu fotorozkładu. Badania metodą chromatografii cieczowej pokazują, że głównym produktem fotolizy związku **XLIII** jest aldehyd benzoesowy. Jest to dodatkowe potwierdzenie tego, że w wyniku fotolizy związku **XLIII** dysocjacji ulega wiązanie S-C grupy karbonylowej. Obecność aldehydu wskazuje, że rodnik benzoilowy odrywa atom wodoru od rozpuszczalnika. Dodanie 2-propanolu (donora atomu wodoru) do środowiska reakcji powoduje 3,5-krotny wzrost stężenia aldehydu benzoesowego. Oprócz aldehydu benzoesowego w naświetlanym roztworze znaleziono śladowe ilości innych związków, m.in. bis(p-benzoilofenylo)disulfidu i benzylu, które są produktami rekombinacji rodników  $\text{BpS}^\bullet$  i  $\text{Bz}^\bullet$ . Na podstawie zaprezentowanych wyżej danych eksperymentalnych zaproponować można mechanizm fotodysocjacji **XLIII**.

Biorąc pod uwagę fakt, że mamy do czynienia ze związkiem, w którym dysocjujące wiązanie jest kowalencyjnie połączone z chromoforem, przypuszczać można, że fotodysocjacja związku **XLIII** zachodzi we wzbudzonym stanie singletowym lub trypletowym (schemat 39).



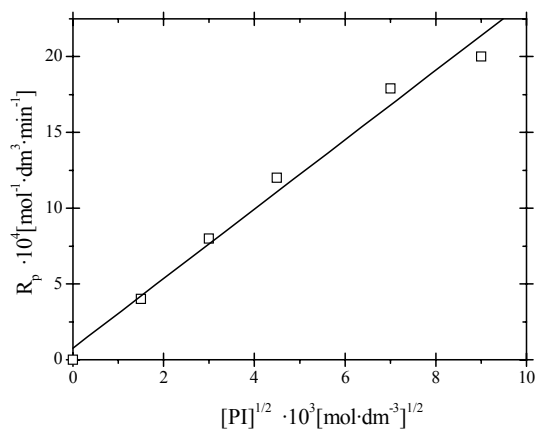
W wyniku fotolizy powstaje para rodników p-benzoilofenylosulfidowych ( $\text{BpS}^\bullet$ ) i benzoilowych ( $\text{Bz}^\bullet$ ). Pozostałe w stanie singletowym rodniki mogą rekombinować. W stanie trypletowym z kolei rekombinacja taka jest możliwa dopiero po zmianie spinu, dlatego w tym przypadku istnieje większe prawdopodobieństwo, że powstałe rodniki opuszczą klatkę rozpuszczalnika. Jest prawdopodobne, że para rodników w stanie singletowym szybko rekombinuje przed opuszczeniem klatki rozpuszczalnika. Niska wydajność kwantowa zaniku związku **XLIII** wskazuje, że duża część rodników  $\text{BpS}^\bullet$  i  $\text{Bz}^\bullet$  rekombinuje do substratu (schemat 39). Rodniki sulfidowe i benzoilowe inicjują polimeryzację rodnikową różnych monomerów winylowych; np. szybkość addycji tych rodników do metakrylanu metylu jest rzędu około  $10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [115, 156].

Rysunek 20 pokazuje, że związek **XLIII** fotoinicjuje polimeryzację metakrylanu metylu [157]. Szybkość polimeryzacji (rys. 21) oraz odwrotność stopnia polimeryzacji (rys. 22) są liniowo zależne od pierwiastka kwadratowego ze stężenia fotoinicjatora. Zależność liczbowo średniego i wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego oraz średniego stopnia polidispersji i stopnia polimeryzacji MM od stężenia fotoinicjatora **XLIII** przedstawiono w tabeli 9.

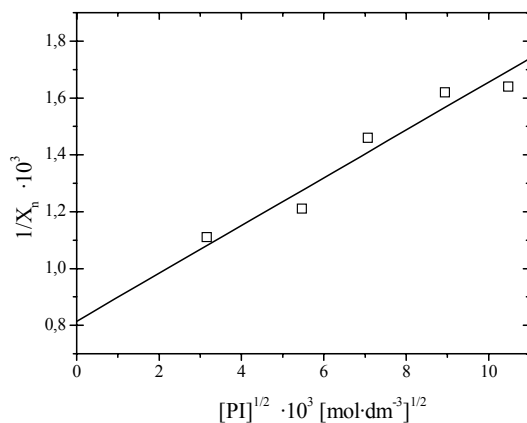


Rys. 20. Fotoinicjowana związkem **XLIII** polimeryzacja metakrylanu metylu:  $c_m = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$^3, I_0 = 7,8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$$



Rys. 21. Zależność szybkości polimeryzacji metakrylanu metylu fotoinicjowanej przez **XLIII** od pierwiastka kwadratowego ze stężenia fotoinicjatora (PI)

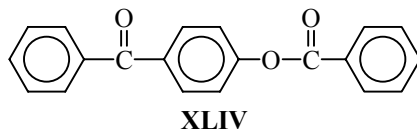


Rys. 22. Zależność odwrotności stopnia fotoinicjowanej polimeryzacji metakrylanu metylu ( $X_n$ ) od pierwiastka kwadratowego ze stężenia fotoinicjatora (PI)

Tabela 9. Zależność liczbowo średniego i wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego oraz średniego stopnia polidispersji i stopnia polimeryzacji MM od stężenia fotoinicjatora **XLIII**

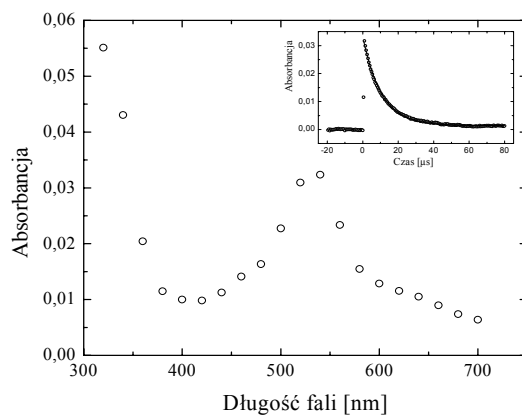
$c_{in}$ [mol · dm <sup>-3</sup> ]	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{X}_n$
0,001	90 339	133 240	1,47	903,39
0,003	82 501	134 723	1,63	825,01
0,005	68 253	101 892	1,49	682,25
0,008	61 817	94 512	1,52	618,17

Zastąpienie atomu siarki w związku **XLIII** atomem tlenu powoduje drastyczną zmianę właściwości fotochemicznych. Badania wykazały, że 4-benzoilofenylobenzoesan (**XLIV**) nie fotoinicjuje fotopolimeryzacji metakrylanu metylu.

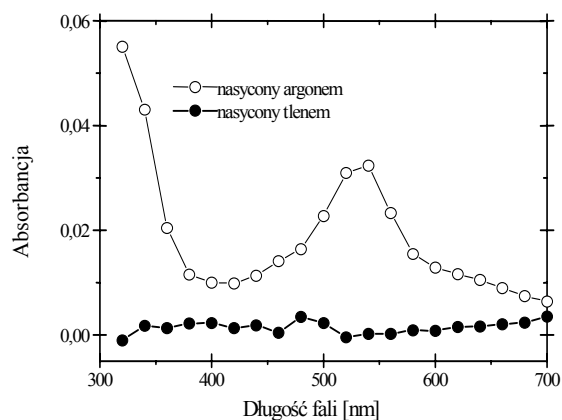


Również w tym przypadku pomocną w wyjaśnieniu mechanizmu procesów fotochemicznych jest nanosekundowa fotoliza błyskowa.

Analiza rysunku 23 wskazuje, że związek **XLIV** zachowuje się podczas fotolizy inaczej niż jego siarkowy analog (**XLIII**). Widmo absorpcji przejściowej związku **XLIV** jest w zakresie 400-600 nm charakterystycznym widmem absorpcji tryplet - tryplet benzofenonu. Zanik stanu trypletowego jest monoeksponencjalny, a dodatkowe badania dowodzą, że stan ten jest wygaszany przez tlen (rys. 24).



Rys. 23. Widmo absorpcji przejściowej po wzbudzeniu laserem emitującym promieniowanie o długości fali 308 nm, związku **XLIV** ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>) w nasyconym argonem roztworze acetonitrylu, rejestrowane po 250 ns od impulsu lasera. Wstawka przedstawia krzywą zaniku przejścia T-T rejestrowaną dla długości fali 540 nm



Rys. 24. Widmo absorpcji przejściowej po wzbudzeniu impulsem lasera ( $\lambda = 308$  nm) związku **XLIV** ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol·dm $^{-3}$ ) rozpuszczonego w acetonitrylu w atmosferze argonu i tlenu

Stała szybkości wygaszania obliczona w oparciu o równanie:

$$(\tau_0 / \tau) = 1 + kq\tau_0[\text{O}_2]$$

gdzie:

$\tau_0$  - czas życia w atmosferze argonu,

$\tau$  - czas życia w atmosferze tlenu,

wynosi  $2 \cdot 10^9$  dm $^3$ ·mol $^{-1}$ ·s $^{-1}$  przy założeniu, że stężenie tlenu w acetonitrylu w temperaturze pokojowej jest równe  $9 \times 10^{-3}$  mol·dm $^{-3}$ .

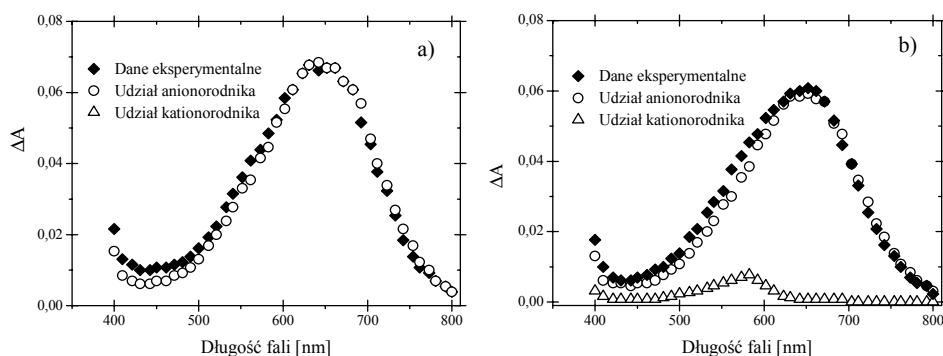
W wyniku fotolizy stacjonarnej związku **XLIV** obserwuje się również zmianę elektronowego widma absorpcyjnego, przy czym proces jest szybszy, gdy stosuje się naświetlanie promieniowaniem o długości fali 254 nm niż 313 nm [151]. Wydajność kwantowa zaniku **XLIV** jest znacznie niższa w porównaniu z wydajnością kwantową zaniku **XLIII** i wynosi 0,036. W produktach reakcji nie znaleziono aldehydu benzoesowego, co może świadczyć o tym, że w związku **XLIV** nie zachodzi fotodysocjacja wiązania C-O.

## 7.2. Związki siarki jako składniki dwucząsteczkowych układów inicjujących polimeryzację

### 7.2.1. Polimeryzacja w roztworach wodnych inicjowana 4-karboksybenzofenonem jako akceptorem elektronów oraz kwasami karboksylowymi zawierającymi atom siarki(II) (SCCA), aminokwasami zawierającymi atom siarki(II) oraz peptydami jako donorami elektronów


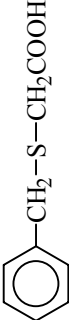
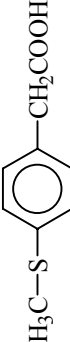
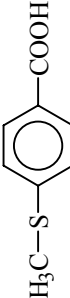
Aminokwasy zawierające atom siarki(II) i alifatyczne kwasy karboksylowe zawierające atom siarki(II) ulegają w roztworze wodnym reakcji fotoutlenienia. Reakcja ta jest sensybilizowana przez 4-karboksybenzofenon (CB) [158, 159]. Procesem pierwotnym jest przeniesienie elektronu od atomu siarki do stanu trypletowego ketonu. Produktami pośrednimi są anionorodnik ketylowy 4-

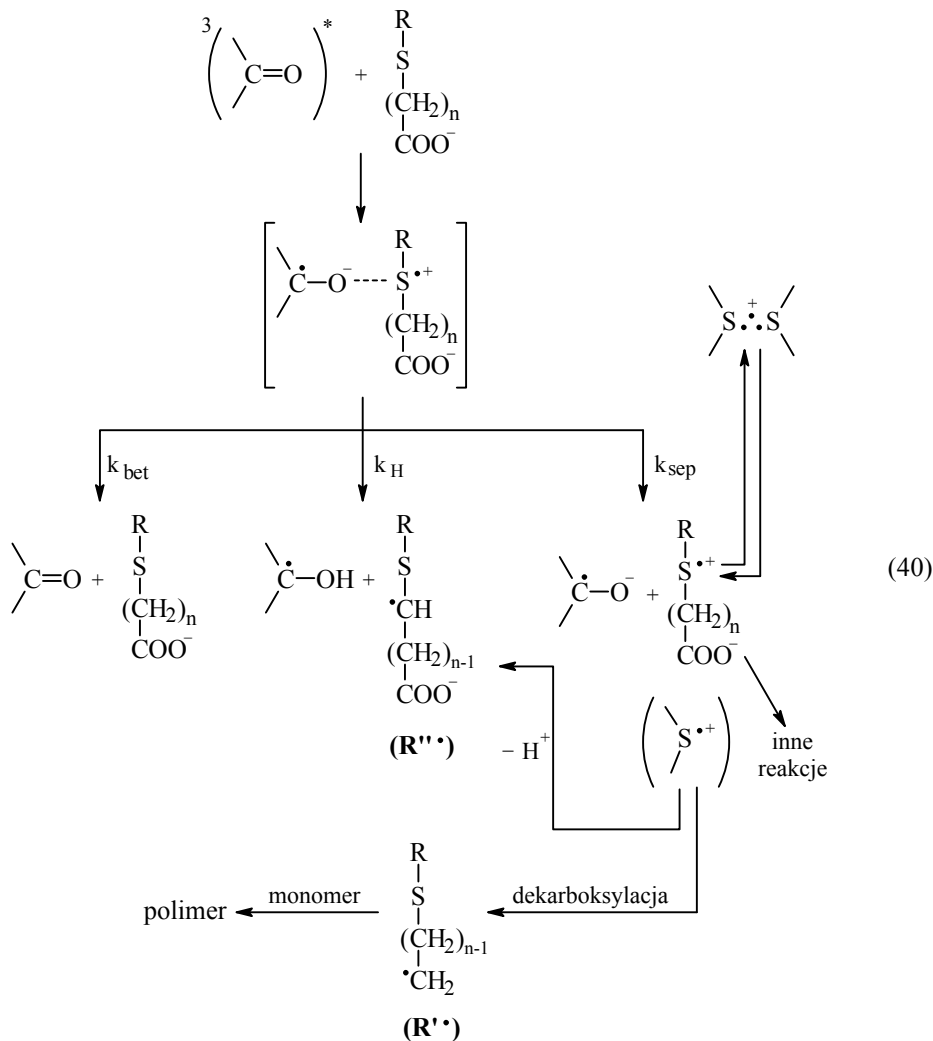
karboksybenzofenonu ( $\text{CB}^{\bullet-}$ ) oraz kationorodnik  $>\text{S}^{\bullet+}$ . Ten ostatni może ulec  $\alpha$ -deprotonacji, przekształcając w ten sposób ( $\text{CB}^{\bullet-}$ ) w rodnik ketylowy 4-karboksybenzofenonu ( $\text{CBH}^{\bullet}$ ), dając jednocześnie rodnik kwasu  $\alpha$ -tiooctowego ( $\text{R-S}^{\bullet}\text{CH-COOH}$ ). Alternatywną reakcją jest dekarboksylacja  $>\text{S}^{\bullet+}$  prowadząca do powstania rodnika tiometylenowego ( $\text{R-S-CH}_2^{\bullet}$ ) [160]. Zaobserwowanie, metodą fotolizy błyskowej, absorpcji przejściowej pochodzącej od anionorodnika  $\text{CB}^{\bullet-}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$ ) oraz dimeru  $(\text{S}\cdot\text{S})^+$  ( $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ ) jest jednoznacznym, bezpośrednim dowodem na występowanie przeniesienia elektronu od atomu siarki do stanu trypletowego CB. Podobnie aromatyczne kwasy karboksylowe zawierające atom siarki ulegają fotoutlenieniu w wyniku przeniesienia elektronu z atomu siarki do stanu trypletowego CB [161]. Widmo absorpcji przejściowej, z rozdziałem na poszczególne składowe, dla CB i dwóch donorów elektronów, tj. kwasów: fenyltiooctowego i S-benzylotioglikolowego, przedstawione jest na rysunku 25. Jak łatwo zauważyć, głównym produktem przejściowym reakcji fotoutleniania kwasu fenyltiooctowego w obecności CB jest anionorodnik karboksybenzofenonu ( $\text{CB}^{\bullet-}$ ), (rys. 25a), a w przypadku kwasu S-benzylotioglikolowego i CB (rys. 25b) oprócz rodnika  $\text{CB}^{\bullet-}$  pojawia się rodnik ketylowy ( $\text{CBH}^{\bullet}$ ). W tabeli 10 przedstawiona jest wydajność kwantowa ( $\Phi$ ) tworzenia produktów pośrednich oraz produktu trwałego,  $\text{CO}_2$ . W przypadku użycia kwasów 4-metylotiobenzoesowego i 4-metylotiofenylooctowego nie można określić ilościowo  $\text{CB}^{\bullet-}$  i  $\text{CBH}^{\bullet}$ , ponieważ pojawia się nowe, trudne do zidentyfikowania pasmo w zakresie 400-800 nm. Jak wspomniano wcześniej, procesem pierwotnym fotoutleniania kwasów karboksylowych zawierających atom siarki (SCCA) jest przeniesienie elektronu z atomu siarki do stanu trypletowego CB. Procesy wtórne mogą być następujące: (i) powrotne przeniesienie elektronu z odtworzeniem substratów ( $k_{\text{bet}}$ ), (ii) wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu ( $k_{\text{H}}$ ) oraz (iii) separacja rodnikojonów ( $k_{\text{sep}}$ ) [158, 162].



Rys. 25. Widmo absorpcji przejściowej CB w obecności donorów elektronów:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-CH}_2\text{-COOH}$  (rys. 25a) i  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-COOH}$  (rys. 25b) rejestrowane po  $1,5 \mu\text{s}$  od impulsu lasera,  $c_{\text{CB}} = 0,002 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{kwasu}} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\text{pH} = 7,2$ )

Tabela 10. Stale szybkości wygaszania ( $k_t$ ) stanu trypletowego 4-karboksybenzofenonu, wydajność kwantowa tworzenia produktów pośrednich oraz dekarboksylacji w reakcji fotoutleniania kwasów karboksylowych zawierających atom siarki (II) w obecności 4-karboksybenzofenonu w roztworach wodnych o pH = 6,8 [161] wraz z szybkością fotoinicjowanej polimeryzacji akryloamidu

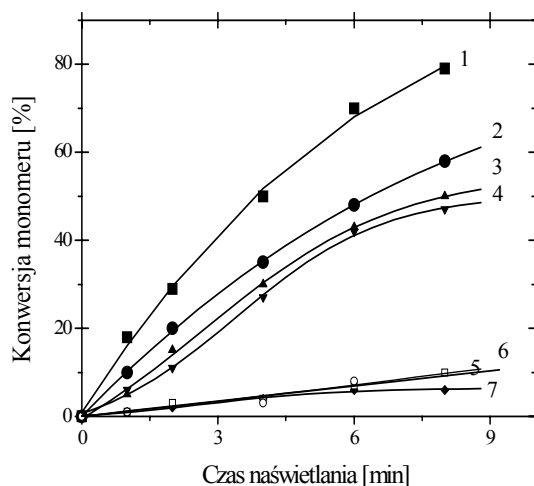
Nr związku	Nazwa	Budowa	$k_t \cdot 10^{-9}$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{CO_2}$	$\Phi_{CB\cdot\cdot}$	$\Phi_{CBH\cdot}$	$R_p$ [%/min]
<b>XLV</b>	Kwas fenylotiooctowy		1,9	0,92	0,97	0	11,7
<b>XLVI</b>	Kwas S-benzylotioliglikolowy		1,5	0,57	0,84	0,16	8,0
<b>XLVII</b>	Kwas 4-(metylotio)fenylotioctowy		1,9	0,29			7,2
<b>XLVIII</b>	Kwas 2-(metylotio)octowy	CH <sub>3</sub> -S-CH <sub>2</sub> -COOH	2,1	0,86	0,87	0,12	7,0
<b>XLIX</b>	Kwas 4-(metylotio)benzoesowy		1,9	<0,05			1,0
<b>L</b>	Kwas 2,2'-tiodioctowy	HOOC-CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -COOH	1,0	0,80	0,84	0,16	1,2
<b>LI</b>	Kwas 3,3'-tiodipropionowy	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	1,0	<0,03	0,90	0,09	0
<b>LII</b>	Dimetylosulfid	CH <sub>3</sub> -S-CH <sub>3</sub>	1,5		0,16	0,10	1,4



Porównanie wartości  $\Phi$  podanych w tabeli 10 oraz danych literaturowych [158-160] umożliwia zaproponowanie schematu polimeryzacji inicjowanej poprzez fotoindukowane międzycząsteczkowe przeniesienie elektronu (schemat 40). Produktami powstałymi po przeniesieniu elektronu są anionorodnik  $\text{CB}^{\cdot-}$  i kationorodnik  $>\text{S}^{\cdot+}$ . Powrotne przeniesienie elektronu ( $k_{\text{bet}}$ ) jest procesem mało wydajnym, ponieważ suma wydajności kwantowych  $\Phi_{\text{CB}^{\cdot-}}$  i  $\Phi_{\text{CBH}^{\cdot}}$  jest bliska jedności. Rodniki  $\text{CB}^{\cdot-}$  i  $>\text{S}^{\cdot+}$  uczestniczą w dalszych reakcjach prowadzących do utworzenia nowych indywiduów, przede wszystkim rodników zdolnych inicjować polimeryzację. Stąd układ CB-SCCA zastosowano do fotoinicjowania polimeryzacji akryloamidu w roztworze wodnym. Użyto do tego celu lasera argonowo-jonowego emitującego promieniowanie ciągłe



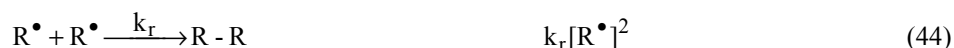
o długościach fali 351,1 i 363,3 nm (względne natężenie 1:1). Wyniki badań przedstawione są na rysunku 26 oraz w tabeli 10.

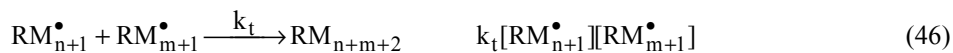


Rys. 26. Fotopolimeryzacja rozpuszczonego w wodzie akryloamidu, inicjowana przez 4-karboksybenzofenon i kwasy karboksylowe zawierające atom siarki (II): 1) fenyltiooctowy, 2) S-benzylotioglikolowy, 3) 4-metylotiofenylooctowy, 4) 2-metylotiooctowy, 5) 4-metylotiobenzoesowy, 6) 2,2'-tiodioctowy, 7) dimetylosulfid. Fotopolimeryzację prowadzono przy  $\text{pH} = 6,8$ ,  $c_{\text{CB}} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{kwasu}} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{AA}} = 1,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $I_0 = 66 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Analiza danych wskazuje, że najlepszym koinicjatorem polimeryzacji akryloamidu jest kwas fenyltiooctowy. Można stwierdzić, że szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji kontrolowana jest przez procesy limitujące tworzenie wolnych rodników.

Procesem takim w przypadku CB i SCCA jest przeniesienie elektronu i zapoczątkowane przezeń reakcje wtórne. Porównując szybkość wygaszania stanu trypletowego 4-karboksybenzofenonu przez SCCA (tab. 10) można zauważyć, że stałe reakcji różnią się tylko nieznacznie  $(1,0\text{-}2,0)\cdot 10^9 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dowodzi to, że 95% stanu trypletowego CB jest wygaszane przez koinicjatory (SCCA). Jak wynika z tabeli 10, głównym produktem reakcji fotochemicznej są rodniki. Obserwowana różnica w wydajności polimeryzacji może być spowodowana procesami wtórnymi następującymi po przeniesieniu elektronu, tj. dekarboksylacją, oderwaniem protonu i/lub różną reaktywnością powstałych rodników. Zatem mechanizm opisujący analizowaną w tym rozdziale fotopolimeryzację można scharakteryzować równaniami 41-47.





gdzie:

ED - cząsteczka donora elektronów (koinicjator), M - monomer,  $I_A$  - intensywność absorbowanego promieniowania, a  $\Phi_{R^\bullet}$  - wydajność kwantowa tworzenia wolnych rodników.

Biorąc pod uwagę, że reakcja 41 jest względnie wolna w porównaniu z reakcjami 42 i 43, oraz zakładając, że  $k_r = k_t = k'_t$ , równanie opisujące szybkość polimeryzacji przyjmuje postać [163]:

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{\Phi_{R^\bullet} \Phi_{RM_n^\bullet} I_A}{k_t}} \quad (48)$$

gdzie:

$$\Phi_{RM_n^\bullet} = \frac{k_i[M]}{k_i[M] + k_d} \quad (49)$$

Analizując równania 48 i 49 należy rozpatrzeć dwa przypadki:

a)  $k_d \ll k_i [M]$  - równanie na szybkość polimeryzacji przyjmuje postać:

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{\Phi_{R^\bullet} I_A}{k_t}} \quad (50)$$

b)  $k_d \gg k_i [M]$  - równanie na szybkość polimeryzacji przyjmuje wyrażenie:

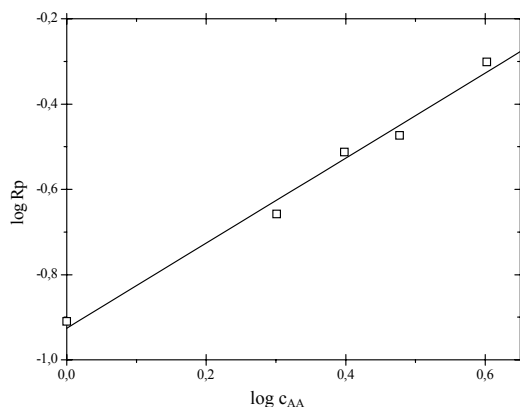
$$R_p = k_p[M]^{1.5} \sqrt{\frac{k_i \Phi_{R^\bullet} I_A}{k_t k_d}} \quad (51)$$

Równania 50 i 51 pokazują, że szybkość polimeryzacji zależy od stężenia monomeru, wydajności kwantowej tworzenia wolnych rodników i reaktywności wolnych rodników powstałych po przeniesieniu elektronu od cząsteczki donora (koinicjatora) do cząsteczki akceptora. Na rysunkach 27 i 28 przedstawiono wpływ stężenia akryloamidu oraz natężenia promieniowania padającego na szybkość fotoinicjowanej przez laser argonowo-jonowy polimeryzacji układu CB - kwas fenylotiooctowy.

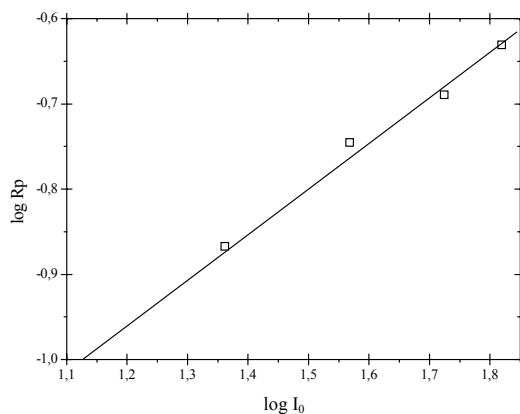
Ponieważ szybkość polimeryzacji jest wprost proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z natężenia promieniowania (rys. 28) sugeruje to, że terminacja przebiega w wyniku rekombinacji rosnących makrorodników. Równania 50 i 51 przewidują również, że szybkość polimeryzacji jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego ze stężenia powstałych rodników ( $\Phi_{R^\bullet}$ ). Z kolei schemat 40 pokazuje, że istnieją dwa rodzaje rodników powstałych po przeniesieniu elektronu ( $R^\bullet$  i  $R'^\bullet$ ), które mogą inicjować polimeryzację. Wydajność kwantowa powstawania rodników  $R^\bullet$  jest

równa wydajności kwantowej tworzenia  $\text{CO}_2$ . Wydajność kwantową tworzenia rodników  $\text{R}^{\bullet}$  można natomiast obliczyć w oparciu o równanie 52:

$$\Phi_{\text{R}^{\bullet}} = \Phi_{\text{CBH}^{\bullet}} + (\Phi_{\text{CB}^{\bullet-}} - \Phi_{\text{CO}_2}) \quad (52)$$



Rys. 27. Zależność logarytmu szybkości polimeryzacji od logarytmu stężenia akryloamidu (AA),  $c_{\text{CB}} = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{kwasu}} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $I_0 = 65 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 6,8$



Rys. 28. Zależność logarytmu szybkości polimeryzacji akryloamidu w wodzie od logarytmu intensywności promieniowania padającego na układ,  $c_{\text{AA}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{kwasu}} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{CB}} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 6,8$

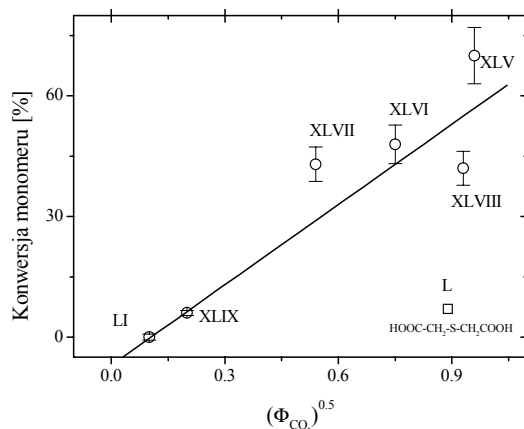
Analiza wydajności kwantowej produktów powstałych w wyniku reakcji przedstawionych na schemacie 40 oraz danych zawartych w tabeli 10 pozwalają ustalić budowę rodników, które tworzą się po przeniesieniu elektronu. Ponieważ w przypadku kwasu fenyltiooctowego wydajność tworzenia  $\text{CO}_2$  i  $\text{CB}^{\bullet-}$  jest prawie taka sama, jedynymi indywiduami powstałymi po przeniesieniu elektronu mogą być rodniki tiometylenowe ( $\text{Ph-S-CH}_2^{\bullet}$ ) (trzecia kolumna tab. 11). Z kolei w przypadku kwasu S-benzylotiolglikolowego wydajność kwantowa tworzenia  $\text{CO}_2$  jest znacznie niższa, co

sugeruje, że pewna ilość kationorodników  $>S^{++}$  nie ulega dekarboksylacji. Obniża to wydajność kwantową tworzenia rodników  $R^{\bullet}$ .

Tabela 11. Budowa rodników powstałych w reakcjach wtórnych po przeniesieniu elektronu z atomu siarki donora elektronów do grupy karbonylowej benzofenonu

Nr związku	Wzór	Rodniki utworzone po dekarboksylacji ( $R^{\bullet}$ )	Rodniki utworzone po przeniesieniu protonu ( $R''^{\bullet}$ )
<b>XLV</b>	$C_6H_5-S-CH_2-COOH$	$C_6H_5-S-\bullet CH_2$	nie ma przeniesienia protonu
<b>XLVI</b>	$C_6H_5-CH_2-S-CH_2-COOH$	$C_6H_5-CH_2-S-\bullet CH_2$	$C_6H_5-CH_2-S-\bullet CH-COO^-$ $C_6H_5-\bullet CH-S-CH_2-COO^-$
<b>XLVII</b>	$CH_3-S-C_6H_4-CH_2-COOH$	$CH_3-S-C_6H_4-\bullet CH_2$	$\bullet CH_2-S-C_6H_4-CH_2-COO^-$
<b>XLVIII</b>	$CH_3-S-CH_2-COOH$	$CH_3-S-\bullet CH_2$	$CH_3-S-\bullet CH-COO^-$ $\bullet CH_2-S-CH_2-COO^-$
<b>XLIX</b>	$CH_3-S-C_6H_4-COOH$	brak dekarboksylacji	$\bullet CH_2-S-C_6H_4-COO^-$
<b>L</b>	$S-(CH_2-COOH)_2$	$\bullet CH_2-S-CH_2-COO^-$	$^-OOC-\bullet CH-S-CH_2-COO^-$
<b>LI</b>	$S-((CH_2)_2-COOH)_2$	brak dekarboksylacji	$^-OOC-CH_2-\bullet CH-S-(CH_2)_2-COO^-$
<b>LII</b>	$CH_3-S-CH_3$		$CH_3-S-\bullet CH_2$

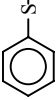
Oprócz tego obecność rodników  $CBH^{\bullet}$  świadczy o tym, że w wyniku reakcji pomiędzy składnikami pary rodnikowej tworzą się rodniki  $R''^{\bullet}$  (równanie 40). Rysunek 26 i tabela 10 pokazują, że cztery pierwsze koinicjatory wykazują największą zdolność do inicjowania polimeryzacji akryloamidu. Porównanie wyników badań z równaniami 50 i 51 wskazuje, że  $\Phi_R^{\bullet}$  można zastąpić przez  $\Phi_{CO_2}$ . Dowodzi to, że rodnikami inicjującymi przede wszystkim polimeryzację są rodniki powstałe po dekarboksylacji ( $R^{\bullet}$ ), a nie po przeniesieniu protonu ( $R''^{\bullet}$ ). Zakładając również, że pozostałe parametry związane z procesem polimeryzacji są takie same dla wszystkich koinicjatorów, można stwierdzić, że szybkość polimeryzacji powinna być liniowo zależna od stężenia  $\sqrt{CO_2}$ .



Rys. 29. Zależność konwersji akryloamidu do polimeru od pierwiastka kwadratowego z wydajności kwantowej tworzenia  $\text{CO}_2$

Z rysunku 29 wynika, że kwas fenylotiooctowy jest najefektywniejszym inicjatorem polimeryzacji, a wydajność kwantowa tworzenia  $\text{CO}_2$  jest w przypadku tego związku najwyższa. Rodnikami inicjującymi polimeryzację są  $\text{R}^\bullet$ . Tak więc najwyższa wydajność polimeryzacji ma miejsce wtedy, gdy nie ma przeniesienia protonu w obrębie pary rodnikojonów ( $k_{\text{H}}$ ), czyli gdy nie tworzą się rodniki, w których gęstość spinowa zlokalizowana jest na atomach węgla grupy karboksylanowej. Również w przypadku kwasów S-benzylotiotioglikolowego i 4-(metylotio)fenylooctowego obserwuje się liniową zależność  $R_p$  od stężenia  $\sqrt{\text{CO}_2}$ . Tak więc zmniejszenie wydajności kwantowej tworzenia  $\text{CO}_2$  redukuje szybkość polimeryzacji akryloamidu. Tendencja ta występuje również w przypadku czwartego koinicjatora jakim jest kwas 2-metylotiooctowy. Jednak wysoka wydajność tworzenia  $\text{CO}_2$  nie idzie w parze z wysoką wydajnością polimeryzacji, jak dla pierwszych trzech kwasów. Również koinicjatory **XLIX** i **LI** spełniają zależność przedstawioną na rysunku 29. Jednak koinicjator **L**, czyli kwas 2,2'-tiodioctowy, słabo inicjuje polimeryzację akryloamidu mimo stwierdzenia wysokiej wydajności tworzenia  $\text{CO}_2$ . Z powyższych obserwacji wynika, że lepszymi koinicjatorami polimeryzacji są związki posiadające ugrupowanie aromatyczne (por. **XLV-XLVII** z **XLVIII**). Analiza danych z tabel 10 i 11 wskazuje, że rodniki zawierające grupę karboksylową są nieefektywnymi koinicjatorami (co wynika z porównania **XLV** z **XLVI** i **XLIX**), a dla alifatycznych koinicjatorów **XLVIII** z **LI**. Ta cecha może wynikać między innymi z niskiej wydajności tworzenia rodników umiejscowionych na atomie węgla  $\alpha$  w stosunku do atomu siarki ( $\text{R}^\bullet$ ), dużej szybkości terminacji oraz niskiej wydajności tworzenia  $\Phi_{\text{RM}}^\bullet$ . Dodatkowym argumentem potwierdzającym fakt, że rodniki ( $\text{R}^\bullet$ ) - powstałe w wyniku dekarboksylacji - inicjują polimeryzację akryloamidu, jest obserwowanie procesu w układach zawierających dimetylosulfid (tab. 10). Związek ten wytwarza rodniki  $\bullet\text{CH}_2\text{-S-CH}_3$  w wyniku fotoutlenienia, z wydajnością wahającą się w granicach 0,10-0,26 (tab. 10, równanie 52). Szybkość polimeryzacji jest w tym przypadku 5-krotnie niższa niż obserwowana w obecności donora elektronów, jakim jest kwas fenylotiooctowy. Jednak wydajność tworzenia rodników jest również mniejsza o tę samą wartość. Dodać należy, że inne związki siarki - aminokwasy i peptydy - też mogą inicjować polimeryzację akryloamidu w wodzie [164, 165].

Tabela 12. Stale szybkości wygaszania ( $k_q$ ) stanu trypletowego 4-karboxybenzofenonu, wydajność kwantowa tworzenia produktów pośrednich oraz dekarboksylacji w reakcji fotoutleniania kwasów karboksylowych oraz aminokwasów i peptydów zawierających atom siarki (II) w obecności 4-karboxybenzofenonu w roztworach wodnych o pH = 6,8 wraz z szybkością fotoinicjowanej polimeryzacji akryloamidu

Nr związku	Nazwa donora elektronów	Budowa	$k_q \cdot 10^{-9}$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{CO_2}$	$\Phi_{CB-\cdot}$ + $\Phi_{CBH\cdot}$	$\Phi_{CBH\cdot}$	$R_p$ [%/min.]
<b>XLV</b>	Kwas fenylotiooctowy		1,9 <sup>a</sup>	0,92 <sup>a</sup>	0,97 <sup>a</sup>	0	9,3
<b>LIII</b>	Etionina	$CH_3CH_2S-CH_2-CH_2-\overset{NH_2}{\underset{ }{C}}H-COOH$	2,9 <sup>b</sup>	0,16 <sup>a</sup>	$\Phi_{CB-\cdot}$ + $\Phi_{CBH\cdot}$	$\Phi_{CBH\cdot}$	4,1
<b>LIV</b>	Metionina	$CH_3-S-CH_2-CH_2-\overset{NH_2}{\underset{ }{C}}H-COOH$	2,5 <sup>b</sup>	0,28 <sup>a</sup>	0,33 <sup>d</sup>		3,6
<b>LV</b>	Gly-Met	$H_2N-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-NH-\overset{NH_2}{\underset{ }{C}}H-COOH$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S-CH <sub>3</sub>	2,0 <sup>b</sup>	0,02 <sup>a</sup>	0,22 <sup>b</sup> pH = 6	0,15 <sup>b</sup> pH = 6	2,0
<b>LVI</b>	Alanina	$\overset{NH_2}{\underset{ }{C}}H-COOH$	< 0,0005 <sup>b</sup>				
<b>LVII</b>	Ester metylowy metioniny	$CH_3S-CH_2-CH_2-\overset{NH_2}{\underset{ }{C}}H-COOCH_3$	3,0 <sup>c</sup>	brak dekarboksylacji	0,04 <sup>c</sup> pH = 6,4	0,39 <sup>c</sup> pH = 6,4	3,9
<b>LVIII</b>	Met-Gly	$H_2N-\overset{O}{\parallel}C-NH-\overset{NH_2}{\underset{ }{C}}H-COOH$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-CH <sub>3</sub>	2,1 <sup>b</sup>	0,01 <sup>b</sup>	0,01 <sup>c</sup> pH = 6	0,39 <sup>c</sup> pH = 6	16
<b>LIX</b>	Tricetanolamina	N-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub>					

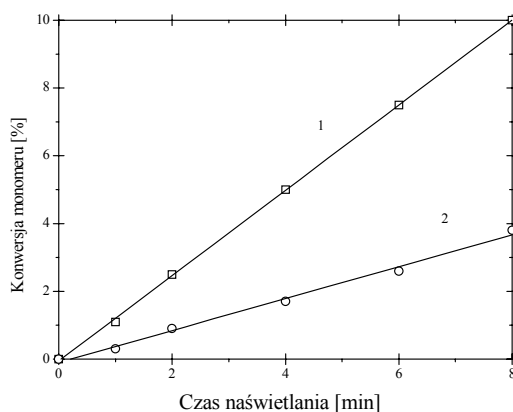
a) pozycja [161], b) pozycja [166], c) pozycja [167], d) pozycja [168]

Tabela 13. Budowa rodników powstałych w reakcjach wtórnych po przeniesieniu elektronu z atomu siarki do grupy karbonylowej 4-karboxybenzofenonu

Nr związku	Wzór	Rodniki powstałe po dekarboksylacji R <sup>•</sup>	Rodniki powstałe po przeniesieniu protonu R <sup>••</sup>
XLV			nie ma przeniesienia protonu
LIII	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\overset{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3}{\underset{\text{COO}^-}{\text{C}}}\text{H}$
LIV	$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	$\text{CH}_3\text{S}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\overset{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3}{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$
LV	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{(CH}_2)_2}{\underset{\text{S-CH}_3}{\text{C}}}\text{H}}-\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{(CH}_2)_2}{\underset{\text{S-CH}_3}{\text{C}}}\text{H}}$	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\underset{\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}}{\text{S-CH}_3}}{\text{C}}}\text{H}-\text{COO}^-$
LVI	$\text{CH}_3-\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$		
LVII	$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}\text{H}-\text{COOCH}_3$	-----	$\text{CH}_3\text{S}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\overset{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3}{\text{C}}\text{H}-\text{COOCH}_3$
LVIII	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{(CH}_2)_2\text{-S-CH}_3$	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{(CH}_2)_2\text{-S-CH}_3$	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ $\text{CH}_2$ $\cdot\text{C}\text{H}$ $\text{S-CH}_3$
LIX	$\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$		

Najlepszym koinicjatorem polimeryzacji z całej wyżej wymienionej grupy donorów elektronu okazał się kwas fenyltiooctowy. W przypadku innych koinicjatorów (etioniny, estru metylowego metioniny i metioniny) wydajność kwantowa tworzenia  $\text{CB}^{\cdot}$  i  $\text{CBH}^{\cdot}$  jest niższa niż 0,4, co oznacza, że około 60% utworzonych par rodnikojonowych w wyniku powrotnego przeniesienia elektronu odtwarza substraty w stanie początkowym. W przypadku metioniny i etioniny powstałe rodniki ( $\text{R}^{\cdot}$ ) inicjują polimeryzację (tab. 13). Ester metylowy metioniny nie ulega dekarboksylacji, co sugeruje, że rodnikami inicjującymi są  $\text{R}^{\cdot}$ . Dwa ostatnie związki z serii badanych, to jest Gly-Met i Met-Gly, prawie nie ulegają dekarboksylacji, dlatego też stężenie  $\text{R}^{\cdot}$ , które tworzą, jest znikome i są one mało efektywnymi koinicjatorami polimeryzacji akryloamidu. Analiza danych z tabeli 13 wskazuje, że alanina (kwas karboksylowy nie posiadający atomu siarki w cząsteczce) nie inicjuje polimeryzacji przy pH = 6,8. Stała szybkości wygaszania trypletu CB przez alaninę wynosi  $<10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [169]. Jest to spowodowane protonowaniem grupy aminowej i utrudnieniem przeniesienia elektronu z atomu azotu do grupy karbonylowej CB. Użycie jako koinicjatora kwasu fenyltiooctowego (przy pH = 9,5) powoduje

szybszą polimeryzację akryloamidu niż w przypadku alaniny (rys. 30). Trietanolamina, jeden z najlepszych koinicjatorów polimeryzacji akryloamidu w fazie wodnej i w obecności pochodnych benzofenonu [52], użyta w tych samych warunkach co SCCA, nie inicjuje polimeryzacji.



Rys. 30. Fotopolimeryzacja akryloamidu w fazie wodnej przy pH = 9,5 inicjowana przez kwas fenylotiooctowy ( 1) i alaninę (2); stężenia donorów elektronu wynoszą  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{CB} = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{AA} = 0,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $I_0 = 45 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

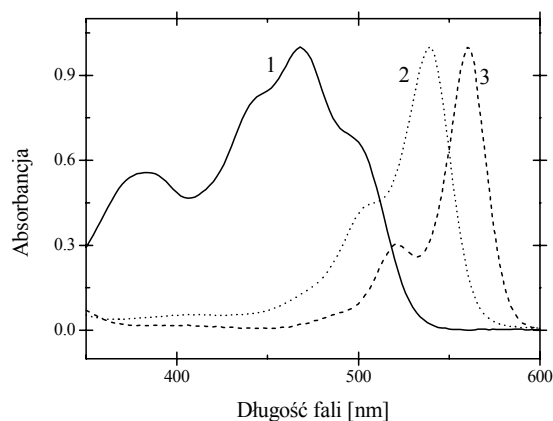
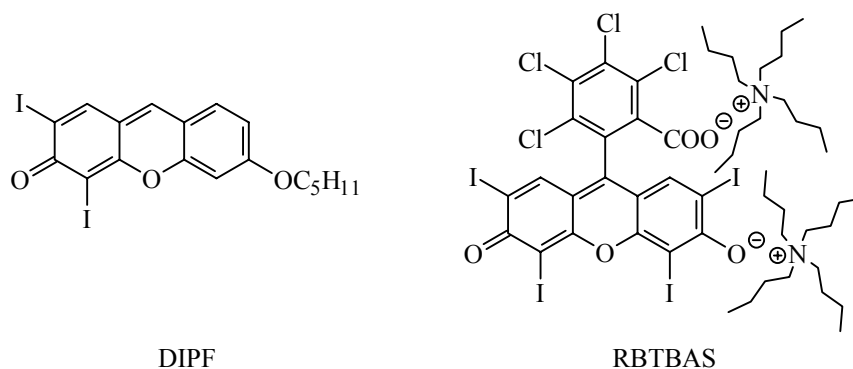
Przeprowadzone badania polimeryzacji akryloamidu w obecności 4-karboxybenzofenonu jako akceptora elektronów i związków siarki jako donorów elektronów wskazują, że w grupie badanych donorów kwas fenylotiooctowy jest najlepszym koinicjatorem polimeryzacji. Badania kinetyczne dowodzą, że szybkość polimeryzacji jest liniową funkcją stężenia kwasu fenylotiooctowego i wykładniczą funkcją o wartości wykładnika 0,33 - stężenia 4-karboxybenzofenonu. Wartość ta jest mniejsza od przewidywanej teoretycznie - równej 0,5. Niektórzy autorzy tłumaczą te rozbieżności szybkim zużyciem absorbera promieniowania, obecnością zanieczyszczeń w monomerze oraz terminacją pierwotną [61, 170]. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy  $M_n$  otrzymanego poliakryloamidu wynosi 70300 w warunkach:  $c_{CB} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{kwasu} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{AA} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH = 6,8).

### 7.2.2. Barwniki ksantenowe oraz kwasy karboksylowe zawierające atom siarki(II) i ich sole jako pary fotoredoks inicjujące polimeryzację rodnikową

Barwniki ksantenowe, takie jak eozyna, fluoresceina, erytrozyna oraz Róż bengalski wydajnie absorbują promieniowanie z zakresu widzialnego widma. W grupie tej wyróżnia się Róż bengalski, który posiada wysoki molowy współczynnik absorpcji, a ponadto osiąga wysoką wydajność kwantową tworzenia stanu trypletowego [171]. Nie jest on jednak rozpuszczalny w fazach niepolarnych i monomerach winylowych, a więc nie może być użyty jako absorber promieniowania w procesie polimeryzacji wymienionych monomerów. Prace Neckersa [172-176] pokazały, że zarówno Róż bengalski, jak i pozostałe barwniki ksantenowe można przeprowadzić w sole organiczne lub inne pochodne, które rozpuszczają się w rozpuszczalnikach średnio i nisko polarnych. Do tych związków należą 5,7-dijodo-3-pentoksy-6-fluorenon (DIPF) i



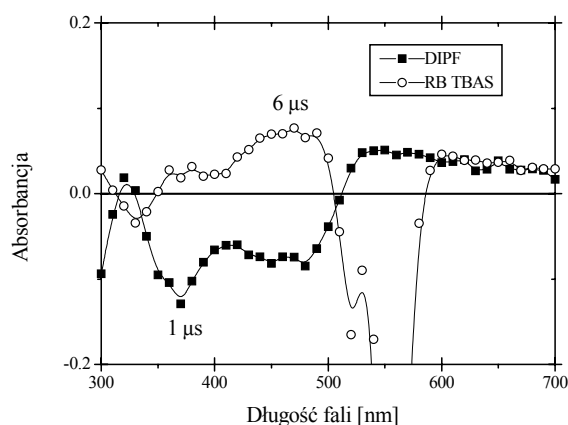
sól tetrabutylamoniowa Rózu bengalskiego (RBTBAS). Na rysunku 31 przedstawiono elektronowe widma absorpcyjne związków tej grupy oraz - dla porównania - widmo soli disodowej Rózu bengalskiego. Położenie widm absorpcji promieniowania barwników pozwala na użycie lasera argonowo-jonowego jako źródła promieniowania wzbudzającego w procesie polimeryzacji.



Rys. 31. Elektronowe widma absorpcyjne: 1) DIPF w EtAc, 2) soli disodowej Rózu bengalskiego w metanolu, 3) RBTBAS w EtAc

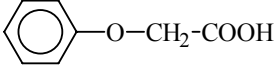
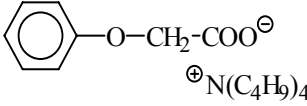
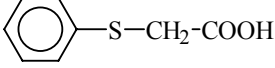
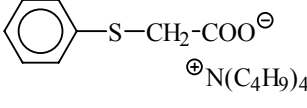
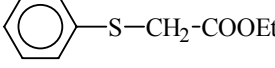
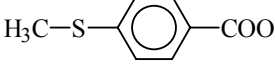
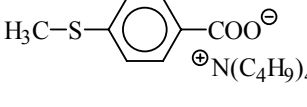

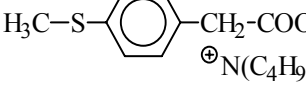
Również kwasy karboksylowe zawierające atom siarki (II) dają się łatwo przeprowadzić w sole tetrabutylamoniowe [177, 178], dlatego pary fotoredoks składające się z DIPF, RBTBAS jako absorberów promieniowania oraz kwasów karboksylowych zawierających atom siarki (II) i ich soli jako donorów elektronów można zastosować do fotoinicjowania polimeryzacji triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA). W tabeli 14 zestawiono względną szybkość polimeryzacji, wydajność tworzenia CO<sub>2</sub> i stałe szybkości wygaszania stanu trypletowego barwników ksantenowych. Analiza danych zawartych w tabeli jednoznacznie wskazuje, że sól tetrabutylamoniowa kwasu fenyltioooctowego (PTAAAS) jest najlepszym koinicjatorem polimeryzacji TMPTA. Mechanizm fotoinicjowanej przez ten układ polimeryzacji można wyjaśnić na podstawie badań metodą laserowej fotolizy błyskowej (rys. 32-34). Nanosekundowa fotoliza błyskowa barwników daje widma przejściowe

pokazane na rysunku 32. Na widmach tych widoczna jest ujemna absorpcja, którą można przypisać fotofizycznemu wybieleniu barwnika. W widmie RBTBAS, krótko po laserowym impulsie (6  $\mu\text{s}$ ), pojawiają się pasma absorpcyjne, charakterystyczne dla Rózu bengalskiego przy 470 i 600 nm (odpowiadające przejściu tryplet-tryplet) i pasmo przy 370 nm. Według Fouassiera [179] pasmo przy 470 nm może odpowiadać zarówno przejściu tryplet-tryplet, jak i być związane z obecnością kationorodnika Rózu bengalskiego ( $\text{RB}^{*+}$ ). Ponieważ molowy współczynnik absorpcji  $\text{RB}^{*+}$  jest znacznie niższy aniżeli przejścia tryplet-tryplet, obserwowanie tworzenia  $\text{RB}^{*+}$  jest bardzo utrudnione. Z tych samych powodów nie obserwuje się absorpcji zredukowanej formy barwnika ( $\text{RB}^{*-3}$ ), której maksimum można by oczekiwać przy 420 nm. Przedstawione na rysunku 32 widmo przejściowe DIPF jest podobne do widma opisanego wcześniej przez Neckersa [180]. Widma przejściowe RBTBAS w obecności donorów elektronów: tetrametyloamino n-butylotrifenyloboranu (BTPB), kwasu fenylotiooctowego (PTAA), tetrabutylamonowej soli kwasu fenylotiooctowego (PTAAAS) i 2-propanolu przedstawione są na rysunku 33.

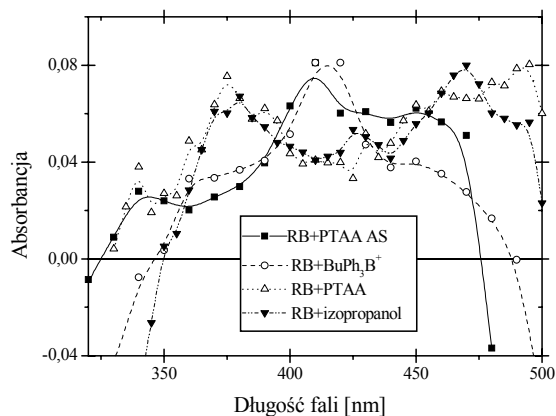


Rys. 32. Widma absorpcji przejściowej RBTBAS ( $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) i DIPF ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) po błysku lasera (czas opóźnienia pomiaru zaznaczony na rysunku,  $\lambda_{\text{wzbudzenia}} = 355 \text{ nm}$ ) w nasyconym argonem roztworze MeCN

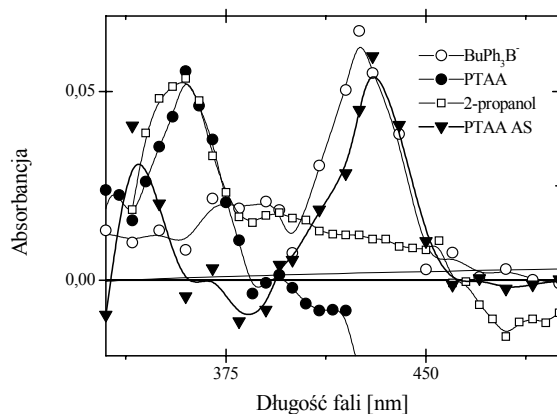
Tabela 14. Wydajność kwantowa dekarboksylacji donorów elektronów ( $\Phi_{\text{CO}_2}$ ), stałe szybkości wygaszania ( $k_q$ ) stanu trypletowego barwnika oraz szybkości polimeryzacji ( $R_p$ ) triakrylanu trimetylolopropanu (TMPTA) dla badanych par fotoredoks

Donor elektronów	$\Phi_{\text{CO}_2}$	5,7-dijodo-3-pentoksy-6-fluorenon (DIPF)		Sól tetrabutylamoniowa Rózu bengalskiego (RBTBAS)	
		$R_p$ [jw.]	$k_q$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$R_p$ [jw.]	$k_q$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
	0,34 <sup>a</sup>	1,07	$0,88 \cdot 10^6$		$<10^5$
		1,75	$7,48 \cdot 10^6$	2,21	$0,12 \cdot 10^6$
	0,92 <sup>b</sup>	7,50	$1,29 \cdot 10^7$	8,01	$1,80 \cdot 10^6$
		183	$3,93 \cdot 10^7$	89,04	$6,57 \cdot 10^6$
		2,59	$3,86 \cdot 10^6$	1,50	$2,27 \cdot 10^6$
	$<0,05$	0,95		2,32	
		2,90		2,42	
	0,29 <sup>b</sup>	1,74		4,37	
		36,7		7,15	

a) pozycja [188], b) pozycja [161]

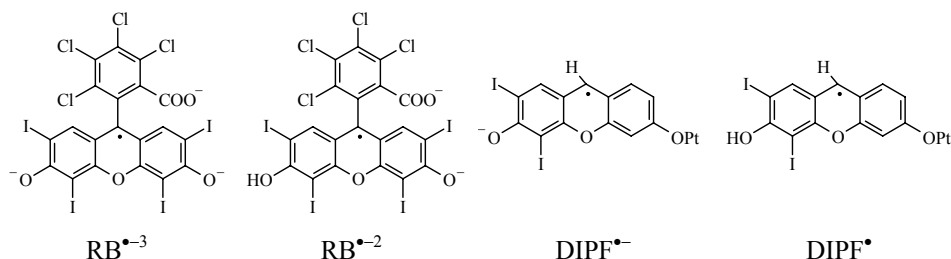


Rys. 33. Widma absorpcji przejściowej RBTBAS ( $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) zarejestrowane po 10  $\mu\text{s}$  od błysku lasera, w nasyconym argonem MeCN, w obecności różnych donorów elektronów i donorów atomu wodoru,  $\lambda_{\text{wzbudzenia}} = 355 \text{ nm}$ , stężenie izopropanolu wynosi  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pozostałych donorów  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (rodzaj donora zaznaczony jest w legendzie rysunku)

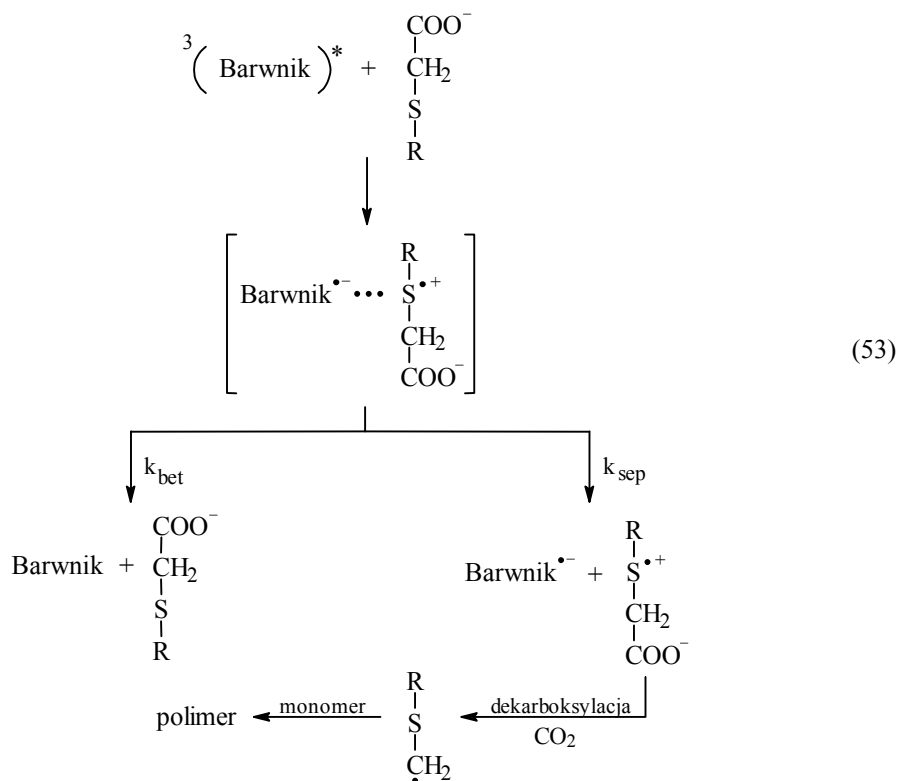


Rys. 34. Widma absorpcji przejściowej DIPF ( $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) zarejestrowane po 10  $\mu\text{s}$  od błysku lasera, w nasyconym argonem roztworze MeCN, w obecności różnych donorów elektronów i donorów atomu wodoru,  $\lambda_{\text{wzbudzenia}} = 355 \text{ nm}$ , stężenie izopropanolu wynosi  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pozostałych donorów  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (rodzaj donora zaznaczony jest w legendzie rysunku)

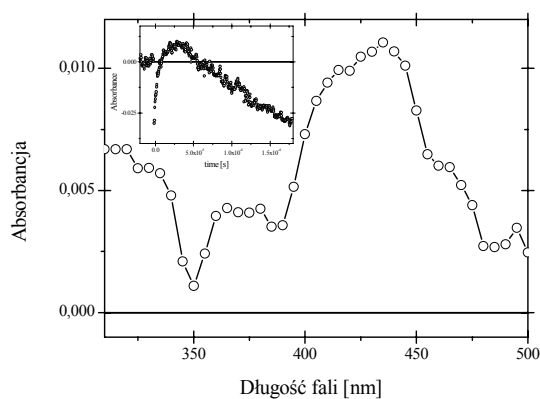
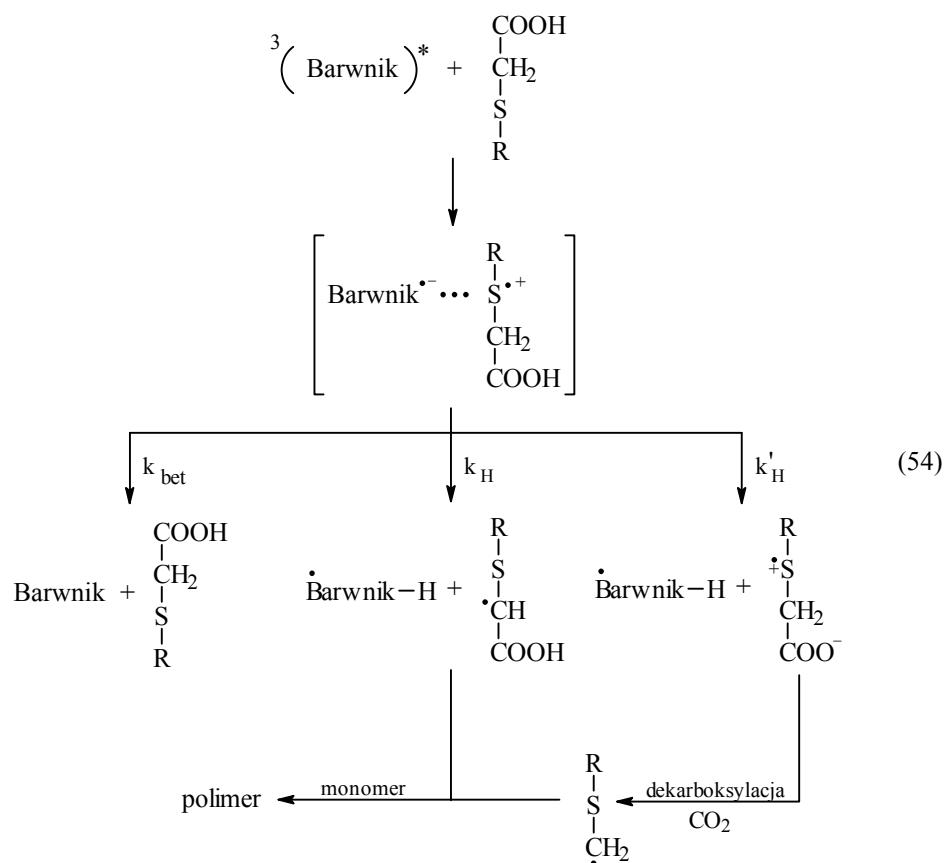
Fotoliza RBTBAS w obecności tetrametyloamino n-butylotrifenylboranu (BTPB) powoduje pojawienie się nowego pasma absorpcyjnego przy 420 nm. Ponieważ BTPB wykazuje cechy jednoelektronowego fotoreduktora, widmo przejściowe można jednoznacznie przypisać trójujemnemu rodnikowi Rózu bengalskiego ( $\text{RB}^{\bullet-3}$ ), zgodnie z poprzednimi doniesieniami literaturowymi [179].



Gdy donorem elektronu jest kwas fenyltiooctowy, nie obserwuje się pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla rodnika  $\text{RB}^{\bullet-3}$ , ale pasmo przy 375 nm, które pochodzi od dwuujemnego rodnika Rózu bengalskiego ( $\text{RB}^{\bullet-2}$ ), powstałego w wyniku przyłączenia protonu do  $\text{RB}^{\bullet-3}$ . Reakcja ta jest wynikiem oderwania protonu od atomu węgla  $\alpha$  w stosunku do atomu siarki ( $\text{Ph-S}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ). Podobne maksimum otrzymuje się, gdy RBTBAS naświetlany jest w 2-propanolu. Jest to dodatkowy dowód na to, że obserwowane indywidualum ( $\lambda_{\text{max}} = 375 \text{ nm}$ ) pochodzi od  $\text{RB}^{\bullet-2}$ . Fotoredukcja niejonowego barwnika, jakim jest DIPF, przez PTAAAS prowadzi do stabilnego anionorodnika ( $\text{DIPF}^{\bullet-}$ ), a nie obojętnego rodnika ( $\text{DIPF}^{\bullet}$ ) (rys. 34). Fotoliza DIPF w 2-propanolu prowadzi natomiast do obojętnego rodnika ( $\text{DIPF}^{\bullet}$ ) (rys. 34). W przypadku układów RBTBAS/PTAA i DIPF/PTAA w widmie nie można stwierdzić pasm absorpcyjnych charakterystycznych dla  $\text{RB}^{\bullet-3}$  i  $\text{DIPF}^{\bullet-}$ . Przyczyną tego jest ujemny ładunek anionorodników badanych barwników, umiejscowiony na atomie tlenu w pozycji 6. Produkty przejściowe barwników działają jak zasada, promując szybkie przeniesienie protonu z grupy karboksylowej albo z atomu węgla  $\alpha$  w stosunku do kationorodnika siarki kwasów stosowanych jako donor elektronów. Ponieważ przeniesienie protonu zachodzi w skali pikosekundowej, nie ma możliwości obserwowania zjawiska w skali nanosekundowej, w której prowadzone były badania. Biorąc pod uwagę mechanizm fotoredukcji barwników ksantenowych można zaproponować mechanizm fotoutleniania kwasu fenyltiooctowego i jego soli tetrabutylamonowej, co zostało przedstawione na schematach 53 i 54. Proponowany mechanizm jest zgodny z przedstawionym wcześniej mechanizmem fotoutleniania aminokwasów zawierających atom siarki [158, 159, 169] i z jednoelektronowym utlenianiem cząsteczek podobnego typu [180-183]. Analizując wyniki badań [177, 178] oraz dane literaturowe [161, 169], przewidzieć można procesy zachodzące po przeniesieniu elektronu: powrotne przeniesienie elektronu prowadzące do substratów w stanie podstawowym ( $k_{\text{bet}}$ ) oraz powstanie rodników tiometylenowych ( $\text{R-S-CH}_2^{\bullet}$ ) - w wyniku wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu z grupy karboksylowej do atomu siarki ( $\text{S}^{++}$ ) i dekarboksylacji (schemat 53). Odmienna sytuacja ma miejsce, gdy donorem elektronów jest PTAA. Obserwowane produkty sugerują, że w tym przypadku powstają dwa typy rodników (schemat 54).



Opierając się na wcześniejszych pracach [161, 164] można wnioskować, że powstałe indywidua to rodnik kwasu  $\alpha$ -tiooctowego ( $\text{R-S}\cdot\text{CH-COOH}$ ) i rodnik tiometylenowy ( $\text{R-S-CH}_2\cdot$ ). Dodatkowe badania potwierdzające mechanizm fotoutleniania wskazują, że dodanie do środowiska reakcji kationu tetraalkiloamoniowego (jako soli  $\text{ClO}_4^-$ ) nie wpływa na przebieg procesu zarówno w przypadku PTAA, jak i PTAAAS. Na podstawie otrzymanych wyników można również stwierdzić, że obecność donora elektronów w postaci soli tetraalkiloamoniowej zapobiega oderwaniu protonu od kationorodnika. Zmiana polarności rozpuszczalnika nie wpływa na mechanizm fotoutleniania (jak pokazano na rysunku 35).



Rys. 35. Widma absorpcji przejściowej DIPF ( $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) zarejestrowane 10  $\mu\text{s}$  od błysku lasera, w nasyconym argonie octanie 2-butoksyetylu, w obecności PTAAAS ( $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) jako donora elektronów. Wstawka: tworzenie i zanik anionorodnika (DIPF $^{\bullet-}$ ) powstałego w układzie DIPF-PTAAAS,  $\lambda_{\text{obserwacji}} = 430 \text{ nm}$

Badania nad fotoutlenianiem fenyltiooctanu etylu metodą laserowej fotolizy błyskowej wykazały obecność  $DIPF^{\bullet}$  lub  $RB^{\bullet-2}$ , które potwierdzają reakcję  $\alpha$ -deprotonacji.

Jak wspomniano wcześniej [161], rodniki tiometylenowe ( $R-S-CH_2^{\bullet}$ ) są bardziej reaktywne aniżeli rodniki kwasu  $\alpha$ -tiooctowego ( $R-S^{\bullet}CH-COOH$ ). Tworzenie rodników tiometylenowych jest wynikiem wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu i wymaga obecności grup elektronodonorowych w cząsteczce. W badanej grupie donorów elektronów właściwości takie posiada anion karboksylanowy. Zatem proces tworzenia rodników jest możliwy w rozpuszczalnikach polarnych (np. w mieszaninie  $MeCN-H_2O$ ), ponieważ w takich fazach grupy karboksylowe są zdysocjowane. W rozpuszczalnikach niepolarnych lub słabo polarnych aromatyczne kwasy karboksylowe zawierające atom siarki są niezdisocjowane. Oznacza to, że po przeniesieniu elektronu może nastąpić przeniesienie protonu od grupy karboksylowej lub reszty alkilowej. W pierwszym przypadku powstają indywidua  $Ph-S^{\bullet+}-CH_2-COO^-$ , które po dekarboksylacji dają rodniki  $R-S^{\bullet}CH_2$ , a w drugim - mniej reaktywne rodniki ( $R-S^{\bullet}CH-COOH$ ). Stosunek stężeń wyżej wymienionych rodzajów rodników będzie wpływał na szybkość procesu fotopolimeryzacji. Wyraźne zmniejszenie szybkości polimeryzacji w przypadku PTAA jako donora elektronu (tab. 14) dowodzi, że rodniki  $R-S^{\bullet}CH-COOH$  są głównym produktem procesu fotoredukcji. Badania wcześniejsze [184-187] (równanie 48) pokazują, że szybkość polimeryzacji może być częściowo kontrolowana przez szybkość przeniesienia elektronu. Z uwagi na to, że stężenie donora było wystarczająco duże, wygaszanie stanu trypletowego barwnika przez donory elektronów jest jedyną drogą dezaktywacji tego stanu. Można więc uznać, że szybkość stałej wygaszania ( $k_q$ ) równa jest stałej szybkości przeniesienia elektronu  $k_{el}$  [177,178]. Stałe szybkości wygaszania stanu trypletowego ( $k_q$ ) wyznaczono eksperymentalnie na podstawie pomiaru stałej szybkości reakcji pseudopierwszorzędowej ( $k_{obs}$ ) zaniku stanu trypletowego:

$$k_{obs} = \tau_T^{-1} + k_q [ED] \quad (55)$$

gdzie:

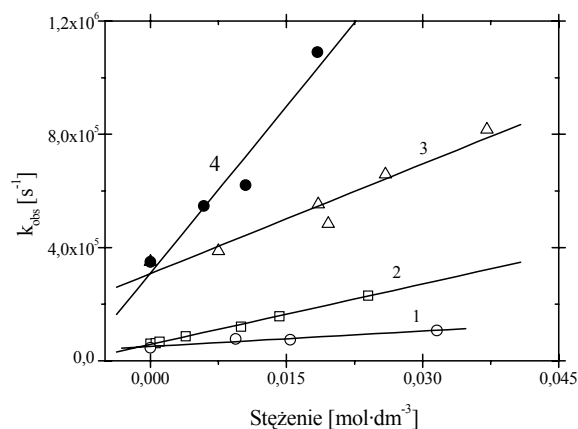
$\tau_T$  - czas życia stanu trypletowego pod nieobecność donora elektronów (ED).

Zależności otrzymane za pomocą równania 55 dla badanych par fotoredukt przedstawia rysunek 36, a stałe szybkości wygaszania ( $k_q$ ) wyznaczone na podstawie tej zależności prezentuje tabela 14.

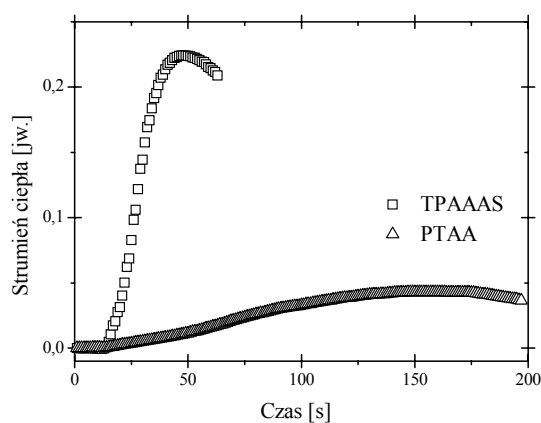
Wyniki pomiarów kinetyki polimeryzacji TMPTA fotoinicjowanej przez układ 5,7-dijodo-3-pentoksy-fluorenon ( $DIPF$ ) jako absorber promieniowania i kwas fenyltiooctowy (PTAA) lub jego sól tetrabutylamoniową (PTAAAS) jako donor elektronów przedstawione są na rysunku 37. Wskazują one, że użycie PTAAAS jako donora elektronów znacznie zwiększa szybkość polimeryzacji w porównaniu z PTAA jako donorem. Podobne wyniki uzyskano (rys. 38) stosując jako absorber promieniowania RBTBAS. Jeszcze większe różnice w szybkości polimeryzacji są widoczne przy porównaniu układów barwnik - PTAAAS i barwnik - PTAAEE (ester etylowy kwasu fenyltiooctowego) (tab. 14). Dane przedstawione w tabeli 14 wskazują na brak korelacji między szybkością przeniesienia elektronu a szybkością fotopolimeryzacji. Zamiana PTAA na jego sól (PTAAAS) powoduje 2-3-krotny wzrost stałej szybkości przeniesienia elektronu oraz wzrost szybkości polimeryzacji przynajmniej o rząd



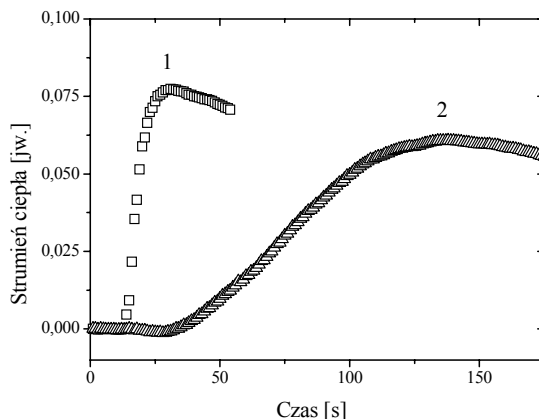
wielkości. Może to świadczyć o tym, że są inne czynniki limitujące szybkość fotopolimeryzacji. We wspomnianej wcześniej pracy [161] stwierdzono, że rodniki tiometylenowe ( $R-S\cdot CH_2$ ) są bardziej reaktywne aniżeli rodniki kwasu  $\alpha$ -tiooctowego ( $R-S\cdot CH-COOH$ ).



Rys. 36. Kinetyka wygaszania stanu trypletowego barwników:  
 RBTBAS przez PTAA ( $k_q = 1,8 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (krzywa 1),  
 RBTBAS przez PTAAAS ( $k_q = 6,57 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (krzywa 2),  
 DIPF przez PTAA ( $k_q = 1,29 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (krzywa 3),  
 DIPF przez PTAAAS ( $k_q = 3,93 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (krzywa 4)

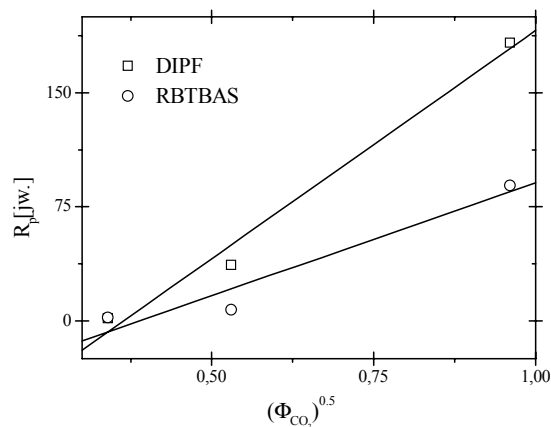


Rys. 37. Krzywe kinetyczne polimeryzacji TMPTA inicjowanej przez DIPF ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w obecności kwasu fenyltiooctowego (trójkąty) i soli tetrabutylamoniowej tego kwasu (kwadraty); stężenie donorów elektronów =  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $I_0 = 90 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$



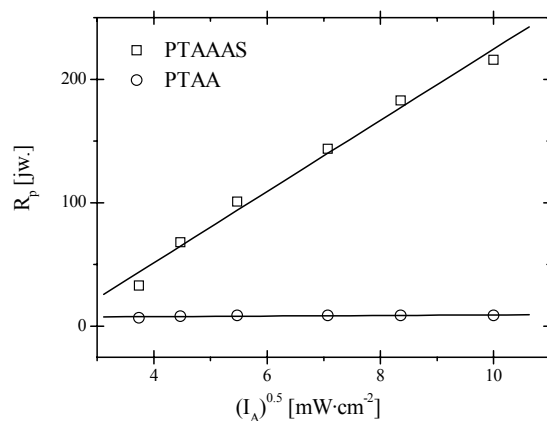
Rys. 38. Krzywe kinetyczne polimeryzacji TMPTA inicjowanej przez RBTBAS ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w obecności kwasu fenylotiooctowego (trójkąty) i soli tetrabutylamoniowej tego kwasu (kwadraty); stężenia donorów elektronów =  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $I_0 = 90 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Z tego też powodu brak korelacji między szybkością fotopolimeryzacji a szybkością przeniesienia elektronu może wynikać z różnicy reaktywności rodników powstałych po przeniesieniu elektronu z donora elektronów do akceptora. Analiza schematów 53 i 54 potwierdza, że w przypadku PTAA powstają dwa rodniki,  $\text{R-S} \cdot \text{CH}_2$  i  $\text{Ph-S} \cdot \text{CH-COOH}$ , natomiast w przypadku PTAAAS - tylko bardziej reaktywne rodniki  $\text{R-S} \cdot \text{CH}_2$ . Tak więc obecność mniej reaktywnych rodników  $\text{Ph-S} \cdot \text{CH-COOH}$  w przypadku PTAA powoduje znaczne zmniejszenie szybkości fotopolimeryzacji. Użyte barwniki ksantenowe nie zostały wybrane przypadkowo. Według Neckersa [172-176] barwniki te, rozpuszczone w octanie etylu, istnieją w formie jonowej. Stąd PTAAAS w środowisku niepolarnym winien również istnieć w formie jonowej. Analizując dane z tabeli 14 można zauważyć, że sól tetrabutylamoniowa kwasu fenoksyoctowego jest nieskutecznym koinicjatorem fotopolimeryzacji. Powodem tego może być niska wartość stałej szybkości wygaszania stanu trypletowego barwnika przez ten związek. Inną przyczyną mogą być reakcje wtórne zachodzące po przeniesieniu elektronu. Wcześniejsze badania [161] dowiodły, że stopień konwersji monomeru jest liniową funkcją pierwiastka kwadratowego wydajności kwantowej dekarboksylacji kwasu zastosowanego jako donora elektronu. Rysunek 39 przedstawia tę zależność dla trzech wybranych kwasów: fenoksyoctowego ( $\Phi_{\text{CO}_2} = 0,34$ ) [188], fenylotiooctowego ( $\Phi_{\text{CO}_2} = 0,97$ ) [161] i 4-metylotiofenylotiooctowego ( $\Phi_{\text{CO}_2} = 0,29$ ) [161].



Rys. 39. Zależność szybkości fotopolimeryzacji TMPTA od pierwiastka kwadratowego z wydajności kwantowej dekarboksylacji donorów elektronów

Analizując właściwości fotoinicjujące par fotoredoks przebadano również wpływ natężenia promieniowania lasera na szybkość polimeryzacji (rys. 40).



Rys. 40. Zależność szybkości fotopolimeryzacji TMPTA inicjowanej przez DIPF ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup>) od pierwiastka kwadratowego z intensywności absorbowanego światła; stężenia donorów elektronu wynoszą 0,1 mol·dm<sup>-3</sup>

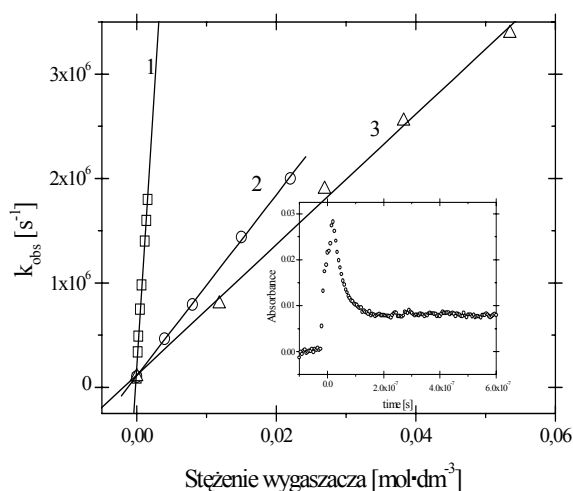
Wykresy przedstawione na rysunku 40 wskazują, że szybkość fotopolimeryzacji tylko w przypadku PTAAAS jest liniową funkcją  $\sqrt{I_0}$ . W przypadku kwasu fenylotiooctowego powstałe po przeniesieniu elektronu rodniki pozostają w klatce lepkiego, niepolarnego monomeru. Można zatem przypuszczać, że powrotne przeniesienie elektronu wpływa znacząco na wydajność tworzenia wolnych rodników. Podobnie zachowuje się dimetylosulfid w niepolarnych monomerach [189]. Odmianą sytuacją występuje w przypadku PTAAAS, gdzie po przeniesieniu elektronu wskutek szybkiej dekarboksylacji powstają neutralne rodniki. Opuszczają one łatwo klatkę

rozpuszczalnika, zmniejszając wydajność powrotnego przeniesienia elektronu, a tym samym wpływ na tworzenie się wolnych rodników i na cały proces fotopolimeryzacji.

### 7.2.3. Reakcje towarzyszące procesom fotoredukcji pary akceptor elektronu - sól tetrabutylamoniowa kwasu fenyltiooctowego

W poprzednim punkcie (7.2.2) wykazano, że polimeryzacja TMPTA inicjowana przez układ fotoredoks: barwnik (akceptor promieniowana) – PTAA lub PTAAAS (donor elektronów) jest wynikiem generowania rodników powstałych wskutek fotoutlenienia donorów elektronów. Sugerowano również, że PTAAAS istnieje w środowisku polimeryzacji w formie jonowej. Nie analizowano natomiast szczegółowo wszystkich procesów przebiegających po przeniesieniu elektronu. Niniejszy punkt dotyczy właśnie tych zagadnień. Jako akceptor elektronów wybrany został benzofenon ze względu na jego właściwości fotochemiczne i spektroskopowe. Wzięto również pod uwagę fakt, że właściwości krótko żyjących indywidualnych przejściowych powstałych z tego związku są dokładnie opisane w literaturze [190].

Stan trypletowy benzofenonu, jak wynika z doniesień literaturowych i opisanych w tym punkcie badań, wygaszany jest przez zawierające siarkę (II) aromatyczne kwasy karboksylowe. Obrazują to zaprezentowane na rysunku 41 zależności pokazujące kinetykę procesu wygaszania stanu trypletowego benzofenonu przez kwas fenyltiooctowy i jego sól tetrabutylamoniową. Proces ten spełnia zależność Sterna-Volmera, a stałe szybkości wygaszania w acetonitrylu wahają się w granicach od  $10^6$  do  $10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (tab. 15).

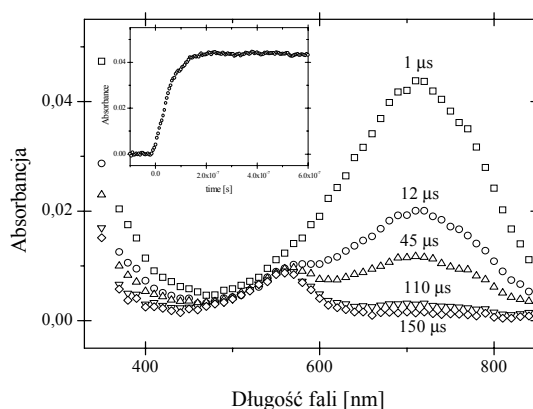


Rys. 41. Zależność Sterna-Volmera wygaszania stanu trypletowego benzofenonu ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w nasyconym argonem MeCN, w obecności różnych wygaszaczy ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ): (1) PTAAAS, (2) PTAA, (3) PTAAEE; wstawka przedstawia krzywą zaniku stanu trypletowego benzofenonu zarejestrowaną w obecności PTAAAS,  $\lambda_{\text{wzbudzenia}} = 337 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{obserwacji}} = 520 \text{ nm}$

Tabela 15. Stałe szybkości wygaszania stanu trypletowego benzofenonu przez kwas fenylotiooctowy i jego pochodne

Wygaszacz	Symbol	$k_q \cdot 10^{-7} [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
Ph-S-CH <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup> N <sup>+</sup> (Bu) <sub>4</sub>	PTAAAS	110 ± 10
Ph-S-CH <sub>2</sub> -COOH	PTAA	8,7 ± 0,3
Ph-S-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PTAAEE	6,2 ± 0,2
N <sup>+</sup> (Bu) <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	TBAS	≈ 0,4

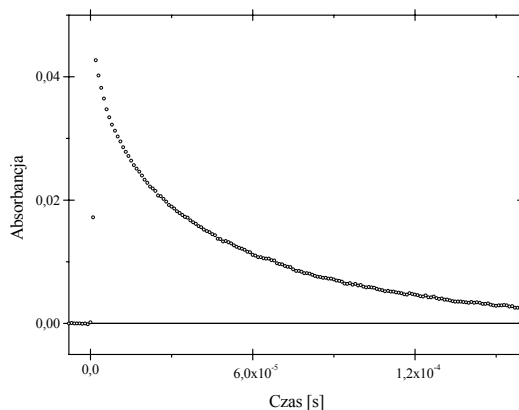
Obecność kationu tetrabutylamoniowego w roztworze powoduje również wygaszanie stanu trypletowego benzofenonu. Szybkość tego procesu jest jednak zaniedbywalna w porównaniu z szybkością wygaszania w obecności PTAAAS i PTAAEE (tab. 15). Po wzbudzeniu benzofenonu w obecności kwasu fenylotiooctowego [191] w widmie absorpcji przejściowej pojawia się pasmo charakterystyczne dla rodnika ketylowego benzofenonu (BpH<sup>\*</sup>,  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ). Jeśli proces prowadzić w obecności soli tetrabutylamoniowej kwasu fenylotiooctowego, widmo absorpcji przejściowej jest wyraźnie przesunięte ku bardziej długofalowemu obszarowi (rys. 42).



Rys. 42. Widmo absorpcji przejściowej benzofenonu ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) po błysku lasera (czas opóźnienia pomiaru zaznaczony na rysunku,  $\lambda_{\text{wzbudzenia}} = 337 \text{ nm}$ ) w nasyconym argonem roztworze MeCN w obecności TPAAAS ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ); wstawka przedstawia krzywą narastania absorbancji przy 710 nm

Przy dużym stężeniu PTAAAS ( $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) stan trypletowy benzofenonu jest wygaszany po impulsie lasera w czasie krótszym aniżeli 200 ns (wstawka na rysunku 41). Krzywa narastania absorpcji przy 710 nm (rys. 42) wskazuje, że proces powstawania indywiduum przebiega z taką samą szybkością (w granicach błędu eksperymentalnego) jak zanik stanu trypletowego benzofenonu. Obserwacja ta sugeruje, że produkt przejściowy - posiadający maksimum absorpcji przy 710 nm - jest produktem pierwotnym wygaszania stanu trypletowego benzofenonu. Warto podkreślić następujące fakty: (1) nie obserwuje się pasma przy 710 nm dla układu Bp ( $0,002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) - PTAA ( $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) - N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Cl ( $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) oraz roztworu

Bp ( $0,002 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) – PTAA ( $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) (choć w obu przypadkach stwierdzono obecność BPH $^{\bullet}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ), (2) pasm przy 710 nm nie można przypisać solwatowanemu elektronowi, ponieważ w tym przypadku elektrony są zmiatane przez acetonitryl [192-194], (3) anionorodnik benzofenonu (BP $^{\bullet-}$ ) w acetonitrylu posiada szerokie pasmo z maksimum przy 670 nm [195], (4) pojawianie się pasma przy 710 nm ma miejsce wtedy, gdy anion PTAA i kation  $\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  istnieją jako para jonowa tworząca sól (PTAAAS). Wszystkie przedstawione wyżej właściwości dowodzą, że pasmo z maksimum przy 710 nm pochodzi od anionorodnika benzofenonu (BP $^{\bullet-}$ ) istniejącego jako para jonowa [BP $^{\bullet-}\cdots\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ] [196, 197]. Jak wynika z rysunku 42, narastanie długożyjącego rodnika BPH $^{\bullet}$  ma miejsce kosztem produktu przejściowego [BP $^{\bullet-}\cdots\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ]. Zatem BPH $^{\bullet}$  tworzy się bezpośrednio z BP $^{\bullet-}$  w obrębie pary jonowej [BP $^{\bullet-}\cdots\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ]. Dokładna analiza widm przedstawionych na rysunku 42 wskazuje, że brak w nich udziału rodnika ketylowego w czasie krótszym niż 1 ns. Zakładając, że zanik [BP $^{\bullet-}\cdots\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ] (rys. 43) prowadzi wyłącznie do rodnika BPH $^{\bullet}$  i przyjmując wartość molowego współczynnika absorpcji rodnika ketylowego benzofenonu w acetonitrylu równą  $3400 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $\epsilon_{550}$ ) [191, 198-199], obliczyć można molowy współczynnik absorpcji pary jonowej przy 710 nm. Wynosi on  $18000 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$ .



Rys. 43. Krzywa zaniku produktu przejściowego dla układu [BP $^{\bullet-}\cdots\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ] w nasyconym argonem roztworze MeCN podczas fotolizy układu BP ( $2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) - TPAAAS ( $1\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ),  $\lambda_{\text{obserwacji}} = 710 \text{ nm}$

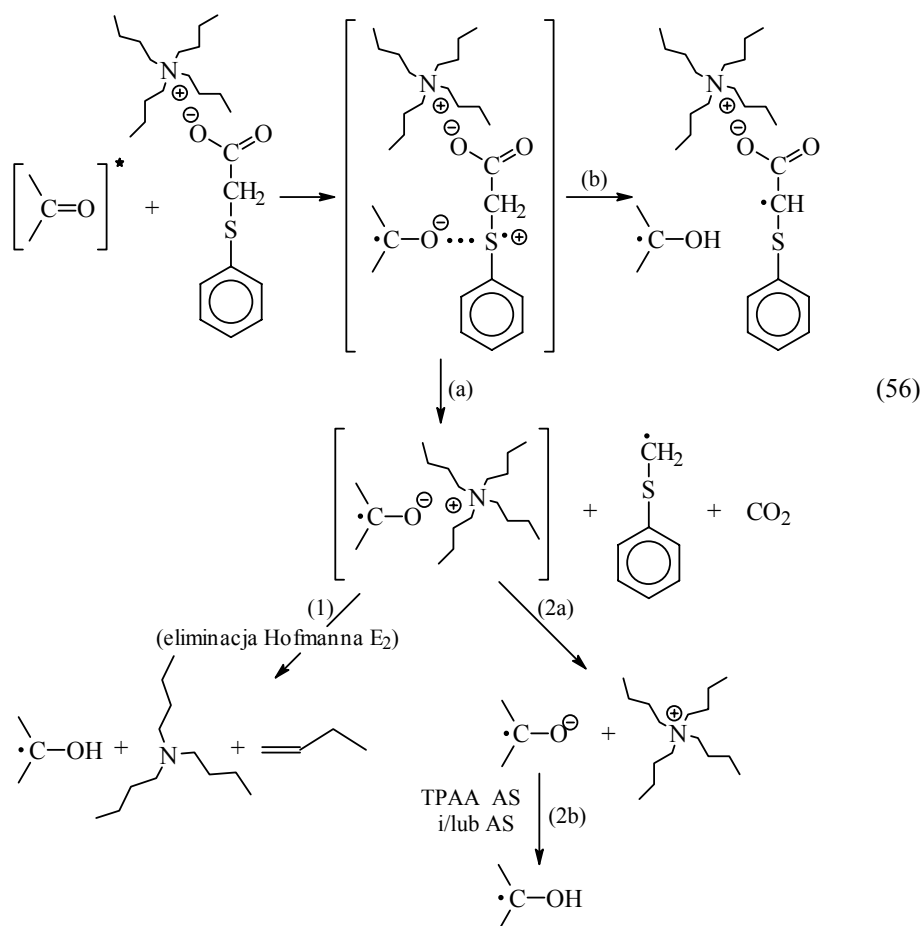
Co więcej, dla warunków eksperymentalnych opisanych w [191, 198-199] obliczyć można wydajność kwantową tworzenia [BP $^{\bullet-}\cdots\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ], która wynosi  $0,35 \pm 0,05$ . W tych samych warunkach wydajność kwantowa tworzenia rodnika ketylowego z kwasu fenyloctowego wynosi  $0,81 \pm 0,08$ . Stacjonarne naświetlanie układu BP-PTAAAS w acetonitrylu daje jako produkt  $\text{CO}_2$  ( $\Phi_{\text{CO}_2} = 0,45$ ) i dwa nieoczekiwane związki buten-1 ( $\Phi_{\text{Bu}} \approx 0,26$ ) (rys. 44) i tributyloaminę ( $\Phi_{\text{Ba}} \approx 0,20$ ) (rys. 45). Określona w tych warunkach wydajność kwantowa ubytku benzofenonu wynosi  $0,42$  ( $\Phi_{\text{BP}}$ ) [191, 200].

Rys. 44. Chromatogram (GC) gazowego produktu reakcji sensybilizowanego fotoutleniania TPAAAS ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w nasyconym argonem roztworze MeCN i obecności benzofenonu ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) po naświetleniu przy  $\lambda = 366 \text{ nm}$  (oznaczanie  $\text{CO}_2$ )

Rys. 45. Chromatogram (GC) roztworu po reakcji sensybilizowanego fotoutleniania TPAAAS ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w nasyconym argonem roztworze MeCN i obecności benzofenonu ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) po naświetleniu przy  $\lambda = 366 \text{ nm}$  (oznaczanie butenu)

Wartości  $\Phi_{\text{CO}_2}$  i  $\Phi_{\text{BP}}$  dowodzą, że tworzenie  $\text{BPH}^*$  w procesie przeniesienia protonu w obrębie rodnikojonów zawierających benzofenon można zaniedbać, ponieważ nie prowadzi on do tworzenia  $\text{CO}_2$ . Porównując wydajność kwantową tworzenia  $[\text{BP}^* \cdots \text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4]$  oraz kwantową wydajność dekarboksylacji i ubytku benzofenonu dochodzi się do wniosku, że rodnik ketylowy może powstawać tylko z  $[\text{BP}^* \cdots \text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4]$ . Biorąc pod uwagę wszystkie opisane w literaturze właściwości fotochemiczne aromatycznych kwasów karboksylowych zawierających atom siarki [158-161, 184] i przedstawione w tym punkcie dane doświadczalne, można zaproponować mechanizm obejmujący wszystkie aspekty reakcji fotoutleniania PTAAAS. Mechanizm ten

przedstawia schemat 56. Obejmuje on w szczególności reakcje przeniesienia elektronu od atomu siarki PTAAAS do benzofenonu, w wyniku czego powstaje anionorodnik benzofenonu ( $\text{BP}^{\bullet-}$ ) i kationorodnik PTAAAS (w ostatnim indywiduum centrum rodnikowe umiejscowione jest na atomie siarki ( $\text{Ph-S}^{\bullet+}\text{-CH}_2\text{-COO}^-\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ )).



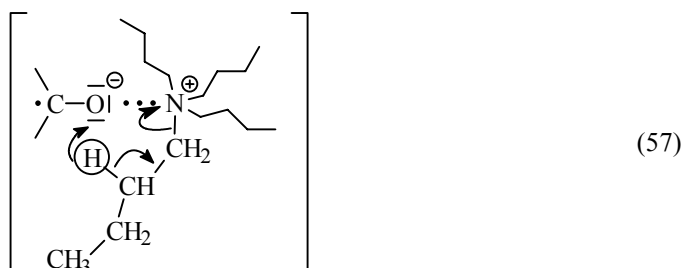
Z danych doświadczalnych wynika również, że po przeniesieniu elektronu następuje dekarboksylacja kationorodnika PTAA [201-202] w czasach nanosekundowych. W wyniku dekarboksylacji powstaje rodnik tiometylenowy ( $\text{R-S-CH}_2^{\bullet}$ ), który opuszcza „klatkę” rozpuszczalnika, a pozostający w niej anionorodnik benzofenonu tworzy parę jonową z kationem tetrabutylamoniowym [ $\text{BP}^{\bullet-}\cdots\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ]. Para ta jest stabilizowana przez oddziaływanie elektrostatyczne anionorodnika benzofenonu i kationu tetrabutylamoniowego.

Oddziaływanie to jest prawdopodobnie odpowiedzialne za specyficzne właściwości anionorodnika benzofenonu w parze jonowej. Ponieważ  $\text{BP}^{\bullet-}$  może być traktowany jako zasada, bliskość anionorodnika i  $\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  ułatwia oderwanie protonu od węgla  $\beta$  w stosunku do atomu azotu, prowadzące do butenu-1 i tributylaminy



(schemat 57). Reakcja przedstawiona na schemacie 57 jest analogiczna do eliminacji Hofmanna obserwowanej dla czwartorzędowych jonów amoniowych [203].

Inaczej zachowuje się badany wcześniej przez Neckersa [204-205] tryfenylobutyloboran benzofenonometylo-tri-n-butyloamoniowy. Po przeniesieniu elektronu od anionu boranu do stanu trypletowego benzofenonu powstaje anionorodnik (metylobenzofenono)-tri-n-butyloamoniowy (nie obserwowany w skali nanosekundowej), który ulega dalej przegrupowaniu, dającemu rodnik 4-benzoilobenzylowy. Uzupełniające badania, przeprowadzone metodą nanosekundowej fotolizy błyskowej, w których użyta została sól tetrabutylamoniowa n-butylotryfenyloboranu (donora elektronu), jednoznacznie wskazują na tworzenie długo żyjącego anionorodnika benzofenonu [206].



Wyniki tych badań dowodzą, że występujące zjawisko ma charakter bardziej ogólny. Przeniesienie elektronu od atomu siarki PTAAAS do grupy karbonylowej benzofenonu zapoczątkowuje reakcję eliminacji Hofmanna. Mechanizm ten, jak pokazują badania z użyciem tetrametyloamino n-butylotryfenyloboranu, można zastosować do innych donorów elektronów, tworzących w roztworze pary jonowe [191].

## 8. Część eksperymentalna

### 8.1. Stosowane materiały

Fotoinicjatory zostały zsyntezowane przez Henryka Janotę z Katedry Chemii Organicznej ATR. Kwasy karboksylowe, aminokwasy oraz peptydy zawierające atom siarki (II) zostały zakupione w firmach Aldrich i Sigma. Sole tych kwasów zsyntezował Marek Pietrzak z Zakładu Chemii Fizycznej ATR. Monomery pochodziły z firm POCh (Gliwice) oraz Aldrich i zostały przygotowane do procesu polimeryzacji według ogólnie stosowanych metod.

### 8.2. Charakterystyka fotoinicjatorów i produktów ich rozpadu

Widma IR zarejestrowano wykorzystując spektrofotometrię: Specord 80 firmy Carl Zeiss Jena oraz Perkin-Elmer model 1650. Elektronowe widma absorpcyjne oznaczono za pomocą aparatów: UV-VIS Carl Zeiss Jena, UV-VIS Carry 3 firmy Varian oraz 8455A firmy Hewlett-Packard. Widma NMR zarejestrowano za pomocą aparatów: BS-487 C Tesla (60 MHz), Varian Merkury (300 MHz) i Bruker (600 MHz). Widma masowe otrzymano przy wykorzystaniu spektrometru Model AMD 402.

### 8.3. Źródła promieniowania

Polimeryzację fotoinicjowano przy zastosowaniu lampy średniociśnieniowej rtęciowej (CSX-150) oraz wysokociśnieniowej ksenonowej (HBO 150 Philips). Do naświetlania stosowano również lasery argonowe firm: Coherent (90-4) oraz Omnicrom (Model 543-500). Natężenie promieniowania padającego na próbę mierzono za pomocą mierników: IL 1400 A International Light Incorporation oraz Coherent Typ 543-500 mA.

### 8.4. Badania kinetyki fotopolimeryzacji

Kinetykę fotopolimeryzacji badano metodą grawimetryczną i pomiaru ilości ciepła wydzielanego podczas procesu. W ostatnim przypadku pomiar prowadzony był w specjalnie skonstruowanym mikrokalorymetrze. Jako czujnik temperatury zastosowano półprzewodzącą diodę zanurzoną w cienkiej (2 mm) warstwie monomeru. Wzmocniony sygnał z czujnika był transformowany za pomocą przetwornika analogowo-cyfrowego i przesyłany do komputera. Szybkość polimeryzacji określono na podstawie danych początkowego izotermicznego okresu polimeryzacji, gdyż wraz z postępem procesu zmieniała się temperatura.

### 8.5. Wyznaczanie ciężarów cząsteczkowych polimerów

Ciężar cząsteczkowy polimerów wyznaczano za pomocą wiskozymetru Ubbelohda oraz na podstawie danych wysokociśnieniowej chromatografii żelowej (stosowano chromatograf żelowy HPLC firmy Waters z kolumną Ultrasyrigel i refraktometrem różnicowym jako detektorem). Jako wzorzec stosowano próby polistyrenu o znanym ciężarze cząsteczkowym, zakupione w firmie Aldrich.

### 8.6. Określanie potencjału redoks

Potencjał redoks mierzono metodą cyklicznej woltamperometrii (wykorzystując aparat EA9C-4z (Kraków) model MTM), stosując jako elektrodę pomiarową drut platynowy o średnicy 1 mm, a jako elektrodę porównawczą - Ag/AgCl. Elektrolitem podstawowym był nadchloran tetrabutylamoniowy ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

### 8.7. Ilościowe oznaczenie $\text{CO}_2$

Ilość dwutlenku węgla powstałego podczas fotoutleniania kwasów karboksylowych, aminokwasów oraz peptydów zawierających atom siarki(II) określono za pomocą chromatografu kapilarnego firmy Hewlett-Packard (5890 II), wyposażonego w detektor termiczny.

### 8.8. Badania metodą laserowej fotolizy błyskowej

Czasowo rozdzielcze charakterystyki w skali nanosekundowej uzyskano stosując metodę nanosekundowej fotolizy błyskowej. Pomiary wykonane były przy użyciu dwóch różnych aparatów. Były to urządzenia pracujące w:

1. Laboratorium Radiacyjnym Uniwersytetu Notre Dame (USA). Szczegółowy opis aparatury można znaleźć w pracy [207].
2. Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR w Bydgoszczy. Badania wykonano aparatem LKS 60 firmy Applied Photophysics. Do wzbudzenia stosowano 3-cią harmoniczną impulsowego (Q-switched) lasera Nd:YAG firmy Lambda Physics (355 nm), energia impulsu wynosiła 65 mJ, a połówkowy czas naświetlania 4-5 ns.

### 8.9. Pomiar widm fluorescencji i fosforescencji

Widma fluorescencji i fosforescencji zarejestrowano wykorzystując spektrofotometrię: MSF-102 firmy Cobrabid, F-4500 firmy Hitachi i MPF-3 firmy Perkin-Elmer.

Szczegółowy opis aparatury można znaleźć w cytowanych w niniejszej pracy artykułach.

## 9. Podsumowanie

Praca przedstawia badania nad zastosowaniem wybranych organicznych związków siarki jako fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej monomerów winylowych. Związki te podzielono na dwie grupy. Grupę pierwszą stanowią fotoinicjatory, które w wyniku naświetlania ulegają homolitycznej fotodysocjacji z utworzeniem rodników. Grupa druga obejmuje związki, które są donorami elektronów w dwucząsteczkowych reakcjach przeniesienia elektronu. Związki te w układzie z absorberem promieniowania (4-karboksybenzofenon i barwniki ksantenowe-akceptor elektronów) wytwarzają rodniki lub rodnikojony.

Fotoinicjatory grupy pierwszej to związki posiadające wiązania: (1) siarka-siarka (tiosulfoniany), (2) siarka-azot (fenyloazo-4-fenylo-fenylosulfon, fenyloazo-4-fenylo-fenylosulfon, fenyloazo-4-fenylo-fenylosulfid oraz N-[(4-benzoilo)benzeno-sulfonylo]benzenosulfonoamid) i (3) siarka-węgiel (S-(4-benzoilo)fenylotiobenzoesan). W grupie tiosulfonianów dobrym fotoinicjatorem polimeryzacji okazał się rozpuszczalny w wodzie 4-fenylo-fenylosulfon sodu. Inicjuje on między innymi polimeryzację akryloamidu w wodzie i polimeryzację emulsyjną styrenu w obecności Tritonu-X100 jako emulgatora. Z kolei ester 4-fenylobenzenotiosulfono-S-fenylo inicjuje polimeryzację styrenu w rozpuszczalnikach organicznych. Jednak zarówno masy otrzymanego polistyrenu, jak i niska szybkość polimeryzacji wykluczają jego praktyczne zastosowanie. Podobnie zachowują się związki zawierające wiązanie azowe. Inny z badanych związków N-[(4-benzoilo)benzenosulfonylo]benzenosulfonoamid posiada dwa wiązania siarka-azot. Badania produktów procesu fotodysocjacji wykazały, że wiązanie siarka-azot sąsiadujące z grupą fenylową ulega dysocjacji w 80%, natomiast tylko w 20% wiązanie sąsiadujące z ugrupowaniem benzofenonowym. Związek był badany jako potencjalny fotoinicjator polimeryzacji emulsyjnej styrenu oraz polimeryzacji blokowej metakrylanu metylu. Ostatnim związkiem z grupy badanych fotoinicjatorów był S-(4-benzoilo)fenylotiobenzoesan. W wyniku jego naświetlania fotodysocjacji

ulega wiązanie siarka-węgiel grupy karbonylowej, a powstałe rodniki inicjują polimeryzację np. metakrylanu metylu.

Jako donory elektronów przebadano kwasy: fenyloctowy, S-benzylotio-glikolowy, 4-(metylotio)fenyloctowy, 4-(metylotio)octowy, 4-(metylotio)benzoesowy, 2,2'-tiodioctowy, 3,3'-tiodipropionowy, dalej tioaminokwasy: etioninę, metioninę, ester metylowy metioniny oraz peptydy: Gly-Met i Met-Gly, a także dodatkowo dimetylosulfid. Polimeryzacja akryloamidu w wodzie ( $\text{pH} \approx 7$ ) w obecności wyżej wymienionych donorów elektronów (koinicjatorów) wskazuje, że szybkość polimeryzacji zależy od stopnia ich dekarboksylacji. Najlepsze właściwości inicjujące polimeryzację wykazuje kwas fenyloctowy. Po przeniesieniu elektronu związek w 92% ulega dekarboksylacji, w wyniku której powstają rodniki  $\alpha$ -tioalkilowe zapoczątkowujące polimeryzację. Kwasy karboksylowe zawierające atom siarki przeprowadza się w sole tetrabutylamoniowe i używa jako koinicjatorów polimeryzacji wielofunkcyjnych akrylanów, stosując jako absorber promieniowania barwniki ksantenowe. Badania układu benzofenon - sole tetrabutylamoniowe kwasów karboksylowych zawierających atom siarki wskazują, że wynikiem przeniesienia elektronu od atomu siarki do grupy karbonylowej benzofenonu, oprócz przewidywanej dekarboksylacji powstałego anionorodnika, jest reakcja eliminacji Hofmanna, której wynikiem są typowe produkty, a polimeryzację inicjują rodniki  $\alpha$ -tioalkilowe.

## Literatura

1. Dietliker K., Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints. Vol. III. Photoinitiators For Free Radical and Cationic Polymerization, SITA Technology LED, London, 1991.
2. Fouassier J.P., Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring. Fundamentals and Application, Hunser Published, München, Vienna, New York, 1995.
3. Rabek J.F., Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers. Theory and Applications, J. Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.
4. Allen N.S., Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology, Elsevier Applied Science, London, New York, 1989.
5. Chemia Polimerów, t. I, pod redakcją Z. Florjańczyka i S. Penczka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1995.
6. Penczek S., Kubisa P., [w:] Encyklopedia of Polymer Science and Technology, red. Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G., Kroschwitz J., J. Wiley, New York, 1986.
7. Organic Sulfur Chemistry. Theoretical and Experimental Advances, edited by Bernardi F., Csizmadia I.G., Mangini A., Elsevier, Amsterdam, Oxford, Nowy Jork, Tokio, 1985.
8. Kauffmann H.F., Makromol. Chem., 180, 2649, 1979.
9. Kauffmann H.F., Makromol. Chem., 180, 2665, 1979.
10. Kauffmann H.F., Makromol. Chem., 180, 2681, 1979.
11. Pappas S.P., Prog. Org. Coatings, 2, 333, 1973.
12. Heine H.G., Rudolph H., Rosenkrantz H.J., J. Appl. Polym. Sci., 26, 157, 1975.
13. Oster G., Oster G.K., Moroson H., J. Polym. Sci., 34, 671, 1959.
14. Herold R., Fouassier J.P., Polym. Comm., 21, 1363, 1980.
15. Lewis F.D., Lauterbach R.T., Heine H.G., Hartman W., Rudolph H., J. Am. Chem. Soc., 97, 1519, 1975.
16. Heine H.G., Tetrahedron Lett., 4755, 1972.
17. Pappas S.P., Chattopadhyay A., J. Am. Chem. Soc., 95, 6484, 1975.
18. Carblom L.H., Pappas S.P., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 1381, 1977.
19. Lipscomb N.T., Tarshiani Y., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 26, 529, 1988.
20. Osborn C.L., Sandner M.R., ACS Coat. Plast. Reprints, 34, 66, 1974.
21. Angiolini L., Carlini C., Chim. Ind. (Milan), 72, 124, 1990.
22. Sandner M.R., Osborn C.L., Tetrahedron Lett., 415, 1974.
23. Groenenboom C.J., Hageman H.J., Overeem T., Weber A.J., Oveerm P., Makromol. Chem., 183, 281, 1983.
24. Eichler J., Herz C.P., Naito I., Schnabel W., J. Photochem., 12, 225, 1980.
25. Block H., Ledwith A., Taylor A.R., Polymer, 12, 271, 1971.
26. Fujisawa T., Monroe B.M., Hammond G.S., J. Am. Chem. Soc., 92, 542, 1970.
27. Leermakers P.A., Warren P.C., Vesley G.F., J. Am. Chem. Soc., 86, 1768, 1964.
28. Berner G., Rist G., Rutsch W., Kirchmayer R., Radcure Basel, Technical Paper FC85-446, Dearborn, 1985.

29. Bassi L., Cadona L., Broggi F., Radcure, Technical Paper, 4-27, SM Ed., Dearborn, 1986.
30. Berner G., Kirchmayr R., Rist G.J., Oil. Chem. Assoc., 61, 605, 1978.
31. Baysal B., Tobolsky A.V., J. Polym. Sci., 8, 529, 1952.
32. Bevington J.C., Tool J., J. Am. Chem. Soc., 28, 413, 1958.
33. Sakota N., Kisihive K., Shimada S., Minoura M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., A1, 12, 1787, 1974.
34. Abu-Abdoun I.I., Thijs L., Neckers D.C., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 21, 3129, 1983.
35. Abu-Abdoun I.I., Thijs L., Neckers D.C., Macromolecules, 17, 282, 1984.
36. Chatterjee S., Gottschalk P., Davis P.D., Schuster G.B., J. Am. Chem. Soc., 31, 2326, 1988.
37. Chatterjee S., Davis P.D., Gottschalk P., Kurz M.E., Sauerwin B., Yang X., Schuster G.B., J. Am. Chem. Soc., 112, 6329, 1990.
38. Kabate J., Pietrzak M., Pączkowski J., Macromolecules, 31, 4651, 1998.
39. Guttenplan J.B., Cohen S.G., J. Am. Chem. Soc., 94, 4040, 1972.
40. Ledwith A., Purbrick M.D., Polymer, 14, 521, 1973.
41. Cohen S.G., Parola A.H., Parsons G.H., Chem. Rev., 73, 141, 1973.
42. Ledwith A., Bosley J.A., Pubrick M.D., J. Oil. Col. Chem. Assoc., 61, 95, 1973.
43. Yoon W.G., Martino P.S., Girens R.S., Alwater M.B.W., Photoinduced Electron Transfer Chemistry of Amines and Related Electron Donors in Advanced in Electron Transfer Chemistry, JAI, Press, Vol. 117, 1994.
44. Ghosh P., Ghosh R., Eur. Polym. J., 17, 817, 1981.
45. Li T., Polym. Bull., 24, 397, 1990.
46. Hutchinson M., Lambert M.C., Ledwith A., Polymer, 14, 250, 1973.
47. Fouassier J.P., Lougnot D.J., J. Appl. Polym. Sci., 26, 1021, 1988.
48. Lougnot D.J., Scaiano J.C., J. Photochem., 26, 119, 1984.
49. Lougnot D.J., Fouassier J.P., J. Appl. Polym. Sci., 26, 1021, 1988.
50. Allen N.S., Catalina F., Mateo J.L., Sastre R., Green P.N., Green W.A., J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 44, 171, 1988.
51. Allen N.S., Chen W., Catalina F., Green P.N., Green W.A., J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 44, 349, 1988.
52. Fouassier J.P., Lougnot D.J., Zuchowicz J., Green P.N., Green W.A., J. Photochem., 36, 347, 1987.
53. Hasson S., Sarker A.M., Rodgers M.A., Neckers D.C., J. Am. Chem. Soc., 117, 11369, 1995.
54. Sarker A.M., Lungu A., Mejiritski A., Kaneko Y., Neckers D.C., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 2315, 1998.
55. Allen N.S., Catalina F., Mateo J.L., Sastre R., Chen W., Green P.N., Green W.A., [in:] Radiation Curing of Polymeric Materials, edited by Hoyle C.E., Kinstle J.F., Washington D.C., 1980.
56. Carlini C., Brit. Polym. J., 18, 236, 1986.
57. Cardelli F., Rugeri G., Aglietto M., Angiolini D., Carlini C., Bianchi G., Siccardi G., Bigogno G., Cioni L., J. Coat. Technol., 61, 77, 1989.

58. Carlini C., Toniolo L., Rolla P. A., Barigelletti F., Bartolus P., Flamigni L., *New Polym. Mat.*, 1, 63, 1987.
59. Rehmer G., Boether A., Portugall A., *German Pat. Appl.*, 38 20 64.
60. Nie J., Andrzejewska E., Rabek J.F., Linden L.A., Fouassier J.P., Pączkowski J., Ścigalski F., Wrzyszczyński A., *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1692, 1999.
61. Cook D.C., *Polymer*, 33, 600, 1992.
62. Kucybała Z., Pietrzak M., Pączkowski J., Linden L.A., Rabek J.F., *Polymer*, 37, 4585, 1996.
63. Nie J., Linden L.A., Rabek J.F., Fouassier J.P., Morlet-Survay F., Ścigalski F., Wrzyszczyński A., Andrzejewska E., *Acta Polym.*, 49, 145, 1998.
64. Wrzyszczyński A., Adamczak E., Linden L.A., Morgen S., Rabek J.F., *Proceedings Rad-Tech. Europ. 95*, Maastrich, Netherlands 1985.
65. Adamczak E., Linden L.A., Rabek J.F., Wrzyszczyński A., *Proceedings Rad. Tech. Asia 95*, Guilin China.
66. Yip R.W., Loutfy R.O., Chow Y.L., Magadziński L.K., *Can. J. Chem.*, 50, 3426, 1972.
67. Guttenplan J.B., Cohen S.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4040, 1972.
68. Ran H., *Chem. Rev.*, 83, 535, 1983.
69. Allen N.S., Catalina F., Green P.N., Green W.A., *Eur. Polym. J.*, 22, 49, 1986.
70. Allen N.S., Catalina F., Green P.N., Green W.A., *Eur. Polym. J.*, 22, 347, 1986.
71. Allen N.S., Catalina F., Green P.N., Green W.A., *Eur. Polym. J.*, 22, 691, 1986.
72. Allen N.S., Catalina F., Green P.N., Green W.A., *Eur. Polym. J.*, 22, 793, 1986.
73. Allen N.S., Catalina F., Green P.N., Green W.A., *Eur. Polym. J.*, 22, 871, 1986.
74. Allen N.S., Catalina F., Green P.N., Green W.A., *J. Photochem.*, 36, 99, 1987.
75. Catalina F., Peinado C., Mateo J.L., Bosch P., Allen N.S., *Eur. Polym. J.*, 28, 1533, 1992.
76. Lougnot D.J., Turck C., Fouassier J.P., *Macromolecules*, 22, 108, 1989.
77. Catalina F., Torrales T., Peinado C., Allen N.S., Green W.A., Timms A., *Eur. Polym. J.*, 29, 125, 1993.
78. Oester G., *Nature*, 173, 300, 1954.
79. Eisenberg M., Silverman H.P., *Electrochim. A5*, 1, 1961.
80. Vogelmann E., Rauscher W., Kramer H.E., *Photochem. Photobiol. A.*, 29, 771, 1979.
81. Kelmann A., *Photochem. Photobiol.*, 14, 85, 1971.
82. Kelmann A., *Photochem. Photobiol.*, 23, 103, 1976.
83. Rust J.B., Miller L.J., Margerum J.D., *Eng. Sci.*, 9, 40, 1969.
84. Delzenne G.A., Peeters H.K., Laridon U.L., *J. Photogr. Sci.*, 22, 23, 1974.
85. Jachowicz J., Kryszewski M., Klosowska-Wolkowicz M., Penczek P., *Angew. Makromol. Chem.*, 97, 201, 1981.
86. Delzenne G.A., Dewinter W., Toppet S., Smets G., *J. Polym. Sci., Part A*, 2, 1069, 1964.
87. Maiti S., Saha M.K., Palit S.R., *Die Makromol. Chem.*, 127, 224, 1969.
88. Takamura F., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35, 1073, 1962.
89. Mattaj J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 26, 825, 1987.

90. Margerum J.D., Miller L.J., Rust J.B., *Photogr. Sci. Eng.*, 12, 177, 1968.
91. Rust J.B., Miller L.J., Margerum J.D., *Polym. Eng. Sci.*, 9, 40, 1969.
92. Miller L.J., Margerum J.D., Rust J.B., Brant R.G., Lackner A.M., *Macromolecules*, 7, 179, 1974.
93. Hutchinson J., Ledwith A., *Adv. Polym. Sci.*, 14, 49, 1974.
94. Petropulos C.C., *J. Polym. Sci., A* 2, 69, 1964.
95. Schönberg A., Fateen A.K., Omran S.H.A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1224, 1956.
96. Tsunooka M., Kusube M., Tanaka M., Murata N., *Kogyo, Kagaku Zasshi*, 72, 287, 1962.
97. Tsuda K., Kosegaki K., *Die Makromol. Chem.*, 161, 267, 1972.
98. Fouassier J.P., Loughnot D.J., *Polym. Rep.*, 31, 418, 1990.
99. Tsuda K., Otsu T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 2206, 1966.
100. Fouassier J.P., Loughnot D.J., Scaiano J.C., *Chem. Phys. Lett.*, 160, 335, 1989.
101. Eckberg R.P., La Rochelle R.W., US Patent 4 421 904, 1983.
102. Morgan C.R., Magnotta F., Ketley D., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 15, 627, 1977.
103. Zepp R., Wagner P.J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 3, 167, 1972.
104. Hoyle C.E., Hensel R.D., Grubb M.B., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 22, 1865, 1984.
105. Chatagialiloglu Ch., Gilbert B.C., Gill B., *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1141, 1980.
106. Kobayashi M., Tanaka K., Minato H., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45, 2906, 1972.
107. Thoi H.H., Ho O., Ino M., Matsuda M., *J. Phys. Chem.*, 82, 314, 1972.
108. Takahara Y., Ino M., Matsuda M., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 49, 2268, 1976.
109. Da Silva Coreia C.M.M., Waters W.A., *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1575, 1972.
110. Fouassier J.P., Loughnot D.J., Scaiano J.C., *Chem. Phys. Lett.*, 160, 335, 1989.
111. Percec V., Barboiu B., *Macromolecules*, 25, 7970, 1995.
112. Matsuyama M., Kamigaito M., Sawamoto M., *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, 34, 3585, 1996.
113. Percec V., Barboiu B., Kim H.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 305, 1998.
114. Margerum J.D., Lackner A.M., Little M.J., Petrusis C.T., *J. Phys. Chem.*, 75, 3066, 1971.
115. Ito O., Matsuda M., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1815, 1979.
116. Otsu T., Nayatani K., Muto I., Imai M., *Makromol. Chem.*, 27, 142, 1958.
117. Xia P., Cheng H., Yan D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 579, 1992.
118. Wrzyszczyński A., Janota H., *Polimery*, 36, 9, 1991.
119. Das T.N., Huie R.E., Neta P., Padmaja S., *J. Phys. Chem.*, 103, 5221, 1999.
120. Wrzyszczyński A., Kucybała Z., *Przem. Chem.*, 74, 271, 1995.
121. Wrzyszczyński A., *Polimery*, 36, 9, 1991.
122. *UV Atlas of Organic Compounds*, t. II, Butterworth, London 1966.
123. Andersen V.S., Norrish R. G.W., *Proc. Roy. Soc. A*, 251, 1, 1959.
124. Norrish R.G.W., Simons J.P., *Proc. Roy. Soc. A*, 251, 4, 1959.
125. Encinas M.V., Majmud C., Garrido J., Lissi E.A., *Macromolecules*, 22, 563, 1989.



126. Encinas M.V., Majmud C., Lissi E.A., Scaiano J.C., *Macromolecules*, 24, 2111, 1991.
127. Wrzyszczyński A., dane niepublikowane.
128. Murov S.L., Carmichael G.L., *Handbook of Chemistry*, Marcel Decker Inc., NY, 1993.
129. Feitelson J., Hayon E., *Photochem. Photobiol.*, 17, 265, 1973.
130. Wallace W.L., Richar P., Van Duyme R.P., Lewis F.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5319, 1976.
131. Rehm D., Weller A., *Isr. J. Chem.*, 8, 259, 1970.
132. Kobayashi M., Fuji S., Minato H., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45, 2039, 1972.
133. Brokken-Zijp J., *Tetrahedron Lett.*, 31, 2673, 1974.
134. Nuyken O., Knepper T., Voight B., *Makromol. Chem.*, 190, 1015, 1989.
135. Wrzyszczyński A., Janota H., Rabek J.F., *Polym. Bull.*, 28, 275, 1992.
136. Rudolph H., Rosenkrantz H.J., Heine H.G., *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 26, 157, 1975.
137. Gupta S.N., Gupta I., Neckers D.C., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, A 1, 103, 1981.
138. Gupta S.N., Thijs L., Neckers D.C., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 19, 855, 1981.
139. Thijs L., Gupta S.N., Neckers D.C., *J. Org. Chem.*, 44, 4123, 1979.
140. Badr M.Z.A., Aly M.M., Fahmy A.M., *J. Org. Chem.*, 46, 4784, 1981.
141. Kucybała Z., Wrzyszczyński A., *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 153, 109, 2002.
142. Ogata Y., Takagi K., Yamada S., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 50, 2205, 1971.
143. Pete J.P., Portella Ch., *J. Chem. Res.*, 209, 1979.
144. Senkal B.F., Tunca U., Bicak N., *Eur. Polym. J.*, 39, 2690, 2001.
145. Senkal B.F., Tunca U., Bicak N., *Eur. Polym. J.*, 37, 2429, 2001.
146. Wrzyszczyński A., Dębska B., Janota H., *Przem. Chem.*, 70, 265, 1991.
147. Wrzyszczyński A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 2083, 1988.
148. Wrzyszczyński A., Janota H., *Polimery*, 37, 351, 1992.
149. Hutchinson J., Lambert M.C., Ledwith A., *Polym.*, 14, 250, 1973.
150. Su J.J., Dai G.S., Wwu S.K., *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 83, 49, 1994.
151. Wrzyszczyński A., Bartoszewicz J., Hug G.L., Marciniak B., Pączkowski J., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 155, 253, 2003.
152. Burkey T.J., Griller D., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 246, 1985.
153. Autrey T., Devadoss C., Sauerwein B., Franz J.A., Schuster G.B., *J. Phys. Chem.* 99, 869, 1995.
154. Ito O., *Reactions of Aromatic Thiyl Radicals [in:] The Chemistry of Free Radicals S-Centered Radicals*, ed. Z.B. Alfassi, J. Wiley, New York, 1999.
155. Asmus K.D., Bonifacic M., *Sulfur-Centered Reactive Intermediates as Studied by Radiation Chemistry and Complementary Techniques in S-Centered Radicals*, ed. Z.B. Alfassi, J. Wiley, New York, 1999.
156. Schnabel W., *Photogr. Sci. Eng.*, 23, 154, 1979.
157. Wrzyszczyński A., Janota H., *Polimery*, 41, 560, 1996.

158. Bobrowski K., Marciniak B., Hug G.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10279, 1992.
159. Marciniak B., Bobrowski K., Hug G.L., *J. Phys. Chem.*, 98, 4854, 1994.
160. Metody badania mechanizmów reakcji fotochemicznych, Rozdział I i II, red. B. Marciniak, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań 1999.
161. Wrzyszczyński A., Filipiak P., Hug G.L., Marciniak B., Pączkowski J., *Macromolecules*, 33, 1577, 2000.
162. Marciniak B., Hug G.L., Bobrowski K., Kozubek H., *J. Phys. Chem.*, 99, 13560, 1999.
163. Stevens M.P., *Polymer Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1999.
164. Wrzyszczyński A., *J. Macromol. Sci. Pure Chem.*, A 38, 281, 2001.
165. Wrzyszczyński A., *Polym. Comm.*, 40, 3247, 1999.
166. Hug G.L., Marciniak B., Bobrowski K., *J. Photochem Photobiol. A. Chem.*, 95, 81, 1996.
167. Hug G.L., Bobrowski K., Kozubek H., Marciniak B., *Photochem. Photobiol.*, 68, 785, 1998.
168. Bobrowski K., Marciniak B., Hug G.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10279, 1992.
169. Bobrowski K., Hug G.L., Marciniak B., Kozubek H., *J. Phys. Chem.*, 98, 537, 1994.
170. Yu Q., Nauman S., Santerre J.P., Zhu S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 1107, 2001.
171. Pączkowski J., Praca habilitacyjna, Bydgoszcz, 1988.
172. Shi J., Zhang X., Neckers D.C., *J. Org. Chem.*, 57, 4418, 1992.
173. Shi J., Zhang X., Neckers D.C., *J. Org. Chem.*, 58, 2614, 1993.
174. Lamberts J.J.M., Neckers D.C., *Naturforsch.*, 39b, 474, 1984.
175. Lamberts J.J.M., Schumacher D.R., Neckers D.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5879, 1984.
176. Pączkowski J., Lamberts J.J.M., Pączkowska B., Neckers D.C., *J. Free Radicals Biol. Med.*, 7, 341, 1985.
177. Wrzyszczyński A., Pietrzak M., Pączkowski J., *Macromolecules*, 37, 41, 2004.
178. Wrzyszczyński A., Pączkowski J., *Polimery*, 9, 49, 2004.
179. Bourget D., Fouassier J.P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94, 1849, 1998.
180. Hasson S., Neckers D.C., *J. Phys. Chem.*, 99, 9416, 1995.
181. Bobrowski K., Pogoćki D., Schoneich C., *J. Phys. Chem.*, 102, 10512, 1998.
182. Bobrowski K., Pogoćki D., Schoneich C., *J. Phys. Chem.*, 97, 13677, 1993.
183. Schoneich C., Pogoćki D., Wiśniowski P., Hug G.L., Bobrowski K., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10224, 2000.
184. Bobrowski K., Hug G.L., Marciniak B., Wiśniowski P., *Res. Chem. Intermed.*, 25, 285, 1999.
185. Pączkowski J., Neckers D.C., Photoinduced Electron Transfer Initiating System for Free-Radical Polymerization, in *Electron Transfer in Chemistry*, Vol. 5, ed. Gould I.R., Wiley-VCH, 2001, 1516.
186. Pączkowski J., Pietrzak M., Kucybała Z., *Macromolecules*, 29, 5057, 1996.
187. Kabatc J., Kucybała Z., Pietrzak M., Ścigalski F., Pączkowski J., *Polymer*, 40, 735, 1999.
188. Davidson R.S., Steiner, P.R., *J. Chem. Soc. (C)*, 1682, 1971.

189. Andrzejewska E., Hug G.L., Andrzejewski M., Marciniak B., *Macromolecules*, 32, 2173, 1999.
190. Carmichael I., Hug G.L., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 15, 1996.
191. Wrzyszczyński A., Pietrzak M., Bartoszewicz J., Kozubek H., Hug G.L., Marciniak B., Pączkowski J., *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11182, 2003.
192. Singh A., Gesser H.D., Scott A.R., *Chem. Phys. Lett.*, 2, 271, 1968.
193. Bell I.P., Rodgers M.A., Burrows H.D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 73, 315, 1977.
194. Burrows H.D., Kosower E.M., *J. Phys. Chem.*, 78, 112, 1974.
195. Das P.K., Bobrowski K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 77, 1009, 1981.
196. Simon J.D., Peters K.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6403, 1981.
197. Mataga N., Miyasaka H., *Prog. Reaction Kinetics*, 19, 317, 1994.
198. Chatopadhyay S.K., Das P.K., *J. Phys. Chem.*, 88, 1404, 1984.
199. Sudhindra N., Battacharyya N., Das P.K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 80, 1107, 1984.
200. Murov S.L., Carmichael I., Hug G.L., *Handbook of Photochemistry*, second edition, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
201. Su Z., Mariano P.S., Falvey D.E., Yoon U.C., Oh S.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 10676, 1998.
202. Korzeniowska-Sobczuk A., Hug G.L., Carmichael I., Bobrowski K., *J. Phys. Chem. A*, 106, 9251, 2002.
203. Morrison R.T., Boyd R.N., *Organic Chemistry*, 4th ed., Boston, 1983.
204. Hasson S., Sarker A., Rodgers M.A., Neckers D.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11369, 1995.
205. Sarker A., Kaneko Y., Nikolatchik V., Neckers D.C., *J. Phys. Chem.*, 102, 5375, 1998.
206. Wrzyszczyński A., dane nieopublikowane.
207. Nagarjan V., Fessenden R. W., *J. Phys. Chem.*, 89, 2330, 1985.

## ORGANIC SULPHUR COMPOUNDS AS INITIATORS AND COINITIATORS OF RADICAL PHOTOPOLYMERIZATION

### Summary

The sulphur compounds, as the photoinitiators and coinitiators of the radical polymerization, have been studied. They are classified into two groups. The first group contains the molecules which undergo homolytic photocleavage resulting in the radicals. The second group of the photoinitiators applies the photoinduced electron transfer phenomena and it is composed of a molecule that acts as electron donor and the electron acceptor of the photoinduced electron transfer reaction that yields either free radicals or ionradicals. The following compounds belong to the first group: (1) possessing a sulphur-sulphur bond (thiosulphonate), (2) a sulphur-nitrogen bond (phenylazo-4-diphenylsulphone, phenylazo-4-diphenylthiosulphone, phenylazo-4-diphenylsulphide) and also N-[(4-benzoyl)benzenesulphonyl]benzenesulphonamide, (3) a sulphur-carbon bond (S-(4-benzoyl)phenylthiobenzoate). Among thiosulphonates, especially good photoinitiators appeared to be sodium 4-phenylphenylthiosulphonate, which photoinitiates a polymerization of acrylamide in water and emulsion photopolymerization of styrene with the use of Triton-X100 as the emulsifier. The photoinitiation ability of the ester of 4-phenylbenzenethiosulphono-S-phenyl was tested during the photopolymerization of styrene in organic solvents. However, the rate of the polymerization and the yield of the obtained polymers are low. The sulphur-azo compounds are also poor photoinitiators of the photopolymerization of styrene in organic solvent. The next photoinitiator, N-[(4-benzoyl)-benzenesulphonyl]benzene-sulphonamide, possesses two sulphur-nitrogen bonds. The resulting products of the photodissociation indicate the cleavage S-N bond is not equivalent and it depends on the nature of the bond in the molecule. N-[(4-benzoyl)benzenesulphonyl]benzene-sulphonamide was studied as the photoinitiator of the emulsion photopolymerization of styrene and the photopolymerization of methyl methacrylate in the bulk. The last compound from the group of the tested photodissociative initiators was S-(4-benzoyl)phenylthiobenzoate. This compound dissociates under the irradiation into the radicals which can photoinitiate the radical polymerization which was illustrated by the photoinitiation of methyl methacrylate in the bulk. Phenylthioacetic, S-benzoylthioglycolic, 4-(methylthio)phenylacetic, 2-(methylthio)acetic, 4-(methylthio)benzoic, 2,2'-thiodiacetic, 3,3'-thiodipropionic acids and ethionine, methionine, methyl ester of methionine, Gly-Met and Met-Gly were used as the electron donors (coinitiators) of the photoinitiation process that occurs via the photoinduced electron transfer reaction. The photopolymerization of acrylamide in water (pH = 7), using the mentioned coinitiators and 4-carboxybenzophenone as a light absorber indicates that the rate of the polymerization depends on the degree of decarboxylation of the used electron donors (coinitiators). Phenylthioacetic acid which undergoes decarboxylation with the efficiency of 92% to yield photoinitiating alkyl radicals, possesses the best photoinitiating properties. In order to improve the solubility of the tested carboxylic acids the ones were transformed into their tetrabutylammonium salts and they were used together with xanthene dyes to initiate the photopolymerization

of threemethylolpropane threeacrylate. The studies on the system consisting of benzophenone-tetrabutyl ammonium salts of carboxylic acids indicate that the electron transfer from the sulphur atom to the benzophenone triplet state results in the formation of the radicals and Hofmann elimination reaction yielding products typical for the process. In this case alkyl radicals are responsible for the photoinitiation of the polymerization process.