UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ROZPRAWY NR 156

Janina Kabatc

MONO- I WIELOKATIONOWE BARWNIKI POLIMETINOWE JAKO SENSYBILIZATORY W DWU- I TRÓJSKŁADNIKOWYCH UKŁADACH FOTOINICJUJĄCYCH POLIMERYZACJĘ WOLNORODNIKOWĄ ORAZ SONDY SPEKTROSKOPOWE

BYDGOSZCZ – 2012

REDAKTOR NACZELNY
prof. dr hab. inż. Józef Flizikowski

REDAKTOR DZIAŁOWY
dr hab. Jacek A. Szymura, prof. UTP

OPINIODAWCY
prof. dr hab. inż. Ewa Andrzejewska
prof. dr hab. Alina Kamińska

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Aleksandra Górska, mgr Patrycja Fereni-Morzyńska

© Copyright
Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
Bydgoszcz 2012

Praca była sponsorowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
w ramach projektów badawczych Nr 3 T09B 101 28 w latach 2005-2007
oraz N N204 219734 w latach 2009-2011.

Praca powstała przy wsparciu projektu
„Realizacja II etapu Regionalnego Centrum Innowacyjności"
współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego
w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego
Województwa Kujawsko-Pomorskiego na lata 2007-2013

ISSN 0209-0597

Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. 52 3749482, 3749426
e-mail: wydawucz@utp.edu.pl http://www.wu.utp.edu.pl

Wyd. I. Nakład 100 egz. Ark. aut. 13,1. Ark. druk. 11.4. Zamówienie nr 11/2012
Oddano do druku i druk ukończono w czerwcu 2012
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii UTP Bydgoszcz, ul. Ks. A. Kordeckiego 20

Śp. Prof. dr hab. Jerzemu Pączkowskiemu wyrażam wdzięczność za zainteresowanie mnie tematem barwnikowych układów fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową oraz bezcenną pomoc i wytworzenie przyjacielskiego klimatu w trakcie prowadzonych badań.

Autor

Moim wspaniałym chłopcom:
Wojtusiowi i Piotrusiowi za to, że są.
Za nieocenioną pomoc i wsparcie Rodzinie,
Przyjaciołom i Ludziom o pięknych sercach
z wdzięcznością dedykuję niniejszą pracę.

Nina

SPIS TREŚCI

SKRÓTY, OZNACZENIA I SYMBOLE STOSOWANE W PRACY 8
WSTĘP 10
1. WPROWADZENIE 12
1.1. BARWNIKI POLIMETINOWE JAKO SENSYBILIZATORY W UKŁADACH FOTOINICJUJĄCYCH POLIMERYZACJĘ WOLNORODNIKOWĄ. 17
1.2. BARWNIKI POLIMETINOWE JAKO SONDY SPEKTROSKOPOWE 23
1.3. TRÓJSKŁADNIKOWE UKŁADY FOTOINICJUJĄCE 24
1.3.1. Przykłady trójskładnikowych układów fotoinicjujących – doniesienia literaturowe 25
2. CEL PRACY 41
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA 46
3.1. STOSOWANE MATERIAŁY 46
3.2. CHARAKTERYSTYKA FOTOINICJATORÓW I APARATURA 46
3.3. ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA 46
3.4. BADANIA KINETYKI FOTOPOLIMERYZACJI 46
3.5. OKREŚLENIE POTENCJAŁU REDOKS 47
3.6. BADANIA METODĄ LASEROWEJ FOTOLIZY BŁYSKOWEJ 47
3.7. POMIARY WIDM FLUORESCENCJI 47
3.8. WYZNACZENIE CZASÓW ŻYCIA FLUORESCENCJI 47
3.9. BADANIE ZMIAN INTENSYWNOŚCI FLUORESCENCJI SOND SPEKTROSKOPOWYCH W CZASIE POLIMERYZACJI WOLNORODNIKOWEJ 47
3.10. WYZNACZANIE MOMENTU DIPOLOWEGO W STANACH PODSTAWOWYM I WZBUDZONYM 48
4. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA 51
4.1. BARWNIKI POLIMETINOWE W BADANIU KINETYKI REAKCJI WOLNORODNIKOWEJ POLIMERYZACJI W UKŁADACH DWUSKŁADNIKOWYCH 51
4.1.1. Niejonowe barwniki polimetinowe jako sensybilizatory i sondy spektroskopowe 55
4.1.2. Barwniki monometinowe jako sensybilizatory i sondy spektroskopowe 63
4.1.2.1. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monochromoforowy mono-, dwu- i trójkationowy barwnik monometinowy/*n*-butylotrifenyloboran oraz dwuchromoforowy czterokationowy barwnik monometinowy/*n*-butylotrifenyloboran 63
4.1.2.2. Barwniki monometinowe jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji metakrylanu metylu inicjowanej termicznie 72

4.1.3. Barwniki hemicyjaninowe jako sensybilizatory w procesach polimeryzacji i sondy spektroskopowe ... 74
4.1.3.1. Barwniki hemicyjaninowe jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji metakrylanu metylu inicjowanej termicznie ... 82
4.1.3.2. Barwniki hemicyjaninowe jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji triakrylanu 2-etylo--2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu inicjowanej fotochemicznie ... 86
4.1.3.3. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monokationowy barwnik hemicyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran ... 89
4.1.3.4. Barwniki hemicyjaninowe o zmodyfikowanej strukturze jako sensybilizatory w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących ... 93
4.1.3.4.1. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monochromoforowy barwnik hemicyjaninowy posiadający grupę alkoksylową/*n*-butylotrifenyloboran ... 94
4.1.3.4.2. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące dwukationowy monochromoforowy barwnik hemicyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran ... 98
4.1.3.4.3. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące wielokationowy wielochromoforowy barwnik hemicyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran ... 101
4.1.4. Barwniki karbocyjaninowe jako sensybilizatory w procesach polimeryzacji ... 106
4.1.4.1. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monokationowy barwnik karbocyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran ... 106
4.1.4.2. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące dwukationowy dwuchromoforowy oraz trójkationowy monochromoforowy barwnik karbocyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran ... 107
4.1.4.3. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monokationowy barwnik polimetinowy/sól N-alkoksypirydyniowa ... 110
4.2. BARWNIKI POLIMETINOWE JAKO SENSYBILIZATORY W TRÓJSKŁADNIKOWYCH UKŁADACH FOTOINICJUJĄCYCH ... 112
4.2.1. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/*n*-butylotrifenyloboran/sól N-alkoksypirydyniowa ... 114
4.2.2. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/*n*-butylotrifenyloboran/sól N,N'-dialkoksy-2,2'-bipirydylowa ... 126
4.2.3. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/*n*-butylotrifenyloboran/pochodna 1,3,5-triazyny ... 126

4.2.4. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/ *n*-butylotrifenyloboran/ester N-alkilopikoliny 131
4.2.5. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/ *n*-butylotrifenyloboran/cykliczny acetal 141
4.2.6. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/ *n*-butylotrifenyloboran/merkaptan 144
4.2.7. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/ pochodna 1,3,5-triazyny/heteroaromatyczny merkaptan 152
4.3. CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW ZACHODZĄCYCH WE WZBUDZONYM STANIE SINGLETOWYM BARWNIKÓW POLIMETINOWYCH W TRÓJSKŁADNIKOWYCH UKŁADACH FOTOINICJUJĄCYCH 158
4.4. WPŁYW PROCESU WYBIELANIA SENSYBILIZATORA NA SZYBKOŚĆ POLIMERYZACJI 161
4.5. TERMODYNAMIKA PROCESU TWORZENIA WOLNYCH RODNIKÓW I ZASTOSOWANIE TEORII MARCUSA DO OPISU KINETYKI POLIMERYZACJI WOLNORODNIKOWEJ WIELOFUNKCYJNYCH AKRYLANÓW 163
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI 167
LITERATURA 173
STRESZCZENIE 182

SKRÓTY, OZNACZENIA I SYMBOLE STOSOWANE W PRACY

A	Akceptor elektronu
AcOEt	Octan etylu
AIBN	Azoizobutyronitryl
B2	*n*-Butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy
B3	*sec*-Butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy
B4	*tert*-Butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy
Bp	Sól N,N'-dialkoksy-4,4'-bipirydylowa
BP1	Di(tetrafluoroboran) N,N'-dimetoksy-2,2'-bipirydylowy
BP2	Di(tetrafluoroboran) N,N'-dietoksy-2,2'-bipirydylowy
BuCN	Butyronitryl
CT	Przeniesienie ładunku
Cy	Barwnik polimetinowy
$\mathbf{Cy}^+$	Kation barwnika polimetinowego
$\mathbf{Cy}^\bullet$	Rodnik barwnika polimetinowego
D	Donor elektronu
DMF	N,N-Dimetyloformamid
Dye	Barwnik
E	Ładunek elementarny
f	Efektywność fotoinicjatora
HABI	Heksaarylobis-imidazol
HOMO	Najwyższy zajęty orbital molekularny
I_0	Natężenie fluorescencji bez wygaszacza
I_f	Natężenie fluorescencji w obecności substancji wygaszającej
K	Cykliczny acetal
k	Stała Boltzmanna
k_{BC}	Stała szybkości rozerwania wiązania bor-węgiel
k_{-BC}	Stała szybkości procesu odwrotnego do rozerwania wiązania bor-węgiel
k_{bl}	Stała szybkości wybielania
K_D	Stała wygaszania dynamicznego
k_{dif}	Stała szybkości tworzenia kompleksu spotkaniowego
k_{-dif}	Stała szybkości rozpadu kompleksu spotkaniowego
k_{el}	Stała szybkości przeniesienia elektronu
k_{-el}	Stała szybkości odwrotnego przeniesienia elektronu
K_{obs}	Szybkość wygaszania
k_p	Stała szybkości propagacji
k_q	Stała szybkości wygaszania
k_r	Stała szybkości powrotnego przeniesienia elektronu
k_{rec}	Stała szybkości rekombinacji wolnych rodników w klatce rozpuszczalnika
K_S	Stała wygaszania statycznego
k_{sp}	Stała szybkości ucieczki wolnych rodników z klatki rozpuszczalnika
LUMO	Najniższy wolny orbital molekularny
M	Monomer
MeCN	Acetonitryl
MI	2-Merkaptobenzimidazol
MMA	Metakrylan metylu

MO	2-Merkaptobenzoksazol
MP	1-Metylo-2-pirolidon
MS	2-Merkaptobenzotiazol
N	Liczba Avogadro
n_{25}	Współczynnik załamania światła w temperaturze 25°C
NFG	N-Fenyloglicyna
NO	Tetrafluoroboran N-metoksy-4-fenylopirydyniowy
NOB2	*n*-Butylotrifenyloboran N-metoksy-4-fenylopirydyniowy
PAA	Kwas fenoksyoctowy
PET	Proces przeniesienia elektronu
PI	Fotoinicjator
PMM	Polimetakrylan metylu
$\mathbf{Pyr}^+$	Kation N-(9-metylopuryn-6-ylo)pirydyniowy
$[Q]$	Stężenie wygaszacza
RBAX	Pochodna różu bengalskiego
$\mathbf{R_p}$	Szybkość polimeryzacji
T	Pochodne 1,3,5-triazyny
THF	Tetrahydrofuran
TMPTA	Triakrylan 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu
TPAA	Kwas tiofenoksyoctowy
UV	Promieniowanie z zakresu ultrafioletu
VIS	Promieniowanie z widzialnego zakresu widma
ΔG_{el}	Zmiana entalpii swobodnej przeniesienia elektronu
ε_o	Przenikalność dielektryczna
ε_s	Względna przenikalność elektryczna
λ	Energia reorganizacji rozpuszczalnikowej
μ_e	Moment dipolowy cząsteczki w stanie wzbudzonym
μ_g	Moment dipolowy cząsteczki w stanie podstawowym
τ	Czas życia stanu wzbudzonego
τ_T	Czas życia rodnika barwnika polimetinowego

WSTĘP

Błony fotograficzne pokryte bromkiem srebra są czułe tylko na działanie promieniowania fioletowego i niebieskiego z zakresu światła widzialnego lub promieniowania ultrafioletowego. W 1873 roku Vogel odkrył, że dodatek niektórych barwników do emulsji fotograficznej przesuwa jej czułość do dalszych obszarów widma. Jednym z pierwszych barwników stosowanych jako sensybilizator emulsji fotograficznych była cyjanina zsyntezowana przez Williamsa w 1856 roku. Barwnik ten jest jednym z przedstawicieli ogromnej grupy barwników, zwanych dzisiaj potocznie barwnikami cyjaninowymi (polimetinowymi). Znalazł on zastosowanie jako sensybilizator w procesach barwnej fotografii [1]. Podczas gdy nazwa cyjanina odnosi się do niebieskiej barwy barwnika Williamsa, obecnie barwniki cyjaninowe obejmują cały zakres barw. W ubiegłym stuleciu symetryczne barwniki trimetinowe, nazywane potocznie barwnikami karbocyjaninowymi, intensywnie badano jako sensybilizatory emulsji fotograficznych [2, 3]. W latach 60. XX wieku barwniki te stosowano również jako generatory mocy w technologiach laserowych [4, 5]. Roztwory niektórych barwników ulegają odwracalnemu procesowi fotowybielania, co znalazło zastosowanie w impulsowych laserach o dużej mocy [6]. Pierwszymi stosowanymi w technikach laserowych barwnikami były metyloftalocyjanina, kryptocyjanina i tiopentametinocyjanina. Obecnie barwniki karbocyjaninowe stosowane są między innymi jako sensybilizatory w terapii fotodynamicznej [7, 8], sensybilizatory w procesach polimeryzacji [9, 10] oraz absorbery promieniowania z zakresu podczerwieni przy produkcji dysków optycznych [11]. Barwniki trimetinowe są bardzo często stosowane jako sondy spektroskopowe z uwagi na ich specyficzne właściwości spektralne, długofalową absorpcję i fluorescencję oraz duże wartości molowego współczynnika absorpcji i wydajności kwantowej fluorescencji. Położenie maksimum fluorescencji barwników karbocyjaninowych w długofalowym obszarze widma, z wyjątkiem barwników monometinowych, daje możliwość wzbudzania ich przy zastosowaniu lasera He-Ne lub drugiej harmonicznej promieniowania lasera Nd:YAG, co nie jest możliwe w przypadku barwników posiadających jedną grupę metinową [12, 13]. Właściwości fluorescencyjne barwników cyjaninowych pozwalają na ich zastosowanie w chemii analitycznej lub biologii. W analizie chemicznej barwniki te są niekiedy stosowane jako wskaźniki miareczkowania kwas-zasada [14], miareczkowania argentometrycznego [15] oraz do jakościowego wykrywania manganu i molibdenu [16]. Do ważniejszych należą opracowane przez Sawickiego techniki analityczne, w których wykorzystano tworzenie barwnika cyjaninowego do oceny kolorymetrycznej. Jedną z nich jest wykrywanie malonoaldehydu, w której wykorzystuje się tworzenie barwnika polimetinowego w reakcji 1-metylopirolu, indolu, azulenu lub kwasu tribarbiturowego [17, 18]. Związki te mają również znaczenie terapeutyczne, gdyż są stosowane jako leki przeciwpasożytnicze. Badano zastosowanie barwników merocyjaninowych pochodnych chinoliny oraz barwników azastyrylowych w leczeniu guzów [19]. Barwniki cyjaninowe wykorzystywane są także w diagnostyce medycznej do detekcji kwasów nukleinowych. W latach 90. XX wieku zwrócono uwagę na zdolność barwników do tworzenia agregatów typu J i H. Wykazywanie właściwości nieliniowej optyki, zdolność ulegania fotoizomeryzacji i fotodimeryzacji oraz właściwości solwatochromowe dały możliwość zastosowania ich jako markerów w układach biologicznych [20]. Od 1990 roku barwniki monometinowe są powszechnie stosowane jako sondy fluorescencyjne w wykrywaniu kwasów nukleinowych przy zastosowaniu mikroskopii fluore-

scencyjnej lub elektroforezy. Kompleksowanie ich z kwasami nukleinowymi zwiększa wydajność kwantową fluorescencji barwnika ponad stukrotnie [13, 21-23].

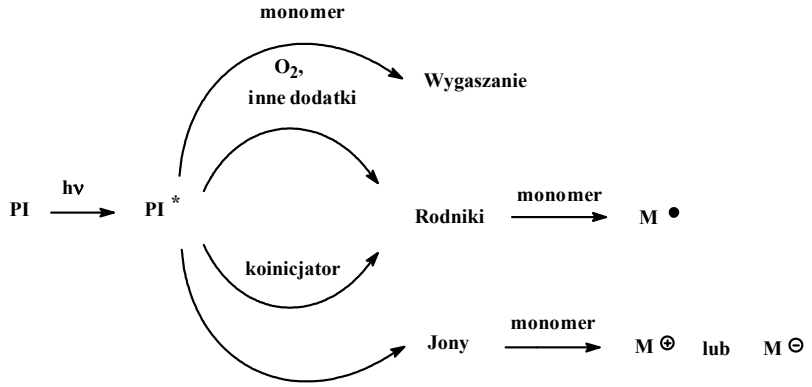
Z uwagi na wybielanie barwników pod wpływem światła widzialnego lub kwasów są one rzadko stosowane w procesach barwienia. Istnieją tylko nieliczne przykłady ich zastosowania w procesie barwienia bawełny lub włókien octanowych. Niektóre z barwników stosowane były również jako hormony wzrostu roślin, jednak ich aktywność jest mniejsza od aktywności heteroauksyny (kwas *p*-indolooctowy). Barwniki te były badane jako szerokopasmowe materiały półprzewodnikowe [24], w produkcji dysków optycznych, technikach drukarskich oraz jako materiały fotoreaktywne [25-28].

Kolejnym obszarem zastosowań tej grupy związków jest chemia polimerów. Barwniki cyjaninowe stosuje się jako sensybilizatory w procesach polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej działaniem światła z zakresu widzialnego, a także jako sondy spektroskopowe w badaniach kinetyki polimeryzacji. Oba zagadnienia są przedmiotem tej pracy.

1. WPROWADZENIE

Obecność w mieszaninie polimeryzującej odpowiedniego fotoinicjatora będącego źródłem wolnych rodników jest jednym z warunków inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej.

Fotoinicjatory po zaabsorbowaniu kwantu światła tworzą reaktywne produkty mogące zainicjować proces polimeryzacji (schemat 1).



Schemat 1. Reakcje zachodzące po absorpcji światła przez fotoinicjator [29, 30]

Tworzenie wolnych rodników konkuruje z takimi procesami dezaktywacji stanów wzbudzonych inicjatora do stanu podstawowego jak wygaszanie przez tlen i monomer czy samowygaszanie.

Ze względu na mechanizm tworzenia wolnych rodników fotoinicjatory dzieli się na:

- fotoinicjatory fotodysocjujące (α-fotodysocjujące, β-fotodysocjujące, inne zawierające w cząsteczce słabe wiązania typu C-S, O-O, S-S itp.),
- fotoinicjatory polimeryzacji jonowej (kationowe, anionowe),
- fotoinicjatory z przeniesieniem atomu wodoru,
- fotoinicjatory z przeniesieniem elektronu.

Tradycyjnie podczas inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej do tworzenia wolnych rodników wykorzystuje się proces fotodysocjacji. Wymagana jest do tego energia promieniowania z zakresu nadfioletu bądź niebieskiego obszaru promieniowania widzialnego. Przesunięcie czułości fotoinicjatorów w kierunku fal dłuższych (sensybilizacja panchromatyczna) wymaga obecności odpowiedniego barwnika jako absorbera promieniowania. Powszechnie układy fotoinicjujące dzieli się na:

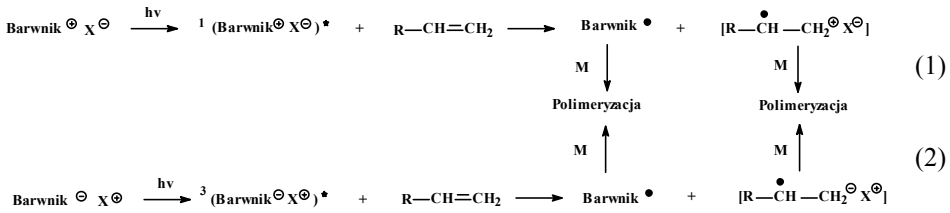
- jednoskładnikowe (pochodne benzoiny, tlenki bis-acylofosfiny, nadestry, organiczne borany, iminosulfony itp.) [31, 32],
- dwuskładnikowe (wykorzystujące proces przeniesienia elektronu, przeniesienia atomu wodoru, przeniesienia energii, fotoindukowane rozerwanie wiązania *via* proces przeniesienia elektronu) [33],
- trójskładnikowe, w których podstawowym założeniem jest zwiększenie szybkości inicjowania polimeryzacji przez odpowiednie połączenie kilku składników, np. keton (benzofenon, tioksanton)/pochodne bromoorganiczne lub CBr_4/amina, keton

(benzofenon, tioksanton, ketokumaryna)/amina/sól oniowa, barwnik (barwnik tioksantenowy)/amina/sól oniowa, barwnik/amina/keton, barwnik/triazyna/e-donor, barwnik/amina/bromopochodna) [33],

- wieloskładnikowe (zawierające więcej niż trzy składniki).

Jak nietrudno zauważyć inicjowanie reakcji wolnorodnikowej polimeryzacji może zachodzić w obecności na przykład samego fotoinicjatora (układ jednoskładnikowy) lub w obecności dwu-, trój- lub wieloskładnikowego układu fotoinicjującego.

Najczęściej spotykane układy dwuskładnikowe zawierają barwnik pełniący w nich rolę sensybilizatora oraz drugi składnik, tzw. koinicjator (donor elektronu lub donor atomu wodoru). Zazwyczaj fotoinicjowanie polimeryzacji nie zachodzi w wyniku wzajemnego oddziaływania wzbudzonego stanu singletowego lub trypletowego barwnika z monomerem [34]. Istnieje tylko kilka barwników, na przykład barwniki ksantenowe czy barwniki akrydynowe, które mogą inicjować polimeryzację wolnorodnikową metakrylanu metylu, styrenu czy akrylonitrylu. Jednak efektywność tego procesu jest bardzo mała. Inicjowanie polimeryzacji zachodzi w wyniku przeniesienia elektronu pomiędzy wzbudzoną elektronowo cząsteczką barwnika a monomerem (równania (1) i (2)) [34, 35]:



Monomery posiadające podstawniki elektronoakceptorowe (jak akrylany) pełnią rolę akceptorów elektronu. Jeżeli polimeryzacji ulega monomer posiadający podstawniki elektronodonorowe, inicjowanie polimeryzacji zachodzi poprzez utlenianie monomeru [34].

Większość układów fotoinicjujących z zakresu światła widzialnego to układy bimolekularne. Inicjowanie polimeryzacji następuje po przeniesieniu elektronu pomiędzy np. barwnikiem w stanie elektronowo wzbudzonym (ketokumaryna) a donorem elektronu (amina). Produktami przeniesienia elektronu są anionorodnik barwnika i kationorodnik aminy. W wyniku przeniesienia atomu wodoru tworzą się wolne rodniki mogące zainicjować reakcję polimeryzacji [34].

Szybkie układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową w zakresie światła widzialnego znajdują zastosowanie między innymi w nowoczesnych technikach produkcji materiałów do zapisu holograficznego czy w szybkich metodach projektowania i diagnozowania w medycynie z użyciem trójwymiarowej fotoinicjowanej polimeryzacji [36]. Dodatkowo należy pamiętać, że zastosowanie barwnikowych fotoinicjatorów daje możliwość pracy z tańszymi i trwalszymi źródłami promieniowania w porównaniu z promiennikami z zakresu UV. Ponadto związane są z tym również aspekty ekologiczne, takie jak uniknięcie emisji ozonu oraz szkodliwego działania na oczy promieniowania UV.

Obecnie prowadzi się wiele badań mających na celu zwiększenie efektywności układów fotoinicjujących z zakresu światła widzialnego. Z uwagi na dużą energię wiązań w porównaniu z energią absorbowanego światła, trudne jest otrzymanie inicjatorów zdolnych do utworzenia wolnych rodników w wyniku rozerwania wiązań po akcie absorpcji światła. Dlatego wieloskładnikowe układy fotoinicjujące zawierające barwniki

jako pierwotne absorbery promieniowania widzialnego, wydają się być bardziej obiecujące. W takich układach fotoinicjujących proces fotofizycznego przekazania energii od barwnika w stanie wzbudzonym elektronowo na drugi składnik mogący utworzyć wolne rodniki jest niemożliwy z energetycznego punktu widzenia. W barwnikowych układach fotoinicjujących zasadniczą rolę odgrywa inny proces, mianowicie: fotoindukowane przeniesienie elektronu. Jest on nieklasycznym, endotermicznym procesem przeniesienia energii, w którym pochłonięty kwant promieniowania inicjuje przeniesienie elektronu od donora do akceptora elektronu. Jest to możliwe, ponieważ elektronowo wzbudzone cząsteczki są znacznie lepszymi utleniaczami i reduktorami niż cząsteczki znajdujące się w stanie podstawowym [36, 37].

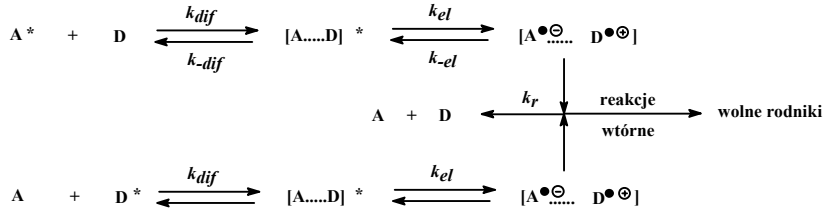
Wyróżnia się dwa rodzaje fotosensybilizacji polimeryzacji wolnorodnikowej:

- **sensybilizację fotoredukcyjną** - opisaną po raz pierwszy przez Ostera [38] w 1954 roku; dotyczy ona układu fotoinicjującego typu fotoredoks; w czasie fotoinicjowanej polimeryzacji barwnik ulega procesowi fotoredukcji w obecności donorów elektronu. Przykładami takich barwników są barwniki akrydynowe, ksantenowe, tiazynowe i polimetinowe,
- **sensybilizację fotoutleniającą** - wzbudzony barwnik jest donorem elektronu, akceptorem jest dodany do mieszaniny polimeryzującej związek wykazujący w stanie podstawowym silne zdolności elektronoakceptorowe.

Zastosowanie barwników ulegających fotoredukcji w obecności różnych koinicjatorów (donorów elektronu) jest bardzo powszechne. Inicjowanie polimeryzacji poprzez rodniki tworzone w wyniku przeniesienia elektronu od cząsteczki barwnika do akceptora elektronu występuje rzadko.

Po przeniesieniu elektronu następuje przeniesienie atomu wodoru lub fragmentacja. Wyróżnia się dwa rodzaje fragmentacji: redukcyjną lub utleniającą. Jej przebieg zależy od tego, czy związek, który jej ulega w procesie przeniesienia elektronu, pełnił rolę donora czy akceptora elektronu.

Mechanizm polimeryzacji wolnorodnikowej fotoinicjowanej barwnikami poprzez fotoindukowane przeniesienie elektronu przedstawia schemat 2,



Schemat 2. Mechanizm inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez barwnikowe układy fotoinicjujące (A i D oznaczają odpowiednio akceptor i donor elektronu) (opracowano na podstawie [36])

w którym: k_{dif} oraz k_{-dif} to stałe szybkości, z jaką dwa reagujące ze sobą indywidua chemiczne zbliżają się (tworząc kompleks spotkaniowy) i oddalają się od siebie (po rozpadzie kompleksu spotkaniowego), k_{el} i k_{-el} są stałymi szybkości przeniesienia elektronu i odwrotnego przeniesienia elektronu, k_r oznacza stałą szybkości powrotnego przeniesienia elektronu.

Główne etapy tego procesu to wygaszanie wzbudzonego stanu singletowego lub trypletowego sensybilizatora i zachodzące po nim reakcje następcze, dające wolne rodniki [36].

Ogólnie wiadomo, że szybkość przeniesienia elektronu k_{el} zależy nie tylko od zmiany energii swobodnej w tym procesie, ale także od odległości pomiędzy donorem i akceptorem elektronu.

Teorię opisującą zależność między termodynamiką przeniesienia elektronu (różnicą entalpii swobodnej między produktami a substratami procesu) a dynamiką (stałą szybkości procesu) opracował Marcus [39]. W klasycznym wzorze Marcusa (równanie (3)) wartość stałej szybkości przeniesienia elektronu (k_{el}) od donora do akceptora zależy od dwóch parametrów: entalpii swobodnej przeniesienia elektronu (ΔG_{el}) i energii reorganizacji zewnętrznej (λ) (rozpuszczalnikowej) [40]:

$$k_{el} = A \exp\left[-\frac{(\Delta G_{el} + \lambda)^2}{4\lambda kT} \right] \tag{3}$$

w którym:

A – współczynnik przedekspotencjalny,
k – stała Boltzmanna,
T – temperatura w kelwinach.

Pierwszy z nich określa zmianę energii swobodnej procesu przeniesienia elektronu (ΔG_{el}), drugi to wartość energii reorganizacji (λ), będącej sumą energii potrzebnej na zmianę geometrii reagentów (λ_i) i energii reorientacji rozpuszczalnika (λ_s) [37].

Wartość energii reorganizacji rozpuszczalnikowej można obliczyć ze wzoru (równanie (4)):

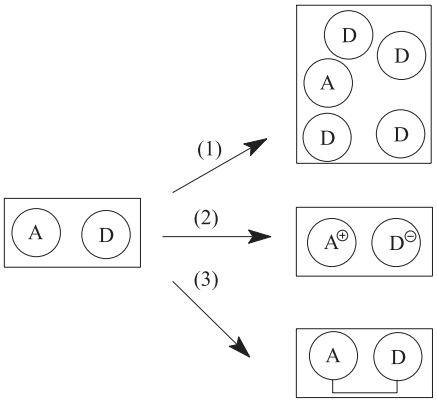
$$\lambda = \frac{Ne^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{r} \right)\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \tag{4}$$

w którym: a_1, a_2 oznaczają promienie reagujących cząsteczek (donora i akceptora elektronu), r jest odległością pomiędzy donorem i akceptorem, N – liczbą Avogadro, e – ładunkiem elementarnym, ε_0 – przenikalnością dielektryczną, a n_{25} – współczynnikiem załamania światła. Gdy odległości r między środkami oddziałujących cząsteczek są duże (większe od sumy promieni reagujących cząsteczek $a_1 + a_2$), energię reorganizacji zewnętrznej można obliczyć ze wzoru (równanie (4)). Energia reorganizacji zewnętrznej jest związana ze zmianami energetycznymi w reagującym układzie wynikającymi z faktu, że przeniesienie elektronu między donorem i akceptorem zmienia polaryzację rozpuszczalnika. Energia reorganizacji zewnętrznej zależy od parametrów rozpuszczalnika, takich jak współczynnik załamania światła (n) i względna przenikalność elektryczna (ε_s). Z przedstawionych równań wynika, że szybkość przeniesienia elektronu zależy od odległości pomiędzy donorem i akceptorem elektronu w kompleksie spotkaniowym. Ponadto energia aktywacji procesu przeniesienia elektronu (PET) zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem odległości pomiędzy donorem i akceptorem elektronu.

Dobrą ilustracją tej specyficznej zależności są opisane przez Oeveringa wyniki badań cząsteczek, w których donor i akceptor połączone są sztywnym mostkiem nasyconym. Zwiększenie odległości pomiędzy środkami donora i akceptora z 11,5 do 13,5Å zmniejsza szybkość przeniesienia elektronu 10-krotnie [41]. Szybkość przeniesienia

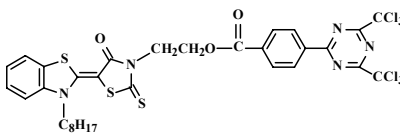
elektronu zmniejsza się 10^3 razy, gdy odległość pomiędzy donorem a akceptorem elektronu zwiększa się z 10 do 15 Å [37, 42, 43].

Odległość donor-akceptor ma istotny wpływ na szybkość przeniesienia elektronu. Ma to ogromne znaczenie w przypadku syntezy fotoinicjatorów wykazujących bardzo dużą szybkość inicjowania polimeryzacji. Można wymienić trzy sposoby zmniejszenia odległości donor-akceptor (schemat 3).

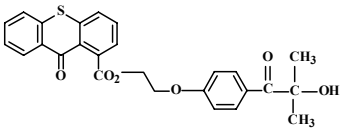


Schemat 3. Sposoby zmniejszania odległości donor-akceptor w układach fotoinicjujących: (1) zwiększenie stężenia, (2) wzajemne oddziaływanie elektrostatyczne donor-akceptor (pary jonowe), (3) kowalencyjne połączenie donor-akceptor (opracowano na podstawie [37])

Pierwszy polega na zwiększeniu stężenia donora elektronu (koinicjatora). Średnia odległość pomiędzy cząsteczkami donora i akceptora elektronu (R_o) w roztworze jest proporcjonalna do pierwiastka sześciennego ze stężenia cząsteczek ($R_o \propto [C]^{1/3}$) [41]. W drugiej metodzie wykorzystuje się wzajemne elektrostatyczne oddziaływanie pomiędzy donorem i akceptorem elektronu. Przykładami takich układów fotoinicjujących charakteryzujących się dużą szybkością inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej są opisane przez Schustera i współautorów [9, 10] układy barwnik-sól boranowa, w których kation barwnika cyjaninowego pełniący funkcję sensybilizatora tworzy parę jonową z anionem boranowym w niepolarnym rozpuszczalniku. Układy takie charakteryzują się dużą szybkością inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej. Metoda trzecia to połączenie donora i akceptora elektronu wiązaniem kowalencyjnym, na przykład badane przez Kawamurę [37, 44] fotoinicjatory zawierające obojętny barwnik merocyjaninowy i kowalencyjnie przyłączoną pochodną 2,4-bis(trichlorometylo)-1,3,5-triazyny (**I**) [37], czy też układy zawierające tioksanton kowalencyjnie połączony z ketonem fenylowo-hydroksyalkilowym (**II**) [44].



(I)



(II)

Nowe układy fotoinicjujące zbudowane z benzotiazolilidenorodaminy (**I**) (sensybilizator) i podstawionej bis(trichlorometylo)-1,3,5-triazyny (T) (źródło wolnych rodników) są szeroko stosowane jako inicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej. W układach tych chromofor jest połączony z koinicjatorem za pomocą łańcucha metylenowego o różnej liczbie atomów węgla [44-46]. Układy fotoinicjujące, w których ugrupowanie zdolne do utworzenia wolnych rodników znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie chromoforu (sensybilizator), są efektywnymi źródłami wolnych rodników.

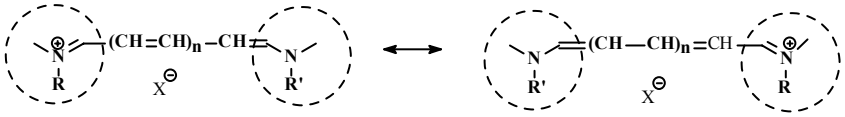
Jak wspomniano wcześniej, najczęściej stosowanymi fotoinicjatorami wieloskładnikowymi są układy, w których zachodzi proces fotoredukcyjnej sensybilizacji. Efektywne układy fotoinicjujące (barwnik/koinicjator) muszą charakteryzować się dużym molowym współczynnikiem absorpcji w zakresie długości fali emitowanej przez źródło światła (lampy, lasery) oraz dużą wydajnością kwantową tworzenia wolnych rodników inicjujących proces polimeryzacji [47].

Przykładem dwuskładnikowych układów fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową monomerów wielofunkcyjnych w wyniku przeniesienia elektronu są barwnikowe układy zawierające barwniki cyjaninowe, w których zachodzi fotoredukcyjna sensybilizacja. Efektywność inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej z zastosowaniem tych układów została opisana w wielu doniesieniach naukowych [9, 10, 29, 48-63].

1.1. BARWNIKI POLIMETINOWE JAKO SENSYBILIZATORY W UKŁADACH FOTOINICJUJĄCYCH POLIMERYZACJĘ WOLNORODNIKOWĄ

Barwniki cyjaninowe, nazywane również polimetinowymi, posiadają sprzężony układ wiązań podwójnych węgiel-węgiel, pełniący rolę grupy chromoforowej.

W strukturze barwnika cyjaninowego znajdują się dwa atomy azotu (trzecio- i czwartorzędowy), wbudowane w pierścienie heterocykliczne połączone nieparzystą liczbą grup metinowych ((**III**) i (**IV**)).



(III) **(IV)**

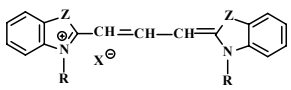
Sprzężony układ wiązań podwójnych może być włączony w 5- lub 6-członowe układy heterocykliczne, na przykład benzotiazolu, benzoksazolu, benzselenazolu, indoleniny, indolu, pirydyny, chinoliny lub innych pochodnych heterocyklicznych. Oba pierścienie heterocykliczne mogą być połączone poprzez atomy węgla za pomocą jednej grupy –CH=, trzech takich grup -CH=CH-CH= lub większej liczby grup metinowych (maksymalnie 13 grup –CH=). Z uwagi na obecność dwóch pierścieni heterocyklicznych na końcach układu sprzężonych wiązań podwójnych, związki te wykazują dużą trwałość chemiczną [62].

Ze względu na budowę barwniki polimetinowe dzieli się na [62]:

- barwniki cyjaninowe (symetryczne), w których oba atomy azotu znajdujące się na końcach układu sprzężonych wiązań podwójnych włączone są do ugrupowania heterocyklicznego,

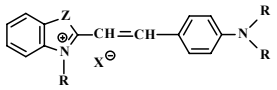
- barwniki hemicyjaninowe (niesymetryczne), w których tylko jeden z atomów azotu włączony jest do ugrupowania heterocyklicznego.

Ogólną budowę takich barwników przedstawiono poniżej.



gdzie: Z=O, S, $C(CH_3)_2$

(V)



gdzie: Z=O, S, $C(CH_3)_2$

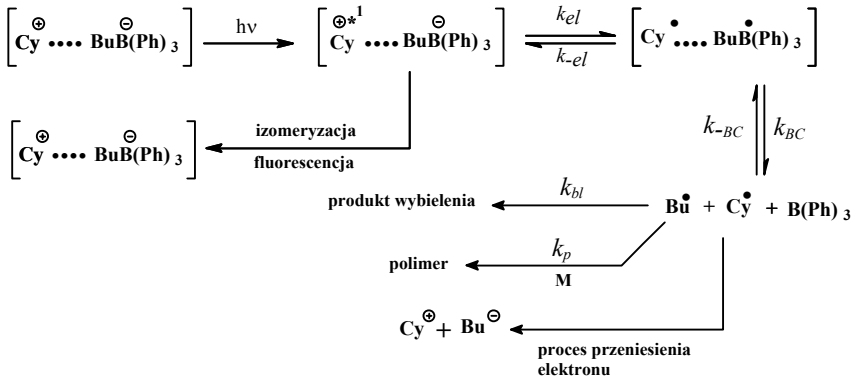
(VI)

Cechą charakterystyczną tych związków jest dodatni ładunek chromoforu. Dlatego barwniki te występują w postaci soli (rodanków, siarczanów, chlorków, bromków czy też jako trudno rozpuszczalnych jodków).

Z uwagi na różnorodne właściwości fizykochemiczne i fotochemiczne [64-68] barwniki polimetinowe znalazły szerokie zastosowanie w różnych obszarach nowoczesnych technologii. Powszechne jest ich stosowanie w barwnikach laserowych oraz jako sondy fluorescencyjne [69-71].

Tworzenie trwałych połączeń z organicznymi anionami boranowymi dało możliwość zastosowania ich w chemii polimerów jako efektywnych fotoinicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej [50-52].

Po raz pierwszy sole alkilotrifenyloboranowe symetrycznych barwników cyjaninowych jako dwuskładnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową monomerów wielofunkcyjnych zostały opisane przez Schustera i współpracowników w 1988 roku [9]. Są one przykładem fotoinicjatorów z przeniesieniem elektronu. Kation barwnika pełni rolę pierwotnego absorbera promieniowania widzialnego (sensybilizatora), anion boranowy jest donorem elektronu (koinicjatorem). Inicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej przez sole boranowe barwników cyjaninowych zachodzi według mechanizmu fotoredukcyjnej sensybilizacji (schemat 4).



($Cy^{\oplus}$ – kation barwnika cyjaninowego, $BuB^{\ominus}(Ph)_3$ – anion butylotrifenyloboranowy)

Schemat 4. Procesy zachodzące po absorpcji światła w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących zawierających sole butylotrifenyloboranowe barwników cyjaninowych (opracowano na podstawie [50])

Naświetlanie światłem widzialnym pary jonowej zbudowanej z kationu barwnika cyjaninowego i anionu soli alkilotrifenyloboranowej powoduje wzbudzenie elektronowe barwnika. Dezaktywacja wzbudzonego stanu singletowego sensybilizatora może zajść na drodze promienistej (fluorescencja) lub bezpromienistej (izomeryzacja lub proces przeniesienia elektronu (k_{el})). W obecności soli alkilotrifenyloboranowych zdolnych do tworzenia w wyniku rozerwania wiązania węgiel-bor trwałych rodników przeniesienie elektronu jest głównym procesem dezaktywacji stanu wzbudzonego barwnika. W reakcji tej powstają rodnik cyjaninowy ($Cy^{\bullet}$) oraz rodnik boranylowy. Procesem następczym jest rozerwanie wiązania C-B w rodniku boranylowym i utworzenie rodnika alkilowego oraz trifenyloboru (k_{BC}). Rodniki cyjaninowy i alkilowy mogą ulec rekombinacji, dając produkt wybielenia barwnika (k_{bl}). Proces powrotnego przeniesienia elektronu (k_{-el}) pomiędzy rodnikami cyjaninowym i boranylowym daje kation barwnika i anion soli boranowej. Jednak w przypadku tworzenia trwałych rodników alkilowych rozerwanie wiązania węgiel-bor jest nieodwracalne i zachodzi w czasie 250 fs.

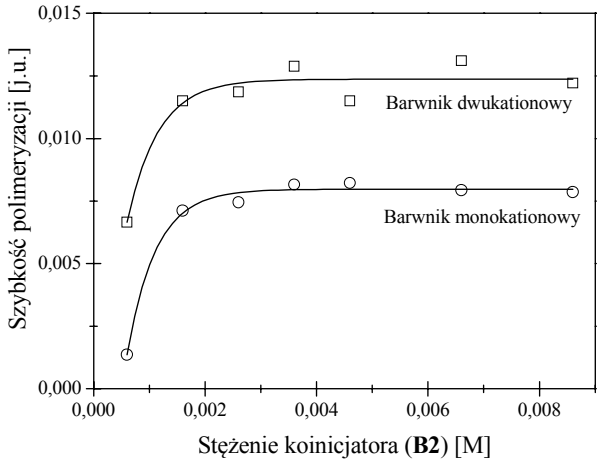
Z przeprowadzonych wcześniej badań wiadomo, że istnieje korelacja pomiędzy szybkością polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej przez sole boranowe barwników cyjaninowych a szybkością przeniesienia elektronu [51, 55, 57-59].

Wraz ze wzrostem stałych szybkości przeniesienia elektronu obserwuje się wzrost szybkości polimeryzacji. Duże wartości stałych szybkości przeniesienia elektronu dla badanych fotoinicjatorów (rzędu 10^{12} $M^{-1}\cdot s^{-1}$) są wynikiem tworzenia ścisłych par jonowych przez składniki układu fotoinicjującego. Związana z tym niewielka odległość pomiędzy kationem barwnika cyjaninowego (akceptor elektronu) a anionem boranowym (donor elektronu) daje możliwość przeniesienia elektronu, pomimo bardzo krótkiego czasu życia wzbudzonego stanu singletowego sensybilizatora (rzędu 0,5 ns) [57, 62].

Z prac Schustera i współpracowników [9, 10] wiadomo, że kationy barwnika cyjaninowego i aniony alkilotrifenyloboranowe tworzą ścisłe pary jonowe tylko w rozpuszczalnikach o małej polarności. Dodatek nawet niewielkiej ilości polarnego rozpuszczalnika wyraźnie zmienia stężenie pary jonowej [72]. W mieszaninie polimeryzującej (akrylany, średnio polarny rozpuszczalnik) składniki układu fotoinicjującego istnieją zarówno w postaci ścisłej pary jonowej, jak również w postaci zdysocjowanej. Zwiększenie stopnia dysocjacji soli boranowej barwnika cyjaninowego utrudnia utworzenie kompleksu spotkaniowego, zmniejszając w ten sposób efektywność przeniesienia elektronu, a w konsekwencji, obniżając szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej.

W mieszaninie polimeryzującej zawierającej 9 mL triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA) i 1 mL 1-metylo-2-pirolidonu (MP), przy stężeniu soli boranowej równym stężeniu sensybilizatora, tylko część pary fotoredoks występuje w postaci ścisłej pary jonowej (75% w przypadku barwników dwukationowych i około 10-20% w przypadku barwników monokationowych) [49]. Sole *n*-butylotrifenyloboranowe monokationowych barwników hemicyjaninowych w mieszaninie polimeryzującej są prawie całkowicie zdysocjowane, w przeciwieństwie do soli boranowych dwukationowych barwników hemicyjaninowych [49]. Zwiększenie stężenia soli boranowej powoduje przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia pary jonowej.

Przykładowy wpływ stężenia soli boranowej (donora elektronu) na szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji przedstawia rysunek 1 [48, 49].



Rys. 1. Zależność szybkości polimeryzacji wolnorodnikowej od stężenia donora elektronu. Stężenie układu fotoinicjującego w mieszaninę polimeryzującej TMPTA/MP (9:1) wynosiło $7{,}5\times10^{-4}$ M (opracowano na podstawie [49])

Dodatkowym potwierdzeniem istnienia kationu barwnika i anionu soli boranowej zarówno w postaci zdysocjowanej, jak i niezdysocjowanej są wyniki otrzymane na podstawie pomiarów wygaszania fluorescencji. Wymiana jonu halogenkowego na anion *n*-butylotrifenyloboranowy nie ma wpływu na kształt i położenie elektronowego widma absorpcji barwnika. Zatem jeśli w stanie podstawowym ustalona jest równowaga pomiędzy kationem barwnika Cy^+ a anionem boranowym $B2^-$, prowadzi to do utworzenia niefluoryzującej pary jonowej. Potwierdzeniem tworzenia par jonowych mogą być pomiary wygaszania intensywności fluorescencji, które wykonano w celu wyznaczenia udziału wygaszania fluorescencji w wyniku tworzenia pary jonowej (wygaszanie statyczne charakteryzowane przez stałą K_S) i wygaszania kontrolowanego przez proces dyfuzji (wygaszanie dynamiczne, stała $K_D = k_q \times \tau$) dla wybranych par redoks (równanie Sterna-Volmera (równanie (5)),

$$\frac{I_0}{I_f} = (1 + K_D[Q]) \times (1 + K_S[Q]) \tag{5}$$

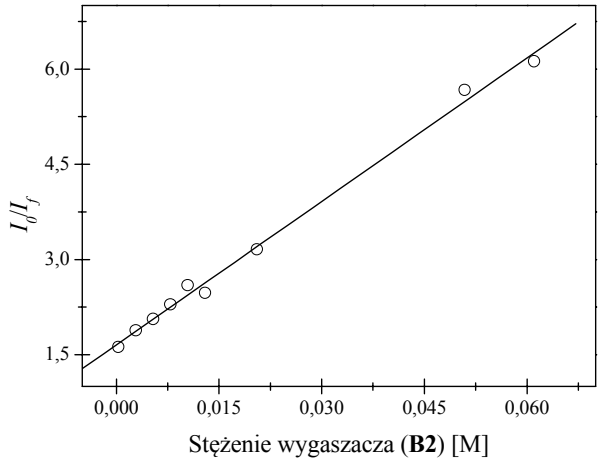
w którym:

$$K_S = \frac{[Cy^+ .....B2^-]}{[Cy^+] \times [B2^-]} \tag{6}$$

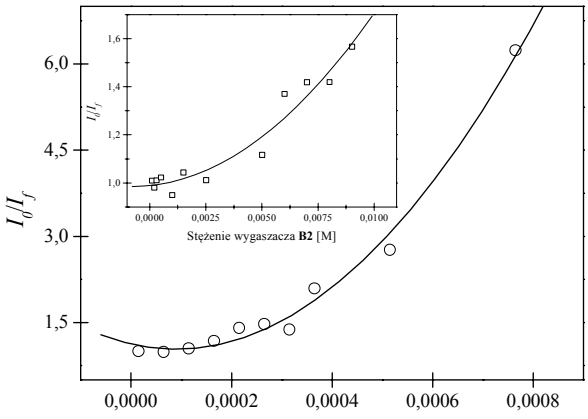
gdzie:

- I_0 – natężenie fluorescencji bez wygaszacza,
- I_f – natężenie fluorescencji w obecności substancji wygaszającej,
- $[Q]$ – stężenie wygaszacza,
- K_S – stała wygaszania statycznego,
- K_D – stała wygaszania dynamicznego,
- k_q – stała szybkości wygaszania,
- τ – czas życia stanu wzbudzonego.

Takie podejście pozwala na rozdzielenie obu mechanizmów wygaszania fluorescencji i obliczenie wartości K_S. Proces wygaszania fluorescencji wybranych barwników przez sól *n*-butylotrifenyloboranową obrazują rysunki 2 i 3.



Rys. 2. Zależność Sterna-Volmera dla procesu wygaszania fluorescencji jodku N-etylo-2-(*p*--pirolidyno)styrylobenzoksazolu (**XVJ**) w obecności *n*-butylotrifenyloboranu w roztworze octanu etylu (opracowano na podstawie [48])



Rys. 3. Zależność Sterna-Volmera dla procesu wygaszania fluorescencji dibromku 1-[3-[2-(4--N,N-dimetyloamino)styrylo]benzotiazolo]-3-(4-metylopirydyno)propanu (**XIXB**). Wklejka: zależność Sterna-Volmera dla procesu wygaszania fluorescencji jodku N-etylo-2-(4--N,N-dimetyloamino)styrylobenzoksazolu (**XVJ**) w obecności *n*-butylotrifenyloboranu w roztworze octanu etylu (opracowano na podstawie [49])

Dla wybranych par fotoredoks w obszarze dużych stężeń wygaszacza obserwuje się odchylenie od klasycznej liniowej zależności Sterna-Volmera. Świadczy to zarówno o dynamicznym, jak i statycznym wygaszaniu fluorescencji barwnika przez anion boranowy. Wygaszanie fluorescencji wybranego barwnika hemicyjaninowego (**XVJ**), będącego pochodną 2-metylobenzoksazolu, przedstawia klasyczną liniową zależność Sterna--Volmera [48]. Przyjmując, że dla małych stężeń donora elektronu zachodzi dynamicz-

ne wygaszanie fluorescencji, z liniowej zależności otrzymanej w zakresie takich stężeń można oszacować wartość stałej K_D. Dla badanej pary fotoredoks wartość ta wynosi 16,6 M^{-1}. Wprowadzając tę wartość do równania (5), otrzymuje się wartość K_S, wynoszącą 60,58 M^{-1}. Pozwala to obliczyć stopień dysocjacji soli boranowej barwnika cyjaninowego. Dla podanego przykładu wynosi on 92-93% (stała dysocjacji K=1,7×10^{-2} M) [49]. Zatem w badanej mieszaninie polimeryzującej sole boranowe barwników hemicyjaninowych występują w postaci zdysocjowanej. Ma to istotny wpływ na szybkość inicjowania polimeryzacji. Barwniki cyjaninowe tworzą wzbudzony stan singletowy o czasie życia rzędu kilku-kilkudziesięciu ps, dlatego szybkość przeniesienia elektronu od anionu boranowego do kationu barwnika zależy od odległości pomiędzy donorem a akceptorem elektronu. W takich układach fotoinicjujących tylko bezpośrednie sąsiedztwo donora elektronu w pobliżu wzbudzonego akceptora elektronu (tworzenie pary jonowej) zapewnia efektywne przeniesienie elektronu i następnie inicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej. Dlatego szybkość inicjowania polimeryzacji przez tego rodzaju układy fotoinicjujące jest mniejsza niż układów, w których w procesie przeniesienia elektronu bierze udział barwnik we wzbudzonym stanie trypletowym [62].

Na szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej monomerów wielofunkcyjnych przez sole boranowe barwników cyjaninowych wpływ mają [55, 62]:

- struktura barwnika polimetinowego (symetryczny lub niesymetryczny),
- rodzaj heteroatomu w pierścieniu heterocyklicznym,
- rodzaj podstawnika w pozycji *mezo* łańcucha polimetinowego (C-9) (barwniki symetryczne),
- rodzaj podstawników w pierścieniu fenylowym,
- struktura grupy alkiloaminowej w grupie styryliowej (barwniki niesymetryczne),
- struktura anionu boranowego.

Charakterystycznymi cechami dwuskładnikowych układów fotoinicjujących są liczne ograniczenia kinetyczne, np. fotoinicjator w stanie wzbudzonym elektronowo może ulegać dwucząsteczkowym procesom wygaszania przez tlen lub monomer, które mogą zatrzymać etap inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej. Ponadto powrotne przeniesienie elektronu i rekombinacja wolnych rodników zmniejszają stężenie wolnych rodników aktywnych w procesie inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej. W procesie przeniesienia elektronu a następnie przeniesienia atomu wodoru powstają również rodniki barwnika nieaktywne w procesie inicjowania polimeryzacji, natomiast często biorące udział w zakończaniu wzrastającego łańcucha polimerowego. Wszystkie te efekty wyraźnie zmniejszają szybkość tworzenia i stężenie rodnikowych centrów aktywnych, co oczywiście ma wpływ na szybkość inicjowania polimeryzacji.

Na podstawie wyników badań wygaszania fluorescencji i wpływu stężenia donora elektronu na kinetykę inicjowania polimeryzacji wykazano, że zwiększenie szybkości procesu można osiągnąć przez zwiększenie stężenia donora elektronu (koinicjatora) w bezpośrednim sąsiedztwie chromoforu (barwnika polimetinowego). Jest to możliwe poprzez chemiczną modyfikację struktury sensybilizatora, na przykład przez wprowadzenie do niego kowalencyjnie przyłączonego dodatkowego kationu organicznego (np. pirydyniowego), który może utworzyć parę jonową z anionem boranowym [49]. Innym sposobem poprawy szybkości inicjowania polimeryzacji jest wprowadzenie do dwuskładnikowego układu fotoinicjującego trzeciego składnika (drugiego koinicjatora), który może wziąć udział w reakcji następczej, prowadzącej do otrzymania większej liczby wolnych rodników.

1.2. BARWNIKI POLIMETINOWE JAKO SONDY SPEKTROSKOPOWE

Barwniki polimetinowe znalazły zastosowanie nie tylko w układach fotoinicjujących, ale także są używane jako sondy spektroskopowe w procesach polimeryzacji.

Sondami spektroskopowymi są niektóre związki organiczne absorbujące promieniowanie UV/Vis, których właściwości fotochemiczne i fotofizyczne silnie zależą od właściwości fizykochemicznych mikrootoczenia, w którym się znajdują. Związki te pozwalają badać specyficzne właściwości układów na poziomie mikroskopowym, w odróżnieniu od technik konwencjonalnych, za pomocą których bada się właściwości makroskopowe. Sondy fluorescencyjne są zatem stosowane do badania właściwości środowiska, do którego zostały wprowadzone. Jest to możliwe, ponieważ właściwości fluorescencyjne sondy zależą od zmian temperatury, polarności lub lepkości ośrodka, w którym się znajdują.

Emisję fluorescencji sondy można wykorzystać do badania:

- szybkości polimeryzacji,
- stopnia przemiany monomeru,
- właściwości fizycznych polimerów zarówno w roztworze, jak i w stanie stałym.

W zależności od mechanizmu reagowania na środowisko wyróżnia się cztery typy sond: ekscymerowe lub ekscypleksowe, dualnej fluorescencji, wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu, a także sole wybranych związków organicznych (na przykład sole stilbazoliowe).

Zmiana właściwości fluorescencyjnych sondy może być wynikiem fizycznych oddziaływań, takich jak: międzycząsteczkowa reorganizacja (intramolecular reorientation) [73], wewnątrzcząsteczkowy proces tworzenia ekscymeru [74], wzajemne oddziaływania zależne od procesu dyfuzji [75] oraz stabilizacja sondy w stanie wzbudzonym poprzez rozpuszczalnik [76-78].

W chemii polimerów sondy fluorescencyjne są stosowane do monitorowania procesu polimeryzacji, ponieważ właśnie w przypadku związków wielkocząsteczkowych często obserwuje się wyraźnie różnice pomiędzy właściwościami na poziomie cząsteczkowym i właściwościami o charakterze makroskopowym. Lepkość lokalna (mikroskopowa) i lepkość makroskopowa układów polimerowych doskonale ilustrują te różnice. Lepkość lokalną mierzy się za pomocą odpowiedniej sondy molekularnej. Wielkość ta łączy właściwości rozpuszczalnika i jego wzajemne oddziaływania z fragmentami łańcucha polimerowego otaczającego relaksującą sondę. Jest ona powiązana ze swobodą poruszania się segmentu polimerowego, którego masa cząsteczkowa wynosi około 2000 lub znacznie mniej w przypadku polimerów usieciowanych. Lepkość makroskopowa jest wielkością fizyczną, której wartość mierzy się, stosując konwencjonalne techniki wiskozymetryczne. W pracach [79-81] przedstawione zostało porównanie wyników pomiaru lokalnej lepkości za pomocą polaryzacji fluorescencji stopionego polietylenu. Z przedstawionych badań wynikało, że lepkość lokalna zwiększa się liniowo do pewnego stopnia polimeryzacji, po czym staje się niezależna od ciężaru cząsteczkowego powstałego polimeru. Zmiany właściwości mieszaniny polimeryzującej zachodzące w czasie procesu polimeryzacji bada się poprzez pomiary zmian intensywności fluorescencji oraz/lub właściwości spektroskopowych niewielkich cząsteczek sondy wprowadzonych do mieszaniny.

Zmiany wydajności kwantowej fluorescencji [73, 81-84], położenia maksimum fluorescencji [77], polaryzacji fluorescencji [80] oraz wydajności wewnątrzcząsteczkowego

[85] lub międzycząsteczkowego [75] tworzenia ekscymerów związane są zazwyczaj ze zmianami lokalnej lepkości w czasie procesu polimeryzacji lub zmian spowodowanych obecnością rozpuszczalnika w przypadku roztworów polimerów. Bardziej szczegółowe omówienie przedstawionych zagadnień można znaleźć w pracach przeglądowych [86].

Sondy spektroskopowe są w ostatnich latach bardzo często stosowane w badaniach fizykochemii polimerów oraz kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej.

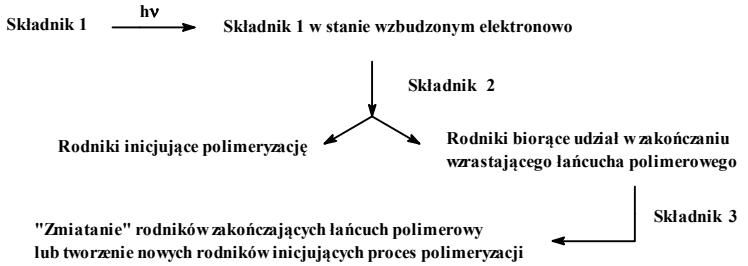
Bardzo ważną grupą sond spektroskopowych są fluoryzujące organiczne sole, w których zachodzi proces fotoindukowanego wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu (PET). Do tej grupy sond należą niesymetryczne barwniki polimetinowe o strukturze D-π-A, gdzie D i A oznaczają odpowiednio donor oraz akceptor.

Jako sondy spektroskopowe spośród barwników polimetinowych stosuje się barwniki należące do grupy hemicyjanin. Są to związki o niesymetrycznej budowie zawierające ugrupowanie elektronodonorowe i ugrupowanie elektronoakceptorowe połączone jedną bądź kilkoma grupami metinowymi [87]. Niesymetryczne barwniki polimetinowe z ugrupowaniami elektronodonorowym i elektronoakceptorowym umieszczonymi po przeciwnych stronach wiązania winylowego są szczególnie cenne, ponieważ ich właściwości spektroskopowe zależą od fizykochemicznych właściwości (ruchliwości oraz/lub lepkości) otaczającego je środowiska i dlatego mogą być stosowane jako sondy fluorescencyjne. Przypominają one sondy z przeniesieniem ładunku typu D-π-A lub D-σ-A [69, 70, 88, 89], jednak ich właściwości spektroskopowe są zupełnie inne. W czasie procesu polimeryzacji nie obserwuje się hipsochromowego przesunięcia maksimum emisji sondy, natomiast położenie ich maksimum fluorescencji tylko w niewielkim stopniu zależy od polarności rozpuszczalnika, dlatego sondy te często nazywane są sondami niesolwatochromowymi.

Struktury badanych jako sondy spektroskopowe niesymetrycznych barwników polimetinowych przedstawiono w podrozdziale 4.1.

1.3. TRÓJSKŁADNIKOWE UKŁADY FOTOINICJUJĄCE

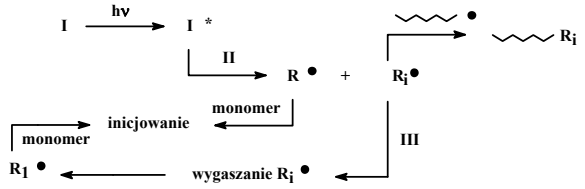
Układy trójskładnikowe, podobnie jak dwuskładnikowe, zawierają cząsteczkę absorbującą światło. Często są to barwnik oraz donor elektronu, którym prawie zawsze jest amina. Trzecim składnikiem jest zazwyczaj sól jodoniowa czy pochodna 1,3,5--triazyny [63, 90, 91]. Przyjmuje się, że jest on „zmiataczem" wolnych rodników biorących udział w zakończaniu wzrastającego łańcucha polimerowego. Związek ten, reagując z rodnikami barwnika, może utworzyć nowe rodniki inicjujące (schemat 5) [53, 92].



Schemat 5. Zasada działania trójskładnikowych układów fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową

W literaturze przedstawiono liczne hipotezy, tłumaczące zwiększoną efektywność trójskładnikowych układów fotoinicjujących w porównaniu z układami dwuskładnikowymi.

Podstawowym założeniem przyjętym dla trójskładnikowych układów fotoinicjujących, wykorzystujących proces przeniesienia elektronu jest to, że rodniki inicjujące polimeryzację tworzą się w wyniku reakcji pomiędzy cząsteczką (I) w stanie wzbudzonym elektronowo a związkiem (II) (schemat 6). Utworzone rodniki $R_i^{\bullet}$, odgrywające niekorzystną rolę (reakcja ze wzrastającym łańcuchem polimerowym), są wygaszane przez związek (III). Dobór odpowiedniego wygaszacza (III) pozwala na zwiększenie szybkości polimeryzacji jako wyniku zmniejszenia stężenia rodników biorących udział w terminacji wzrastającego łańcucha polimerowego i/lub utworzenia nowych rodników inicjujących.



Schemat 6. Rola trzeciego składnika w układach fotoinicjujących

Tego typu fotoinicjatory są stosunkowo rzadko opisywane w literaturze. Wśród nielicznych można wyróżnić następujące przykłady [46, 93-95]:

- keton/amina/tetrabromek węgla,
- keton/amina/sól oniowa,
- barwnik ksantenowy/amina/sól oniowa,
- keton/amina/sól żelaza(III),
- keton/pochodna bis-imidazolu/tiol,
- barwnik tioksantenowy/amina/pochodna 1,3,5-triazyny,
- barwnik tioksantenowy/sól N-alkoksypirydyniowa/sól boranowa.

W układach trójskładnikowych stosowane były barwniki: ksantenowe, tioksantenowe, kumaryna, ketokumaryna, tiazynowe oraz merocyjaniny [95]. Reakcje fotochemiczne zachodzące w układach, takich jak: benzofenon/amina/sól jodoniowa, tioksanten/amina/CBr_4, ketokumaryna/amina/sól jodoniowa, eozyna/amina/sól jodoniowa, barwnik tioksantenowy/amina/sól jodoniowa czy barwnik hemicyjaninowy/sól boranowa/sól N-alkoksypirydyniowa, były wcześniej badane i opisane w kilku artykułach [53, 96, 97]. Barwniki polimetinowe w trójskładnikowych układach fotoinicjujących nie były przedmiotem badań. Wyjątkiem są barwniki merocyjaninowe, dla których ustalono mechanizm tworzenia wolnych rodników [44].

1.3.1. Przykłady trójskładnikowych układów fotoinicjujących – doniesienia literaturowe

Trójskładnikowe układy fotoinicjujące po raz pierwszy zostały opisane w 1969 roku przez Rubina [98], Monroe i Weinera [99]. Proces tworzenia wolnych rodników zachodził w wyniku oderwania wodoru od donora atomu wodoru (alkohol izopropylo-

wy) przez znajdujący się w stanie wzbudzonym sensybilizator (benzofenon). Przeniesienie elektronu/atomu wodoru na trzeci składnik (kamforochinon) układu fotoinicjującego prowadziło do utworzenia drugiego rodnika inicjującego polimeryzację wolnorodnikową.

W 1982 roku Pebber [100] opisał przeniesienie elektronu w układach trójskładnikowych zawierających barwniki cyjaninowe w postaci agregatów typu J (sensybilizator), viologen (N,N'-dioktadecylo-4,4'-bipirydyl) (akceptor elektronu) oraz 7,8-dihydroksykumarynę (donor elektronu) zachodzące w stałych monowarstwach. W takich układach zachodziło wygaszanie fluorescencji barwnika zarówno przez donor, jak i akceptor elektronu. Wprowadzenie donora elektronu do układu dwuskładnikowego powodowało wzrost stężenia rodników viologenu będących produktami przeniesienia elektronu od barwnika w stanie wzbudzonym do viologenu w stanie podstawowym (supersensybilizacja). Supersensybilizacji nie obserwowano dla monomerów lub dimerów barwników cyjaninowych. Przeniesienie elektronu badano na podstawie wygaszania fluorescencji stanu wzbudzonego sensybilizatora. Produkt redukcji akceptora elektronu (rodnik viologenu, czas życia – kilka minut) obserwowano przy użyciu laserowej fotolizy błyskowej, a także za pomocą metody ESR. Tworzenie agregatów barwnika cyjaninowego zwiększyło efektywność przeniesienia elektronu w monowarstwach. W takim przypadku proces dyfuzji miał niewielki wpływ na szybkość przeniesienia elektronu [100].

W 1994 roku Fouassier i współpracownicy [101] opisali trójskładnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową akrylanów, zawierające keton/aminę/bromopochodną. Zastąpienie soli oniowej bromopochodną wyeliminowało małą stabilność drugiego koinicjatora. Jako ketony zastosowano: dibenzoil, 2,4-dietylotioksanten-9-on, benzofenon, chlorotioksanton, 2,2-dimetoksy-2-fenyloacetofenon. Spośród bromozwiązków przebadano: sulfon tribromometylofenylowy, 2,2-dibromoacetofenon, 2,2,2--tribromoacetofenon. Koinicjatorem była N,N-dietanolo-N-metyloamina. Mechanizm procesów fotochemicznych zachodzących w tych układach został ustalony za pomocą laserowej fotolizy błyskowej. Procesem pierwotnym było przeniesienie elektronu pomiędzy ketonem a aminą prowadzące do utworzenia rodnika ketylowego i rodnika aminy. Stałe szybkości przeniesienia elektronu wynosiły $1000 \div 2000 \times 10^6$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$. W polimeryzującej mieszaninie tworzenie rodników ketylowych konkurowało z wygaszaniem stanu wzbudzonego ketonu przez monomer (stałe szybkości wygaszania były o dwa rzędy wielkości mniejsze, niż dla wygaszania stanu wzbudzonego ketonu przez aminę). Kolejnym procesem dezaktywacji było przeniesienie elektronu z ketonu we wzbudzonym stanie trypletownym do znajdującej się w stanie podstawowym bromopochodnej (stałe szybkości wygaszania dla badanych układów fotoinicjujących mieściły się w granicach $11 \div 2600 \times 10^6$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$). Za pomocą laserowej fotolizy błyskowej obserwowano tworzenie kationorodnika 2,4-dietylotioksanten-9-onu przy długości fali 430 nm (podobne wyniki otrzymano dla układu: pochodna tioksantonu/sól oniowa). Związek bromu pełnił również rolę wygaszacza rodników ketylowych, biorących udział w zakończaniu wzrastającego łańcucha polimerowego. Efektem tego było zmniejszenie stałej szybkości terminacji (zmniejszenie stężenia rodników ketylowych) i tworzenie nowych rodników inicjujących polimeryzację wolnorodnikową (zwiększenie stężenia rodników $CBr_3^{\bullet}$), co spowodowało wzrost szybkości polimeryzacji [101].

Układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową akrylanów zawierające barwnik, aromatyczne kompleksy żelaza oraz pochodne N-fenyloglicyny opisali w 1996 roku w pracy [102] Fouassier i współpracownicy. W układach tych jako sensybilizatory

stosowano: 3-(2'-benzotiazorylo)-7-dietyloaminokumarynę oraz 3,3'-karbonylo-bis-7--dietyloaminokumarynę. Koinicjatorami były: heksafluorofosforan (η^6-chlorobenzeno)(η^6-cyklopentadienylo) żelaza(I) oraz cyjano-N-fenyloglicyna. Stałe szybkości wygaszania fluorescencji badanych sensybilizatorów przez kompleks żelaza(I) w roztworze octanu etylu wynosiły $1{,}4\times10^{10}$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$ (proces kontrolowany przez dyfuzję) i były większe od stałych szybkości wygaszania przez pochodną N-fenyloglicyny. Dlatego procesem pierwotnym zachodzącym w tego typu układach było przeniesienie elektronu pomiędzy barwnikiem we wzbudzonym stanie singletowym lub trypletowym a aromatycznym kompleksem żelaza. Zmiana energii swobodnej procesu przeniesienia elektronu, wyznaczona na podstawie równania Rehma-Wellera, wynosiła -28 $kJ\cdot mol^{-1}$. Zredukowany kompleks żelaza posiadał częściowo strukturę rodnikową, ponieważ zredukowana forma kompleksu wykazuje tendencję do dimeryzacji. W kolejnym etapie, zredukowany kompleks żelaza odrywał atom wodoru od pochodnej N-fenyloglicyny, co powodowało utworzenie rodników inicjujących polimeryzację akrylanu. W dwuskładnikowym układzie barwnik/amina w procesie pierwotnym tworzył się rodnik ketylowy sensybilizatora biorący udział w zakończaniu wzrastającego łańcucha polimerowego. W przypadku układu trójskładnikowego: barwnik/kompleks żelaza/pochodna N-fenyloglicyny, rodnik ketylowy sensybilizatora nie tworzył się z uwagi na dużo większą wydajność kwantową procesu wygaszania stanu wzbudzonego sensybilizatora przez kompleks żelaza [102].

Kolejnym przykładem trójskładnikowych układów fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową są opisane przez Fouassiera i współpracowników w 1997 roku układy barwnik/aromatyczny kompleks żelaza/pochodna N-fenyloglicyny [103]. W badaniu kinetyki polimeryzacji zastosowano następujące barwniki: 3-(2'-benzotiazorylo)-7--dietyloaminokumarynę, 3-(2'-karbonylo)-bis-7-dietyloaminokumarynę oraz aromatyczne kompleksy żelaza, takie jak: heksafluorofosforan (η^6-izopropylobenzeno) (η^5-cyklopentadienylo) żelaza(II) oraz heksafluorofosforan (η^6-heksametylobenzeno) (η^5-cyklopentadienylo) żelaza(II), a także N-(3-cyjanofenylo)glicynę [103]. Stałe szybkości wygaszania stanu wzbudzonego barwnika przez kompleksy żelaza wynosiły $1{,}3\times10^{10}$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$ i były dużo większe od stałych szybkości wygaszania przez pochodną N-fenyloglicyny. Stąd procesem pierwotnym zachodzącym w układzie trójskładnikowym była reakcja pomiędzy wzbudzonym stanem singletowym bądź trypletowym barwnika a aromatycznym kompleksem żelaza. Z obliczonych na podstawie równania Rehma-Wellera wartości zmiany energii swobodnej procesu przeniesienia elektronu wiadomo, że wygaszanie fluorescencji barwnika nie powinno zachodzić w wyniku przeniesienia elektronu (ΔG_{el} od -2 do 17 $kJ\cdot mol^{-1}$), lecz w wyniku przeniesienia energii. Wyniki laserowej fotolizy błyskowej potwierdziły przypuszczenie, że wygaszanie stanu wzbudzonego barwnika było procesem wygaszania fizycznego (nie obserwuje się żadnych zmian w widmie absorpcji przejściowej triplet-triplet barwników po dodaniu kompleksu żelaza). W kolejnym etapie, pochodna N-fenyloglicyny reagowała z aromatycznym kompleksem żelaza.

W 2000 roku Padon i współpracownicy opisali [91] fotoinicjujące układy o składzie: błękit metylenowy/N,N-dietanolo-N-metyloamina/chlorek difenylojodoniowy. Jest to przykład układu, w którym rolę sensybilizatora pełnił rzadko opisywany barwnik posiadający ładunek dodatni i stąd nie występowały tutaj żadne oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy sensybilizatorem a drugim koinicjatorem. Uprościło to znacznie schemat procesów pierwotnych i następczych, zachodzących po akcie absorpcji światła.

Ze wzrostem stężenia aminy lub soli jodoniowej obserwowano wzrost szybkości polimeryzacji. Każdy ze składników układu fotoinicjującego miał więc wpływ na szybkość tego procesu. Dwuskładnikowy układ błękit metylenowy/N,N-dietanolo-N-metyloamina/ inicjował polimeryzację wolnorodnikową z szybkością dużo większą niż obserwowana w przypadku układu błękit metylenowy/sól jodoniowa (reakcja bardzo wolna). Należy zaznaczyć, że sam błękit metylenowy również inicjował polimeryzację wolnorodnikową, jednak szybkość tego procesu była bardzo mała. Grupa aminowa obecna w cząsteczce barwnika jest donorem elektronu dla innej wzbudzonej elektronowo cząsteczki błękitu metylenowego. Powstałe rodniki mogą inicjować reakcję łańcuchową. Procesem pierwotnym w trójskładnikowych układach fotoinicjujących było przeniesienie elektronu od aminy do barwnika w stanie wzbudzonym. Produktami tej reakcji były: kationorodnik aminy, rodnik błękitu metylenowego i jon chlorkowy. W następnym etapie, kationorodnik aminy odłączał proton, który reagował z jonem chlorkowym, dając chlorowodór i trzeciorzędowy rodnik aminy inicjujący polimeryzację. Powstały rodnik barwnika nie inicjował polimeryzacji natomiast powodował jej zakończanie. Sól jodoniowa reagowała z rodnikiem sensybilizatora, dając barwnik w stanie podstawowym i rodnik difenylojodoniowy, który ulegał szybkiej dekompozycji do jodobenzenu i rodnika fenylowego (inicjującego polimeryzację). W tych układach sól jodoniowa pełniła podwójną rolę: regenerowała błękit metylenowy i zastępowała nieaktywne, terminujące rodniki sensybilizatora na aktywne w procesie inicjowania polimeryzacji wolne rodniki [91].

Kolejnym przykładem trójskładnikowych układów fotoinicjujących są opisane przez Fouassiera i współpracowników w 2000 roku [96] połączenia izopropylotioksantonu, aminy i dwufunkcyjnego fotoinicjatora benzofenonoketosulfonu. Wprowadzenie izopropylotioksantonu do układu fotoinicjującego benzofenonoketosulfon/amina zwiększyło szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej około 1,5-krotnie. Było to wynikiem reakcji pomiędzy 2-izopropylotioksantonem we wzbudzonym stanie trypletowym a benzofenonoketosulfonem. Na podstawie wyznaczonych dodatnich wartości zmiany energii swobodnej procesu przeniesienia elektronu wiadomo, że przeniesienie elektronu od 2-izopropylotioksantonu w stanie wzbudzonym do benzofenonoketosulfonu oraz proces odwrotny nie były możliwe. 2-Izopropylotioksanton w stanie wzbudzonym był efektywnie wygaszany przez N,N-dietanolo-N-metyloaminę. Mechanizm procesów zachodzących w układach fotoinicjujących po akcie absorpcji światła ustalono za pomocą laserowej fotolizy błyskowej. Dodatek N,N-dietanolo-N-metyloaminy do układu 2-izopropylotioksanton/benzofenonoketosulfon spowodował: a) skrócenie czasu życia wzbudzonego stanu trypletowego tioksantonu obserwowanego przy długości fali 640 nm, b) utworzenie rodnika ketylowego tioksantonu (480 nm), c) powstanie pasma absorpcji przy długości fali 750 nm, które było wynikiem nałożonych pasm absorpcji stanu trypletowego tioksantonu, anionorodnika tioksantonu oraz kationorodnika benzofenonoketosulfonu [96].

Wprowadzenie bis(trichlorometylo)-1,3,5-triazyny do dwuskładnikowego układu barwnik/amina spowodowało zwiększenie szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej w zakresie światła widzialnego. W układach takich pochodna 1,3,5-triazyny pełniła rolę inhibitora zmniejszającego stężenie rodników barwnika powstałych w procesie pierwotnym, to jest w reakcji pomiędzy barwnikiem w stanie wzbudzonym i aminą. Grotzinger i współpracownicy [46] w 2001 roku do badania kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej zastosowali następujące pochodne triazyny: 2,4,6-tris(trichlorometylo)-1,3,5-triazynę, 2-(4'-metoksyfenylo)-4,6-bis(trichlorometylo)-1,3,5-triazynę oraz

2-(4'-metoksy-1'-naftylo)-4,6-bis(trichlorometylo)-1,3,5-triazynę. Jako sensybilizatory stosowane były: sól disodowa różu bengalskiego, eozyna Y i fenosafranina. Spośród amin badano: N,N-dietanolo-N-metyloaminę, N,N,N-trialliloaminę, N,N,N-trietyloaminę, N-fenyloglicynę, 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan i N,N-dimetyloanilinę. W przypadku układu dwuskładnikowego zawierającego jeden z barwników i pochodną 1,3,5-triazyny nie obserwowano tworzenia się rodników inicjujących polimeryzację w wyniku bezpośredniej sensybilizacji pochodnej 1,3,5-triazyny. Jednak dodatek 1,3,5-triazyny do układu barwnik/amina miał synergiczny wpływ na obserwowaną szybkość polimeryzacji. Zwiększenie szybkości inicjowania przez układy trójskładnikowe było obserwowane tylko w przypadku amin wykazujących właściwości protonodonorowe po procesie przeniesienia elektronu. Stałe szybkości wygaszania wzbudzonego stanu singletowego badanych barwników przez pochodne 1,3,5-triazyny wynosiły około 8×10^{9} $M^{-1}\cdot s^{-1}$. Obliczone wartości energii swobodnej procesu przeniesienia elektronu i wyniki laserowej fotolizy błyskowej pozwoliły wnioskować, że procesem pierwotnym było przeniesienie elektronu od aminy do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym. Procesem następczym było przeniesienie atomu wodoru od kationorodnika aminy ($AH^{\bullet+}$) do anionorodnika barwnika ($D^{\bullet-}$) prowadzące do otrzymania rodnika aminoalkilowego ($A^{\bullet}$), dobrego inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej i produktu redukcji barwnika. Ponieważ wydajność powrotnego przeniesienia elektronu była mniejsza dla stanu singletowego sensybilizatora, rodniki inicjujące polimeryzację tworzone były głównie w wyniku dezaktywacji wzbudzonego stanu trypletowego. Stałe szybkości wygaszania fluorescencji barwników ksantenowych przez N,N-dietanolo-N-metyloaminę i pochodną 1,3,5--triazyny miały porównywalne wartości. Wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez układ trójskładnikowy w porównaniu z dwuskładnikowym układem barwnik/amina był wynikiem reakcji następczych pomiędzy pochodną 1,3,5-triazyny a produktami przejściowymi, powstałymi w procesie pierwotnym. Wiadomo, że rodniki barwników ksantenowych (różu bengalskiego, erytrozyny) są rodnikami zakończającymi wzrastający łańcuch polimerowy. Ulegają one także reakcji z rodnikami aminoalkilowymi. Wzajemne więc oddziaływanie rodników barwnika ($RBH^{\bullet}$) z pochodną 1,3,5-triazyny zmniejszało stężenie rodników zakończających wzrastający łańcuch polimerowy i prowadziło do utworzenia nowych rodników inicjujących polimeryzację [46].

Mechanizm inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez układ trójskładnikowy zawierający eozynę, N,N-dietanolo-N-metyloaminę i chlorek difenylojodoniowy został opisany w 2001 roku przez Padon i współpracowników [104]. Polimeryzacja wolnorodnikowa inicjowana przez układ trójskładnikowy zachodziła z większą szybkością niż inicjowana przez układy dwuskładnikowe: barwnik/amina oraz barwnik/sól jodoniowa. Eozyna ulegała reakcjom fotochemicznym zarówno z N,N-dietanolo-N-metyloaminą, jak również z solą jodoniową, jednak proces fotowybielania barwnika zachodził szybciej w obecności soli jodoniowej niż w obecności aminy. Pomimo że rodniki inicjujące polimeryzację przy zastosowaniu układu dwuskładnikowego powstały w reakcji pomiędzy eozyną i aminą, w układzie trójskładnikowym reakcja ta nie miała znaczenia. W takim układzie amina redukowała rodnik barwnika utworzony w reakcji utleniania zachodzącej pomiędzy eozyną a solą jodoniową, powodując powstanie barwnika w stanie podstawowym i rodników aminowych inicjujących polimeryzację wolnorodnikową. Procesem pierwotnym w układzie eozyna/N,N-dietanolo-N-metyloamina/chlorek difenylojodoniowy było przeniesienie elektronu od eozyny we wzbudzonym stanie trypletowym do soli jodoniowej, jednak tak powstałe wolne rodniki inicjowały polimeryzację z małą szybkością. Wtórnym procesem fotochemicznym było przeniesienie elektronu od aminy

do znajdującej się w stanie wzbudzonym eozyny, prowadzące do otrzymania wolnych rodników bardziej efektywnych w inicjowaniu polimeryzacji. W układzie trójskładnikowym reakcja ta była ograniczona przez konkurencyjną reakcję eozyny z solą jodoniową. Z powodu wyraźnych różnic w szybkościach tych dwóch równoległych reakcji wysunięto wniosek, że w układzie trójskładnikowym rodniki inicjujące polimeryzację powstawały w wyniku reakcji wtórnej pomiędzy aminą i kationorodnikiem barwnika otrzymanym w pierwotnym procesie przeniesienia elektronu od sensybilizatora do znajdującej się w stanie podstawowym soli jodoniowej [104].

W 2001 roku Fouassier i Simonin-Catilaz [95] opisali fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową wieloskładnikowe układy, w skład których wchodziły: barwnik ksantenowy, sól żelaza, nadtlenek wodoru i amina. Składnikami układu były: heksafluorofosforan (η^5-2,4-cyklopentadien-1-ylo)[(1,2,3,4,5,6,η)-(1-metyloetylo)-fenylo]żelaza(II), wodoronadtlenek kumenu, barwniki: róż bengalski i tionina oraz N,N-dietanolo-N-metyloamina. Te czteroskładnikowe układy fotoinicjujące znalazły zastosowanie przemysłowe w tworzeniu trwałych, barwnych powłok polimerowych (o grubości 200÷400 μm) zawierających do 20% pigmentów nieorganicznych lub 5% pigmentów organicznych. Mechanizm procesów fotochemicznych zachodzących w czteroskładnikowym układzie został ustalony na podstawie wyników laserowej fotolizy błyskowej. Fotoliza aromatycznych kompleksów żelaza(II) w roztworze acetonitrylu prowadziła do utworzenia nietrwałego kompleksu, który ulegał rozkładowi na ferocen i jony żelaza(II). W obecności utleniaczy, np. wodoronadtlenków szybkość tworzenia produktów fotolizy kompleksu żelaza(II) zmniejszała się. Możliwe były dwa procesy: redukcja żelaza(II) do żelaza(I) lub utlenianie żelaza(II) do żelaza(III). W układach tych zachodziły następujące reakcje: a) utlenienie żelaza(II) do żelaza(III) w obecności tlenu, b) sól żelaza(II) w obecności czynnika utleniającego wodoronadtlenku kumenu ulegała utlenieniu do soli żelaza(III), c) w układzie trójskładnikowym barwnik/sól żelaza(II)/wodoronadtlenek kumenu, barwnik powodował fotosensybilizowaną fotodegradację soli żelaza(II), a sam ulegał redukcji do bezbarwnej formy leuco. Rodniki inicjujące polimeryzację powstawały więc: a) w wyniku bezpośredniej fotolizy soli żelaza(II), b) w wyniku fotosensybilizacji soli żelaza(II) przez barwniki ksantenowe w obecności aminy i wodoronadtlenku, c) w wyniku reakcji pierwotnej pomiędzy barwnikiem w stanie wzbudzonym a aminą prowadzącej do utworzenia rodników barwnika [95].

Kolejnym przykładem układów fotoinicjujących badanych jako fotoinicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej są opisane przez Fouassiera i współpracowników [105] układy kumaryna (lub ketokumaryna)/pochodna bis-imidazolu/merkaptobenzoksazol (lub tytanocen, lub estry oksymowe). Na podstawie wyników uzyskanych metodą laserowej fotolizy błyskowej ustalono, że rodniki inicjujące proces polimeryzacji powstawały w wyniku przeniesienia elektronu pomiędzy kumaryną a pozostałymi składnikami układu fotoinicjującego. Natomiast w przypadku ketokumaryny zachodziło przeniesienie energii na bis-imidazol i przeniesienie atomu wodoru z pochodnej benzoksazolu. Stałe szybkości wygaszania fluorescencji kumaryny przez pochodne bis-imidazolu i tytanocenu były o około jeden rząd wielkości większe niż wygaszanie przez donory atomu wodoru, takie jak: 2-merkaptobenzoksazol (**MO**), czy 2-merkaptobenzotiazol (**MS**). Laserowa fotoliza błyskowa roztworu kumaryny w obecności pochodnej bis-imidazolu prowadziła do otrzymania rodników imidazolowych, których rekombinacja dała pochodną bis-imidazolu [105].

Grotzinger i współpracownicy w 2003 roku opisali [94] trójskładnikowe układy fotoinicjujące składające się z barwnika, aminy i pochodnej 1,3,5-triazyny. Jako koini-

cjatory stosowane były: 2-(4'-metoksyfenylo)-4,6-bis(trichlorometylo)-1,3,5-triazyna oraz N,N-dietanolo-N-metyloamina. Rolę sensybilizatora pełniły erytrozyna B, oranż akrydynowy, acriflawina, 3-butoksy-5,7-dijodo-6-fluoron oraz 3-hydroksy-2,4,5,7--tetrajodo-6-fluoron. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące zawierające jeden z wymienionych barwników i pochodną 1,3,5-triazyny nie inicjowały polimeryzacji wolnorodnikowej, ponieważ wzajemne oddziaływanie składników układu nie prowadziło do otrzymania wolnych rodników. Dodatek pochodnej 1,3,5-triazyny do układu barwnik/amina spowodował wzrost szybkości polimeryzacji. Efekt synergiczny miał miejsce tylko w przypadku zastosowania amin będących donorem atomu wodoru po procesie utlenienia przez barwnik w stanie wzbudzonym (pierwotny proces fotochemiczny). Większą szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej od powszechnie stosowanych układów fotoinicjujących: eozyna/N,N-dietanolo-N-metyloamina/, czy róż bengalski/N,N-dietanolo-N-metyloamina/ wykazywał trójskładnikowy układ: oranż akrydynowy/N,N-dietanolo-N-metyloamina/ pochodna 1,3,5-triazyny. Naświetlanie światłem widzialnym opisanych układów fotoinicjujących prowadziło do utworzenia stanu wzbudzonego barwnika. Dezaktywacja stanu wzbudzonego była procesem wygaszania fluorescencji przez N,N-dietanolo-N-metyloaminę i pochodną 1,3,5-triazyny. Obydwa procesy charakteryzowały różne wartości stałych szybkości wygaszania. Wygaszanie stanu wzbudzonego barwnika przez aminę powodowało utworzenie rodników inicjujących (rodniki aminoalkilowe) oraz protonowanej zredukowanej formy barwnika (BarwnikH$^{\bullet}$) biorącego udział w zakończaniu wzrastającego łańcucha wielkocząsteczkowego. Efekt inhibitujący rodników BarwnikH$^{\bullet}$ zależał od wydajności ich reakcji z pochodną 1,3,5-triazyny. Ze względu na ich właściwości redukujące dochodziło do redukcji triazyny i odtworzenia barwnika. W układach tych pochodna 1,3,5-triazyny była akceptorem elektronu w stanie podstawowym [94].

Bardzo efektywne czteroskładnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową eteru winylowego imidu kwasu maleinowego i eteru allilowego imidu kwasu maleinowego, dające po 10 s naświetlania prawie 100% stopień konwersji monomeru, opisali Burget i inni w 2003 roku [106]. Składnikami układu fotoinicjującego były: pochodna soli żelaza(I), róż bengalski, N,N-dietanolo-N-metyloamina oraz wodoronadtlenek kumenu. Opisany układ fotoinicjujący był nietrwały przy długościach fali powyżej 500 nm. Fotosensybilizator i sól żelaza(I) tworzyły wewnątrzcząsteczkową parę jonową, co spowodowało, że procesem pierwotnym było przeniesienie elektronu (niezależne od szybkości dyfuzji), prowadzące do redukcji soli żelaza(I) do żelaza(0). W kolejnym etapie żelazo(0) reagowało z tlenem cząsteczkowym, dając anionorodnik tlenowy, a także z wodoronadtlenkiem kumenu, prowadząc do otrzymania rodnika alkoksylowego. Procesy dezaktywacji wzbudzonego stanu trypletowego różu bengalskiego w obecności imidu kwasu maleinowego, eteru allilowego monomeru lub kompleksu charge transfer utworzonego z imidu i eteru allilowego bądź eteru winylowego nie miały wpływu na oddziaływanie składników pary jonowej róż bengalski/sól żelaza(I). Jednak redukcja imidu przez żelazo(0) (prowadząca do otrzymania w obecności donorów atomu wodoru rodników inicjujących polimeryzację) konkurowała z redukcją wodoronadtlenku kumenu. Oprócz rodników ketylowych, pozostałe rodniki inicjowały polimeryzację wolnorodnikową [106].

Dwu- lub trzykrotny wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji przez dwuskładnikowy układ barwnik ksantenowy (róż bengalski, eozyna)/amina osiągnięto przez dodanie aromatycznych pochodnych karbonylowych (monooksymy lub O-acylomonooksymy) [33].

W procesach laserowego obrazowania znalazły zastosowanie bardzo efektywne trójskładnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową akrylanu fenoksydietylenoglicerolu, zawierające ketokumarynę, aminę (N-fenyloglicyna) i sól oniową (chlorek difenylojodoniowy). Rodniki inicjujące polimeryzację tworzone były w pierwotnym procesie fotochemicznym (przeniesienie elektronu od aminy do ketokumaryny we wzbudzonym stanie trypletowym), a także w procesie przeniesienia elektronu ze wzbudzonego stanu trypletowego ketokumaryny na znajdujący się w stanie podstawowym kompleks soli oniowej i N-fenyloglicyny. Powstałe w procesie pierwotnym rodniki ketokumaryny po przyłączeniu atomu wodoru były rodnikami zakończającymi wzrastający łańcuch polimerowy [33].

W roku 2003 opisano proces polimeryzacji wolnorodnikowej akrylamidu inicjowanej przez rozpuszczalny w wodzie układ zawierający safraninę-T w obecności trietanoloaminy jako koinicjatora [107]. Maksymalną szybkość inicjowania polimeryzacji osiągnięto dla stężenia trietanoloaminy wynoszącego 0,03 M. Powyżej tego stężenia obserwowano spadek szybkości polimeryzacji, w przeciwieństwie do polimeryzacji metakrylanu 2-hydroksyetylu inicjowanej przez ten sam układ fotoinicjujący. Wprowadzenie do dwuskładnikowego układu chlorku difenylojodoniowego spowodowało wzrost szybkości polimeryzacji. Najlepsze efekty osiągnięto dla stężenia soli oniowej równego 0,1 M. Gómez i współpracownicy [107] badali wpływ akryloamidu i soli oniowej na właściwości wzbudzonego stanu trypletowego safraniny T stosując laserową fotolizę błyskową. Obecność monomeru powodowała skrócenie czasu życia wzbudzonego stanu trypletowego safraniny T. Nie obserwowano natomiast żadnych zmian w widmie absorpcji przejściowej T-T w obecności chlorku difenylojodoniowego o stężeniu 0,025 M. Natomiast dla stężenia soli jodoniowej 0,022 M wydajność tworzenia wzbudzonego stanu trypletowego zwiększyła się o ponad 60% i czas życia stanu wzbudzonego ulegał skróceniu. Nie obserwowano liniowej zależności wygaszania fluorescencji monoprotonowanego wzbudzonego stanu trypletowego safraniny T przez trietanoloaminę. Powodem tego było przeniesienie atomu wodoru z monoprotonowanego wzbudzonego stanu trypletowego na aminę, w którym powstawał nieprotonowany wzbudzony stan trypletowy safraniny T. W kolejnym etapie zachodził wolniejszy proces przeniesienia elektronu od aminy do zdeprotonowanej safraniny T we wzbudzonym stanie trypletowym, dając anionorodnik safraniny i kationorodnik aminy. Kationorodnik aminy ulegał szybkiemu procesowi oderwania atomu wodoru, dając aktywne w procesie inicjowania rodniki aminoalkilowe. Naświetlanie safraniny T w obecności trietanoloaminy prowadziło do efektywnego wybielenia barwnika. Zwiększenie szybkości inicjowania polimeryzacji obserwowane po dodaniu soli oniowej było spowodowane reakcją następczą, tj. przeniesieniem elektronu od zredukowanej formy barwnika utworzonej po pierwotnym procesie przeniesienia elektronu do kationu difenylojodoniowego. Powstała zdeprotonowana postać safraniny T w stanie podstawowym ulegała protonacji. Natomiast rodniki fenylowe otrzymane w wyniku rozpadu rodnika soli oniowej inicjowały kolejny łańcuch polimerowy [107].

Wpływ podstawnika w cząsteczce imidu kwasu maleinowego na polimeryzację wolnorodnikową diakrylanu 1,6-heksanediolu inicjowaną przez trójskładnikowy układ fotoinicjujący opisali w 2003 roku Clark i inni [108]. Badane układy zawierały: N-podstawione pochodne imidu kwasu maleinowego, N,N-dietanolo-N-metyloaminę i benzofenon. Obecność podstawnika N-alifatycznego w cząstecze imidu kwasu maleinowego powodowała nieznaczny wzrost obserwowanej szybkości polimeryzacji w porównaniu z niepodstawionym imidem kwasu maleinowego. W przypadku pochodnych

N-arylowych rodzaj podstawnika i miejsce podstawienia (pozycje *orto* i *para*) w pierścieniu fenylowym miały wpływ na szybkość inicjowania polimeryzacji.

W układzie trójskładnikowym benzofenon/N,N-dietanolo-N-metyloamina/imid kwasu maleinowego fotoredukcja benzofenonu i następnie przeniesienie atomu wodoru prowadziły do otrzymania rodnika aminoalkilowego i rodnika semipinakolowego. Procesem następczym było przeniesienie elektronu/przeniesienie atomu wodoru od rodnika semipinakolowego do imidu kwasu maleinowego w stanie podstawowym, prowadzące do otrzymania rodnika imidu kwasu bursztynowego i benzofenonu w stanie podstawowym. Chemiczna sensybilizacja w opisanym układzie prowadziła do otrzymania dwóch rodników: aminoalkilowego i imidu kwasu bursztynowego, inicjujących polimeryzację wolnorodnikową dwufunkcyjnego akrylanu [108].

W celu zwiększenia szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej triakrylanu etyloksowanego trimetylolopropanu w roztworze wodnym przez klasyczny dwuskładnikowy układ zawierający błękit metylenowy i trietanoloaminę jako akcelerator zastosowano kompleksy kobaltu. Szybkość inicjowania polimeryzacji była większa niż dla poprzednio opisanego układu błękit metylenowy/trietanoloamina/chlorek difenylojodoniowy. Efekt zwiększenia szybkości polimeryzacji był wynikiem podwójnego cyklu utleniania-redukcji, zachodzącego pomiędzy błękitem metylenowym i kompleksem kobaltu. Jako akceleratory stosowano trichlorek heksaaminokobaltu(III) oraz tris(2,4-pentanodiono)kobaltu(III) [109].

Cavitt i współpracownicy w 2004 roku opisali [110] proces inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej diakrylanu 1,6-heksanediolu przez trójskładnikowe układy zawierające bezwodnik kwasu 2-metylomaleinowego lub bezwodnik kwasu 2,3-dimetylomaleinowego. Rolę sensybilizatora pełniły benzofenon i 4-benzoylobifenyl lub izopropylotioksanton, natomiast koinicjatora trzeciorzędowe aminy N,N-dietanolo-N--metyloamina. Dodatek 0,01% wag. bezwodnika kwasu maleinowego do dwuskładnikowego układu: diaryloketon/amina spowodował trzykrotny wzrost szybkości polimeryzacji. W układzie tym rodnik diaryloketylowy, powstały w wyniku przeniesienia atomu wodoru z aminy na wzbudzony stan trypletowy diaryloketonu, ulegał utlenieniu przez posiadającą deficyt elektronów N-podstawioną pochodną bezwodnika kwasu maleinowego. W powyższym procesie powstawały diaryloketon w stanie podstawowym i rodnik 2,3-dimetylomaleinowy. Obydwa rodniki otrzymane w procesach przeniesienia elektronu/przeniesienia atomu wodoru, tj. rodniki α-aminoalkolowe i rodniki 2,3-dimetylomaleinowe inicjowały polimeryzację wolnorodnikową. Zakończające łańcuch polimerowy rodniki diaryloketylowe zostały zastąpione przez rodniki inicjujące, dlatego szybkość polimeryzacji wzrosła. Stałe szybkości wygaszania fluorescencji diaryloketonu przez obydwa koinicjatory (aminę i pochodną bezwodnika kwasu maleinowego) miały ten sam rząd wielkości ($1 \div 6 \times 10^9$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$). Największe stałe szybkości wygaszania przez aminę i bezwodnik kwasu maleinowego obserwowano dla benzofenonu i tioksantenu. W obecności N,N-dietanolo-N-metyloaminy proces wygaszania zachodził około siedem razy szybciej niż w przypadku bezwodnika kwasu maleinowego [110].

Do inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej diakrylanu 1,6-heksanodiolu stosowane były również układy trójskładnikowe zawierające N-aryloftalimidy, diaryloketony oraz trzeciorzędowe aminy (Cavitt i inni, 2004 r.) [111]. Wprowadzenie N-aryloftalimidu do dwuskładnikowego układu zawierającego tioksanton oraz N,N-dietanolo--N-metyloaminę spowodowało około dwukrotny wzrost szybkości polimeryzacji dwufunkcyjnego monomeru. Największy wzrost szybkości obserwowano dla pochodnych N-aryloftalimidu posiadających silne podstawniki elektronoakceptorowe, na przykład

grupę ≡CN. Wyznaczone stałe szybkości wygaszania stanu wzbudzonego sensybilizatora przez pochodną N-aryloftalimidu były o jeden rząd wielkości mniejsze od stałych wygaszania przez N,N-dietanolo-N-metyloaminę. Stałe szybkości wygaszania rodnika semipinakolowego (τ=30,6 μs) przez pochodne N-aryloftalimidu wynosiły około $1{,}5\times10^{6}$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$ i były wynikiem przeniesienia elektronu od rodnika semipinakolowego do pochodnej N-aryloftalimidu w stanie podstawowym. Pochodne N-aryloftalimidu zawierające podstawnik elektronodonorowy nie wygaszały rodnika semipinakolowego. Procesem pierwotnym w układzie trójskładnikowym było przeniesienie elektronu/atomu wodoru od N,N-dietanolo-N-metyloaminy do znajdującego się w stanie wzbudzonym diaryloketonu, co doprowadziło do otrzymania rodnika ketylowego i rodników α-aminowych, które inicjowały polimeryzację. Rodnik ketylowy w obecności N-aryloftalimidu ulega utlenieniu, tworząc anionorodnik N-aryloftalimidu i trwały kationorodnik ketylowy. Następnie zachodziło przeniesienie atomu wodoru, w wyniku którego powstały diaryloketon w stanie podstawowym i rodnik ketylowy N-aryloftalimidu, który inicjował polimeryzację wolnorodnikową lub ulegał przegrupowaniu do rodnika benzoylowego również inicjującego proces polimeryzacji [111].

W 2004 roku Kim i Scranton opisali [112] rolę soli difenylojodoniowej w trójskładnikowych układach fotoinicjujących zawierających błękit metylenowy i donor elektronu (amina). Dodatek soli jodoniowej powodował wzrost szybkości polimeryzacji z dwóch powodów: (1) zużycia nieaktywnych rodników błękitu metylenowego i utworzenia aktywnych rodników fenylowych, (2) ograniczenia rekombinacji rodnika błękitu metylenowego i kationorodnika aminy. Z uwagi na dodatni ładunek sensybilizatora i soli jodoniowej występowało pomiędzy nimi silne działanie odpychające. Zastosowanie jako donora elektronu N-fenyloglicyny spowodowało pięciokrotny wzrost szybkości polimeryzacji w stosunku do amin: N,N-dietanolo-N-metyloaminy, trietanoloaminy, trietyloaminy. Przyczyną tego było ograniczenie powrotnego przeniesienia elektronu, z uwagi na bardzo szybki i nieodwracalny rozpad kationorodnika N-fenyloglicyny. W układzie trójskładnikowym zachodziły dwa konkurencyjne procesy: rekombinacja rodnika barwnika i kationorodnika trzeciorzędowej aminy oraz przeniesienie elektronu od rodnika sensybilizatora do soli jodoniowej znajdującej się w stanie podstawowym. Z uwagi na bardzo małą toksyczność, błękit metylenowy mógł znaleźć zastosowanie w biomedycynie [112].

Kolejnym przykładem trójskładnikowych układów fotoinicjujących są opisane w 2005 roku przez Suzuki i współpracowników [113] barwnikowe układy zawierające 2-merkaptobenzotiazol. Badania dotyczyły połączeń barwnika aminostyrylowego (2-[*p*-(dietyloamino)styrylo]nafto[1,2-d]triazolu) i 2,2'-bis(2-chlorofenylo)-4,4',5,5'--tetrafenylo-1,1'-bis-1H-imidazolu jako koinicjatora. Zwiększona szybkość inicjowania polimeryzacji metakrylanu metylu po wprowadzeniu 2-merkaptobenzotiazolu (**MS**) była prawdopodobnie wynikiem przeniesienia elektronu od 2-merkaptobenzotiazolu do barwnika, który w procesie pierwotnym był donorem elektronu w stosunku do pochodnej imidazolu. Mechanizm reakcji zachodzących w układzie trójskładnikowym ustalono za pomocą nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej. Widmo absorpcji przejściowej roztworu zawierającego sensybilizator w obecności 2-merkaptobenzotiazolu było takie samo jak widmo otrzymane w wyniku naświetlania roztworu zawierającego sam barwnik aminostyrylowy. Jednak intensywność absorpcji wzrastała wraz ze wzrostem stężenia 2-merkaptobenzotiazolu. Postawiono dwie hipotezy tłumaczące otrzymane wyniki. Pierwsza uwzględniała przeniesienie elektronu od 2-merkaptobenzotiazolu do barwnika znajdującego się w stanie wzbudzonym (możliwy z termodynamicznego

punktu widzenia). W procesie tym powstawały rodniki tiylowe, będące dobrymi inicjatorami polimeryzacji. Drugą możliwością było generowanie wzbudzonego stanu trypletowego barwnika. Po to, aby ją potwierdzić Suzuki i współpracownicy [113] badali przeniesienie energii tryplet-tryplet od ketonu Michlera do barwnika aminostyrylowego. Na podstawie otrzymanych wyników ustalono, że w obecności 2-merkaptobenzotiazolu zachodziły dwa procesy przeniesienia elektronu ze wzbudzonego stanu singletowego i trypletowego barwnika aminostyrylowego do pochodnej imidazolu, co zwiększało stężenie rodników imidazolowych inicjujących polimeryzację [113].

W 2005 roku Oxman opisał [114] zastosowanie trójskładnikowych układów zawierających kamforochinon jako sensybilizator, aminę (donor elektronu) i sól diarylojodoniową w procesie inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej akrylanów i epoksydów. Po to, aby przeniesienie elektronu było możliwe, potencjał utleniania aminy musiał być mniejszy od 1,34 V w przypadku przeniesienia elektronu do kamforochinonu we wzbudzonym stanie singletowym oraz od 0,94 V w przypadku stanu trypletowego. Prowadziło to do otrzymania dwóch rodników inicjujących polimeryzację. Kolejnym warunkiem inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej według hybrydowego mechanizmu kationowego była mała zasadowość donora elektronu, ponieważ protonacja donora elektronu była procesem konkurencyjnym dla kationowej reakcji propagacji, przeciwjon zawarty w soli jodoniowej nie mógł być nukleofilowy (na przykład heksafluoroantymonian lub heksafluorofosforan). Jeżeli donor elektronu był zbyt zasadowy, reagował on głównie z centrami aktywnymi, uniemożliwiając zajście polimeryzacji kationowej. Po to, aby mogła zajść polimeryzacja kationowa, pK_b donora elektronu musiało być większe od 8. Do badań wykorzystano następujące donory elektronu: tetrahydrofuran, 1,4-dimetoksybenzen, N,N-dimetyloacetamid, 1,2,4-trimetoksybenzen, dimetylobenzyloaminę, benzoesan 4-(N,N-dimetyloamino)etylu, kwas 4-(N,N-dimetyloamino)-benzoesowy, dimetylofenyloaminę oraz 4-*tert*-butylo-N,N-dimetyloanilinę. Odpowiednie dobranie dwóch różnych amin pozwoliło opóźnić, a także kontrolować czas pomiędzy polimeryzacjami wolnorodnikową i kationową [114].

W roku 2006 A. Senyurt i Hoyle opisali [115] trójskładnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową akrylanów i monomerów posiadających grupy tiolowe, zawierające ketokumarynę, trzeciorzędową aminę i malenoimid jako fotoinicjator II rodzaju. Mechanizm procesów fotochemicznych zachodzących w czasie inicjowania polimeryzacji obejmował fotoredukcję ketokumaryny przez trzeciorzędową aminę w wyniku przeniesienia elektronu i następnie przeniesienia atomu wodoru. Podobnie jak w poprzednio już opisanych układach fotoinicjujących produktami tej reakcji były rodniki ketylowy i aminylowy. Rodnik ketylowy następnie był utleniany przez znajdujący się w stanie podstawowym malenoimid według mechanizmu przeniesienia elektronu/przeniesienia atomu wodoru. Otrzymane rodniki imidu kwasu bursztynowego i aminylowy efektywnie inicjowały polimeryzację. W przypadku polimeryzacji monomerów zawierających grupy tiolowe dodatek imidu kwasu maleinowego do dwuskładnikowego układu zawierającego ketokumarynę i trzeciorzędową aminę nie powodował wzrostu szybkości polimeryzacji wolnorodnikowej. Powodem tego była konkurencyjna reakcja oderwania atomu wodoru z grupy tiolowej w monomerze przez powstały w procesie pierwotnym rodnik ketylowy ketokumaryny [115].

Sole fenylooniowe jako trzeci składnik w układach fotoinicjujących zawierających safraninę O i trietanoloaminę zostały opisane przez Gómez i współpracowników w 2007 roku [116]. Zwiększenie szybkości inicjowania polimeryzacji akrylamidu w wodzie osiągnięto poprzez wprowadzenie soli oniowej do układu safranina/trietanoloamina. Zastoso-

wano następujące sole oniowe: chlorek difenylojodoniowy, siarczan(IV) trifluorometylotrifenylosulfoniowy, chlorek tetrafenylofosfoniowy i uwodniony chlorek tetrafenyloarsenowy. Wzrost szybkości inicjowania procesu polimeryzacji zaobserwowano tylko w przypadku dwóch pierwszych soli oniowych (odpowiednio 2,5- i 1,5-krotnie większa szybkość). Obecność soli oniowej w mieszaninie polimeryzującej powodowała wybielanie barwnika, a jednak proces ten był znacznie wolniejszy niż wybielanie safraniny O w obecności trietanoloaminy. Chlorek difenylojodoniowy powodował zmniejszenie wydajności kwantowej wybielania o jeden rząd wielkości. Natomiast chlorek tetrafenylofosfoniowy i uwodniony chlorek tetrafenyloarsenowy nie miały praktycznie wpływu na wydajność kwantową wybielania safraniny O [116].

Pochodna tlenku bisacylofosfiny/izopropylotioksanton/amina, róż bengalski/amina/benzylodimetyloketal, róż bengalski/N,N-dietanolo-N-metyloamina/wanilina oraz róż bengalski/N,N-dietanolo-N-metyloamina/flawon to przykłady trójskładnikowych układów fotoinicjujących posiadających znaczenie przemysłowe, opisanych w roku 2007 przez Fouassiera i współpracowników [117]. Fenole w atmosferze beztlenowej nie są dobrymi zmiataczami wolnych rodników, natomiast wykazują silne działanie inhibitujące w obecności tlenu [117].

Trójskładnikowe układy fotoinicjujące ketokumaryna/amina/imid kwasu maleinowego zostały opisane przez Nguyen i współpracowników w 2007 roku [118]. N-podstawione imidy kwasu maleinowego w połączeniu z ketokumarynami i trzeciorzędowymi aminami stosowano do inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej 1,6-heksanodiolodiakrylanu w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego. Zwiększenie szybkości polimeryzacji inicjowanej przez układ ketokumaryna/trzeciorzędowa amina w wyniku dodania N-podstawionego imidu kwasu maleinowego było wynikiem utlenienia rodnika ketylowego ketokumaryny powstałego w wyniku reakcji aminy trzeciorzędowej z kumaryną we wzbudzonym stanie trypletowym. Imid kwasu maleinowego już w niewielkich stężeniach był bardzo efektywnym utleniaczem dla rodnika ketylowego. Ulegał on również kopolimeryzacji z akrylanami, co powodowało przyłączanie go do rosnącego łańcucha polimerowego. Szybkość inicjowania polimeryzacji przez tego typu układy była porównywalna z szybkością inicjowania przez typowe fotoinicjatory z zakresu ultrafioletu [118].

Guo i współpracownicy opisali [119] proces inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej wypełnień dentystycznych za pomocą trójskładnikowych układów: kamforochinon/metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu oraz kamforochinon/ester etylowy kwasu 4-(N,N-dimetyloamino)benzoesowego w obecności 1% wag. heksafluorofosforanu difenylojodoniowego. Zastosowane składniki układu fotoinicjującego były rozpuszczalne w wodzie. Jako źródło światła stosowano standardową lampę dentystyczną.

Typowy inicjator dla wypełnień dentystycznych zawiera związki o charakterze hydrofobowym (kamforochinon) i hydrofilowym (metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu). Związki hydrofobowe do wypełnień dentystycznych wprowadza się w celu polepszenia właściwości mechanicznych i wzmocnienia wypełnienia. Wprowadzenie związku o charakterze hydrofilowym poprawia przenikanie spoiwa w wilgotnych warunkach. Dlatego też, właściwości hydrofobowo/hydrofilowe układu fotoinicjującego miały wpływ na polimeryzację wypełnienia dentystycznego w obecności wody. Zwiększenie wydajności tworzenia wolnych rodników przez sól jodoniową zwiększyło stopień konwersji mieszaniny monomerów (2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloksypropoksy)fenylo]propan/metakrylan 2-hydroksyetylu odpowiednio w proporcji 60:40) do około 70%. Ponadto wprowadzenie soli jodoniowej do mieszaniny polimeryzującej wyraźnie

zwiększyło obserwowaną szybkość polimeryzacji w porównaniu z polimeryzacją inicjowaną przez odpowiednie układy dwuskładnikowe. Pomimo że sól jodoniowa z uwagi na swój jonowy charakter jest hydrofilowa, otrzymane w wyniku jej dekompozycji rodniki fenylowe są stosunkowo hydrofobowe. Natomiast powstałe w procesie pierwotnym rodniki aminoalkilowe miały charakter hydrofilowy. Sól jodoniowa będąca akceptorem elektronu pełniła podwójną rolę: (i) regenerowała cząsteczkę barwnika poprzez zastąpienie rodników nieaktywnych w procesie inicjowania polimeryzacji, a aktywnych w procesie zakończania łańcucha polimerowego rodnikami fenylowymi inicjującymi polimeryzację, (ii) spowodowała utworzenie dodatkowych rodników inicjujących (rodniki fenylowe). Dodatek wody w ilości 0÷15% wag. powodował zwiększenie obserwowanej szybkości polimeryzacji oraz stopnia konwersji monomeru, przy zastosowaniu układu trójskładnikowego, w odróżnieniu od dwuskładnikowych układów, z uwagi na hydrofilowy i hydrofobowy charakter rodników inicjujących polimeryzację. Stąd na szybkość inicjowania polimeryzacji wypełnienia dentystycznego, obok reaktywności, wpływ miały właściwości hydrofilowo/hydrofobowe składników układu fotoinicjującego i obecność wody [119].

W celu całkowitej polimeryzacji wypełnień dentystycznych, szczególnie dla dużych ubytków, wymagane są bardzo efektywne fotoinicjatory. Przykładem trójskładnikowego układu fotoinicjującego polimeryzację wolnorodnikową mieszaniny metakrylanu 2-hydroksyetylu i 2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloksypropoksy)fenylo]propanu 45%/55% w obecności 8,3% wag. wody było połączenie odpowiedniego sensybilizatora z aminą jako koinicjatorem i solą jodoniową [120]. Opisanymi przez Ye i współpracowników [120] fotoinicjatorami są: kamforochinon pełniący rolę hydrofobowego fotosensybilizatora, chlorek 3-(3,4-dimetylo-9-okso-9H-tioksanten-2-yloksy)-2-hydroksypropylo]trimetyloamoniowy (hydrofilowy fotosensybilizator), ester etylowy kwasu 4-(N,N-dimetyloamino)benzoesowego (hydrofobowy koinicjator), metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu (hydrofilowy koinicjator) oraz heksafluorofosforan difenylojodoniowy o właściwościach hydrofilowych. Podobnie jak w przypadku poprzednio opisanego układu, dodatek soli jodoniowej do dwuskładnikowego układu fotoinicjującego w obecności wody spowodował gwałtowny wzrost szybkości polimeryzacji, zwiększenie stopnia konwersji monomeru do 92,5% i poprawienie właściwości mechanicznych (zwiększenie modułu wytrzymałości) otrzymanego wypełnienia [120].

Efektywnym inicjatorem polimeryzacji żywic epoksydowych był układ fotoinicjujący zawierający bis(cyklopentadienylo)-bis[2,6-difluoro-3-(1-pirylo)fenylo]tytan, tris-(trimetylokrzemo)krzem oraz heksafluorofosforan difenylojodoniowy [121]. Szybkość inicjowania polimeryzacji zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia silanu. W czasie polimeryzacji mieszanina ulegała procesowi wybielenia, co miało bardzo duże znaczenie w przypadku otrzymywania bezbarwnych powłok polimerowych. W obecności bis(cyklopentadienylo)-bis[2,6-difluoro-3-(1-pirylo)fenylo]tytanu po absorpcji kwantu światła przez trójskładnikowy układ fotoinicjujący następowało oderwanie dwóch ligandów z pochodnej tytanu i utworzenie rodnika $Ti^{\bullet}$, rodnika cyklopentadienylowego $Cp^{\bullet}$ oraz fluorowanego rodnika arylowego $Ar^{\bullet}$. Produktem rekombinacji był obserwowany za pomocą fotolizy błyskowej η^5-metylocyklopentadienylo pentafluorofenyl [121].

Crivello w 2009 roku opisał [122] bardzo efektywne trójskładnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację kationową epoksydów, w zakresie światła widzialnego. Zawierały one kamforochinon oraz alkohol benzylowy (donor atomu wodoru) jako źródło wolnych rodników. Naświetlanie kamforochinonu w obecności alkoholu benzylowego prowadziło do przeniesienia atomu wodoru z alkoholu benzylowego na znajdujący się

w stanie wzbudzonym kamforochinon i utworzenia rodników: α-hydroksybenzylowego i rodnika pinakolowego kamforochinonu. Rodnik α-hydroksybenzylowy był następnie utleniany przez sól diarylojodoniową, co prowadziło do otrzymania benzaldehydu i kwasu Brønsteda inicjującego polimeryzację kationową [122].

W 2009 roku Kim i Stansbury opisali [123] układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową metakrylanu 2-hydroksyetylu zawierające róż bengalski lub fluoresceinę jako sensybilizatory. W roli donorów elektronu stosowano trietyloaminę i N,N-dietanolo--N-metyloaminę, natomiast koinicjatorów – chlorek difenylojodoniowy i heksafluoroarsenian trifenylosulfoniowy. Zaproponowano trzy różne mechanizmy reakcji tworzenia rodników inicjujących polimeryzację: (I) mechanizm fotoredukcyjny, (II) mechanizm fotoutleniający, (III) mechanizm, w którym równolegle zachodzą procesy fotoredukcji i fotoutleniania. Mechanizmy te dostarczają cennych informacji dotyczących kryteriów doboru składników trójskładnikowego układu fotoinicjującego. Podstawowym kryterium jest określenie przy pomocy równania Rehma-Wellera prawdopodobieństwa zajścia przeniesienia elektronu, poprzez oszacowanie wartości ΔG_{el}, na podstawie wyznaczonych wartości potencjałów utleniania i redukcji składników układu fotoinicjującego. W badanych układach donorem elektronu były aminy, sól jodoniowa lub sulfoniowa to akceptory elektronu w stanie podstawowym. Możliwe były zatem procesy przeniesienia elektronu od N,N-dietanolo-N-metyloaminy do różu bengalskiego lub fluoresceiny w stanie wzbudzonym oraz od różu bengalskiego lub fluoresceiny w stanie wzbudzonym do znajdującej się w stanie podstawowym soli jodoniowej. Patrząc z perspektywy termodynamiki, nie były możliwe procesy przeniesienia elektronu od różu bengalskiego lub fluoresceiny w stanie wzbudzonym do trietyloaminy w stanie podstawowym oraz przeniesienie elektronu pomiędzy fluoresceiną, różem bengalskim a solą sulfoniową. Dlatego też, w powyższych układach wolne rodniki powstawały w wyniku: (i) mechanizmu fotoredukcyjnego (róż bengalski/N,N-dietanolo-N-metyloamina/sól sulfoniowa oraz fluoresceina/N,N-dietanolo-N-metyloamina/sól sulfoniowa), (ii) mechanizmu fotoutleniającego (róż bengalski/sól jodoniowa/trietyloamina oraz fluoresceina/sól jodoniowa/trietyloamina), (iii) mechanizmu utleniająco-redukcyjnego (róż bengalski/N,N-dietanolo-N-metyloamina/sól jodoniowa). W przypadku trójskładnikowych układów fotoinicjujących zawierających obojętną cząsteczkę barwnika jako sensybilizator, aminę jako donor elektronu oraz sól jodoniową jako akceptor elektronu, procesem pierwotnym było przeniesienie elektronu od aminy do znajdującego się we wzbudzonym stanie singletowym bądź trypletowym barwnika oraz utworzenie rodnika barwnika w wyniku przeniesienia atomu wodoru z kationorodnika donora elektronu. W kolejnym etapie, pod wpływem soli jodoniowej ulegały dezaktywacji nieaktywne rodniki sensybilizatora i powstawały aktywne rodniki fenylowe, regenerując barwnik. Zregenerowany barwnik mógł ulec pierwotnemu procesowi fotochemicznemu. Mechanizm ten określono jako **mechanizm fotoredukcyjny** (kamforochinon/amina, kamforochinon/amina/sól jodoniowa). Z drugiej strony, biorąc pod uwagę warunki termodynamiczne, możliwe było przeniesienie elektronu pomiędzy barwnikiem w stanie wzbudzonym a akceptorem elektronu w stanie podstawowym. W przypadku takich układów fotoinicjujących, rodniki inicjujące polimeryzację generowane były w wyniku reakcji zachodzących według **mechanizmu fotoutleniającego** (róż bengalski/sól jodoniowa/trietyloamina, fluoresceina/sól jodoniowa/trietyloamina). Jednakże kiedy fotosensybilizator (barwnik) w stanie wzbudzonym elektronowo posiadał potencjał redukcji i utleniania, mógł on być zarówno donorem, jak i akceptorem elektronu. Mamy wówczas do czynienia z **mechanizmem fotoutleniająco-fotoredukcyjnym**. W takich trójskładnikowych układach przeniesienie elektronu pomiędzy barwnikiem w stanie wzbudzonym

a donorem elektronu współzawodniczyło z przeniesieniem elektronu od barwnika w stanie wzbudzonym do znajdującego się w stanie podstawowym akceptora elektronu. Obie reakcje były pierwotnymi procesami fotochemicznymi. Przykładami takich układów fotoinicjujących są: róż bengalski/N,N-dietanolo-N-metyloamina/sól jodoniowa oraz fluoresceina/N,N-dietanolo-N-metyloamina/sól jodoniowa. Układy dwuskładnikowe zawierające fluoresceinę w obecności N,N-dietanolo-N-metyloaminy oraz fluoresceinę, w obecności chlorku difenylojodoniowego, inicjowały polimeryzację wolnorodnikową, jednak z szybkościami mniejszymi niż układ składający się ze wszystkich trzech składników. Sól jodoniowa ulegała redukcji, dając rodnik, który w wyniku fragmentacji tworzy rodniki fenylowe aktywne w procesie inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej. Szybkie przeniesienie elektronu od fluoresceiny w stanie wzbudzonym elektronowo do soli jodoniowej w stanie podstawowym ograniczało powrotne przeniesienie elektronu. Z powodu wyeliminowania tego procesu, w dwuskładnikowym układzie fluoresceina/sól jodoniowa wydajność tworzenia rodników inicjujących polimeryzację była większa, niż w układzie fluoresceina/N,N-dietanolo-N-metyloamina/.

Z drugiej strony wzbudzony stan fluoresceiny ulegał dezaktywacji w procesie przeniesienia elektronu fluoresceina/N,N-dietanolo-N-metyloamina. Wiadomo, że tylko około 10% zaabsorbowanej energii światła może być zużyte w fotoindukowanej dwucząsteczkowej reakcji przeniesienia elektronu. Stąd przy zastosowaniu dwuskładnikowego układu fotoinicjującego fluoresceina/N,N-dietanolo-N-metyloamina stopień konwersji monomeru wynosił około 29%. Zastosowanie trójskładnikowego układu fluoresceina/N,N-dietanolo-N-metyloamina/sól jodoniowa pozwoliło na uzyskanie dużo większych stopni konwersji monomeru (około 78%), z powodu ograniczenia etapu rekombinacji wolnych rodników i wykorzystania powstałych rodników sensybilizatora w procesie następczym i regeneracji sensybilizatora. Większy stopień konwersji monomeru, w porównaniu z układami dwuskładnikowymi, był również wynikiem tworzenia dwóch rodników aktywnych w procesach inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej: aminoalkilowego i fenylowego.

Przykładem trójskładnikowego układu fotoinicjującego działającego według mechanizmu utleniającego są opisane przez Kim i Stansburego [123] systemy: barwnik porfirynowy/donor elektronu/sól difenylojodoniowa. Jako donory elektronu stosowano N,N-dietanolo-N-metyloaminę oraz 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan. Układy te inicjowały polimeryzację metakrylanu 2-hydroksyetylu, z dużo większą szybkością i większymi stopniami konwersji monomeru, niż podobne układy zawierające jako sensybilizator kamforochinon. Zastąpienie kamforochinonu barwnikiem porfirynowym w trójskładnikowym układzie fotoinicjującym zawierającym N,N-dietanolo-N-metyloaminę i sól difenylojodoniową spowodowało wzrost stopnia konwersji monomeru z 27%, osiąganego po 270 s, do 90% (90 s). W tych samych warunkach prowadzenia procesu polimeryzacji stężenie kamforochinonu (mała wartość molowego współczynnika absorpcji) było o jeden rząd wielkości większe w porównaniu ze stężeniem barwnika porfirynowego. Zwiększenie stężenia kamforochinonu o trzy rzędy wielkości spowodowało zwiększenie stopnia konwersji monomeru do 72% po około 250 s. Mechanizm fotoutleniający ograniczał powrotne przeniesienie elektronu oraz rekombinację wolnych rodników. Procesem następczym była reakcja rodników barwnika prowadząca do odtworzenia pierwotnego sensybilizatora. W opisanych układach procesem pierwotnym było przeniesienie elektronu od sensybilizatora (5,10,15,20-tetrafenylo-21H,23H-porfirynian cynku) w stanie wzbudzonym do soli jodoniowej znajdującej się w stanie podstawowym. Powstały rodnik ulegał nieodwracalnej fragmentacji, co ograniczało powrotne

przeniesienie elektronu. Ponieważ potencjał redukcji barwnika porfirynowego był stosunkowo wysoki (-1,35 V) w porównaniu z energią stanu trypletowego (1,59 V), redukcja barwnika zachodziła tylko w obecności donorów elektronu posiadających potencjał utleniania mniejszy niż 0,24 V. Potencjały utleniania powszechnie stosowanych donorów elektronu mieszczą się w zakresie od 0,6 do 1,35 V. Dlatego też barwnik porfirynowy nie ulegał fotoredukcyjnemu przeniesieniu elektronu. Pod względem termodynamicznym, przeniesienie elektronu od barwnika było możliwe, gdy potencjał redukcji akceptora elektronu był mniejszy od -0,88 V (E_{red} soli jodoniowej = -0,2 V) [123].

W 2010 roku Allonas i współpracownicy opisali [124] zastosowanie barwników pirometenowych w trójskładnikowych układach fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową. Kompleksy difluoroboran 1,3,5,7,8-pentametylopirometenu oraz difluoroboran 2,6-dietylo-8-fenylo-1,3,5,7-tetrametylopirometenu stosowano do inicjowania polimeryzacji diakrylanu w dwu- i trójskładnikowych układach fotoinicjujących. Rolę koinicjatorów pełniły amina (4-N,N-dimetyloaminobenzoesan etylu) oraz triazyna ((2-(4-metoksyfenylo)-4,6-bis(trichlorometylo))-1,3,5-triazyna). Dodatek triazyny do układu barwnik pirometenowy/amina, powodował wzrost szybkości polimeryzacji oraz stopnia konwersji monomeru, a także przyspieszał fotowybielanie sensybilizatora. Stałe szybkości wygaszania wzbudzonego stanu singletowego obu barwników przez aminę oraz triazynę wynosiły około 2×10^{10} $M^{-1}\cdot s^{-1}$ (proces kontrolowany przez szybkość dyfuzji). Na podstawie obliczonych wartości zmian energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu wiadomo, że stosowane barwniki w stanie wzbudzonym ulegały procesowi redukcji w obecności aminy (donor elektronu) lub procesowi utleniania pod wpływem triazyny. Proces ten prowadził do otrzymania pary jonorodników, które mogły ulec powrotnemu przeniesieniu elektronu lub separacji na wolne jony. Ostatni proces wyjaśnia tworzenie anionorodnika sensybilizatora w obecności aminy jako wygaszacza oraz powstawanie kationorodnika barwnika i anionorodnika triazyny w przypadku użycia pochodnej triazyny jako koinicjatora. W kolejnym etapie następowało oderwanie anionu chlorkowego od anionorodnika i utworzenie rodnika triazynylowego inicjującego polimeryzację wolnorodnikową.

W procesie inicjowania polimeryzacji przy zastosowaniu barwników pirometenowych w trójskładnikowych układach fotoinicjujących pochodna triazyny była bardziej efektywnym koinicjatorem, niż amina. Barwniki te we wzbudzonym stanie singletowym ulegały procesom przeniesienia elektronu od barwnika do triazyny oraz od aminy do barwnika. Na szybkość inicjowania polimeryzacji przez układ trójskładnikowy miały wpływ stężenia obu koinicjatorów.

Podsumowując, aby zwiększyć szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez stosowane układy fotoinicjujące należy:

- ograniczyć proces powrotnego przeniesienia elektronu i rekombinacji wolnych rodników,
- przeprowadzić reakcję następczą w celu wykorzystania nieaktywnych rodników barwnika i zregenerowania ich do pierwotnej postaci.

Pod względem kinetycznym bardziej korzystny jest mechanizm fotoutleniający tworzenia wolnych rodników, ponieważ powrotne przeniesienie elektronu i rekombinacja rodników zawsze ograniczają kinetykę reakcji zachodzących według mechanizmu fotoredukcyjnego. Mechanizm fotoutleniający zmniejsza to ograniczenie, daje większe szybkości procesu polimeryzacji oraz większe wartości stopnia konwersji monomeru [125, 126].

2. CEL PRACY

W literaturze zostały opisane właściwości fotoinicjujące soli boranowych symetrycznych i niesymetrycznych monokationowych barwników polimetinowych. Jednak brak jest informacji na temat właściwości fotoinicjujących układów zawierających barwniki wielokationowe, jak również układów trójskładnikowych. Dlatego nowatorskim ujęciem podjętej tematyki było określenie wpływu czynników kinetycznych i termodynamicznych procesu przeniesienia elektronu oraz struktury pary donorowo-akceptorowej (wpływ budowy barwnika oraz drugiego koinicjatora) na szybkość fotoinicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej, jak również ustalenie mechanizmów procesów pierwotnych i wtórnych zachodzących w trójskładnikowych układach fotoinicjujących.

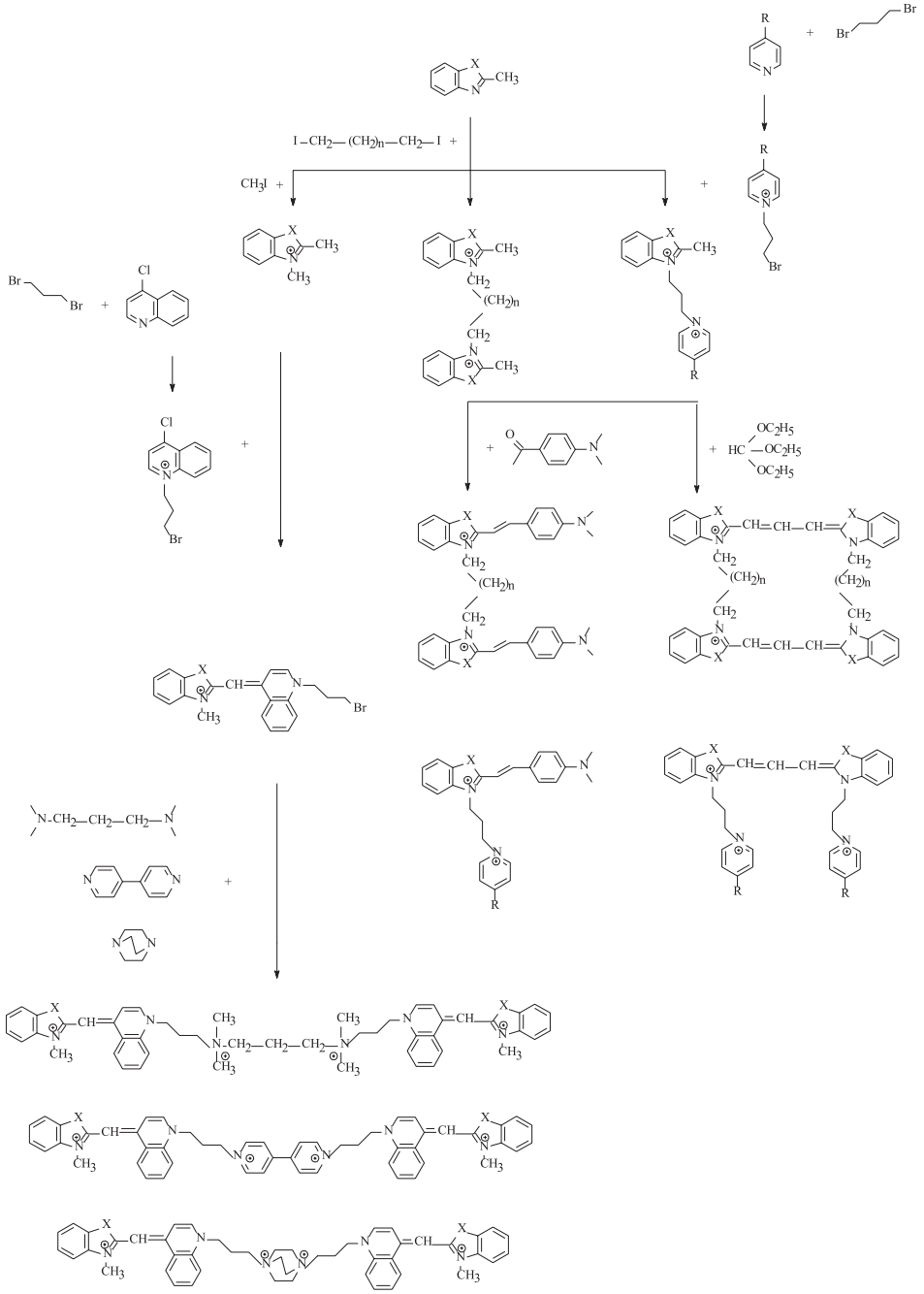
Celem badań była chemiczna modyfikacja struktury sensybilizatora, jego składu chemicznego oraz optymalizacja stężenia składników układów fotoinicjujących w kierunku otrzymania efektywnych i porównywalnych systemów z powszechnie stosowanymi fotoinicjatorami tworzącymi wzbudzony stan trypletowy w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej monomerów wielofunkcyjnych w zakresie światła widzialnego.

Dodatkowym założeniem pracy było zbadanie możliwości aplikacyjnych wybranych barwników jako sond spektroskopowych w badaniu kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej termicznie lub fotochemicznie.

Przedmiotem badań była synteza nowych fotoinicjatorów barwnikowych zawierających mono- i wielokationowe barwniki polimetinowe oraz określenie wpływu struktury dwu- i trójskładnikowych układów fotoinicjujących na szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA).

Założone cele badawcze osiągnięto przez:

1. Opracowanie metod i przeprowadzenie syntez mono- i wielokationowych barwników mono- i polimetinowych o strukturze symetrycznej i niesymetrycznej (pochodne 2-metylobenzotiazolu, 2-metylobenzoksazolu i 2,3,3-trimetyloindoleniny) (schemat 7), w tym syntezy:
   - monokationowych barwników monometinowych i barwników hemicyjaninowych,
   - dwukationowych barwników *p*-(N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolowych, *p*-(N,N-dimetyloaminostyrylo)benzoksazolowych, *p*-(N,N-dimetyloaminostyrylo)indoleninowych,
   - dwukationowych barwników tio-, okso- i indoleninokarbocyjaninowych,
   - trójkationowych barwników tio-, okso- i indoleninokarbocyjaninowych,
   - czterokationowych barwników bis-monometinowych,
   - metylosiarczanów N-metoksy-*o*-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego, N-metoksy-*m*-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego, N-metoksy-*p*-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego.
2. Syntezę soli butylotrifenyloboranowych barwników mono- i polimetinowych.
3. Syntezę soli N-alkoksypirydyniowych (akceptory elektronu w stanie podstawowym) oraz N-alkilowych pochodnych estrów pikoliny.
4. Opracowanie metod i przeprowadzenie syntez nowych barwnikowych układów fotoinicjujących, zawierających monokationowe barwniki cyjaninowe z kowalencyjnie przyłączonym koinicjatorem (np. ugrupowanie N-alkoksylowe, pochodna estru N-alkilopikoliny).

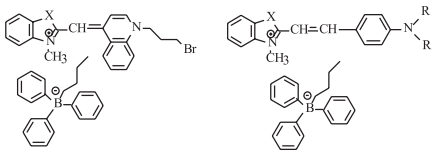


Schemat 7. Reakcje syntezy mono- i wielokationowych barwników polimetinowych

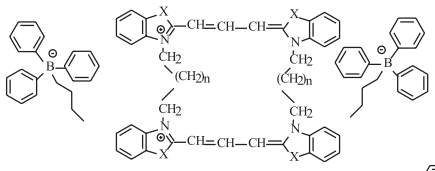
5. Określenie właściwości fizykochemicznych: spektroskopowych (widma absorpcyjne i emisyjne) oraz elektrochemicznych zsyntezowanych sensybilizatorów.
6. Badanie szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez układy zawierające nowe zsyntezowanane barwniki, w tym:
   - ustalenie korelacji pomiędzy strukturą oraz właściwościami akceptora i donora elektronu wynikającej z ich wzajemnej odległości, usytuowania przestrzennego a ich zdolnością do inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej triakrylanu,
   - analizę zależności pomiędzy szybkością fotoindukowanego przeniesienia elektronu (proces pierwotny) i szybkością polimeryzacji wolnorodnikowej (proces wtórny) oraz badanie procesów jednoelektronowego utleniania/redukcji badanych barwników,
   - badanie par fotoredoks: jon *n*-butylotrifenyloboranowy (donor elektronu) w połączeniu z barwnikami polimetinowymi (akceptor elektronu), jako inicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej triakrylanu (**Typ I**) (schemat 8),
   - badanie kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA inicjowanej przez dwuskładnikowe układy fotoinicjujące zawierające mono- lub wielokationowy barwnik polimetinowy oraz sól N-alkoksypirydyniową, sól N,N'-dialkoksy-2,2'--bipirydylową, pochodną 1,3,5-triazyny, N-metylową pochodną estru pikoliny, cykliczny acetal lub merkaptan, jako akceptory elektronu (**Typ II**) (schemat 8),
   - badanie właściwości fotoinicjujących układów trójskładnikowych składających się z par jonowych: *n*-butylotrifenyloboranu N-metoksypirydyny lub soli *n*-butylotrifenyloboranowej N-metylowej pochodnej estru pikoliny i barwników polimetinowych jako sensybilizatorów (**Typ III**) (schemat 8),
   - badanie kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA inicjowanej za pomocą układów trójskładnikowych zawierających barwnik polimetinowy, sól *n*-butylotrifenyloboranową jako donor elektronu i sól N-alkoksypirydyniową, pochodną 1,3,5-triazyny, N-metylową pochodną estru pikoliny, cykliczny acetal lub merkaptan, jako akceptor elektronu lub donor atomu wodoru,

TYP I

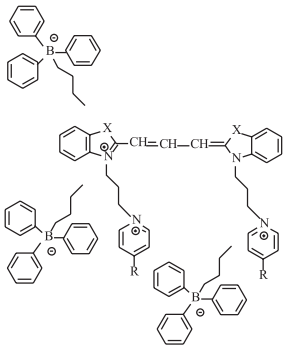
Barwniki monokationowe

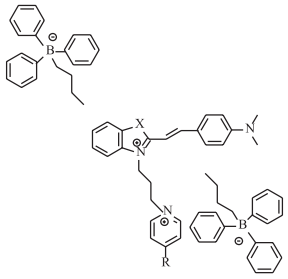


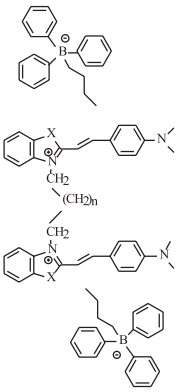
Barwniki dwukationowe



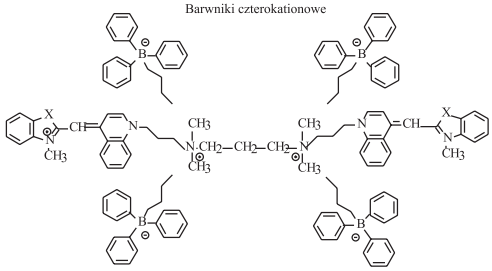
Barwniki trójkationowe



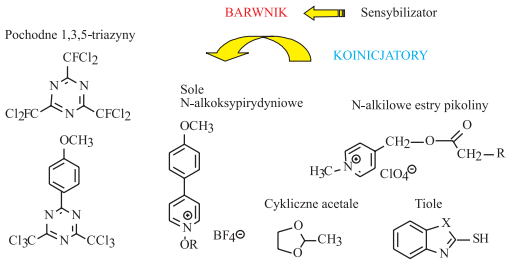




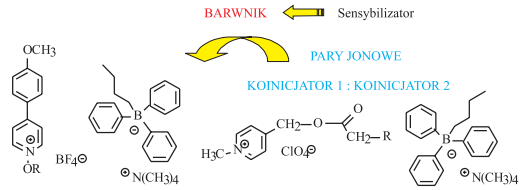
Barwniki czterokationowe



TYP II

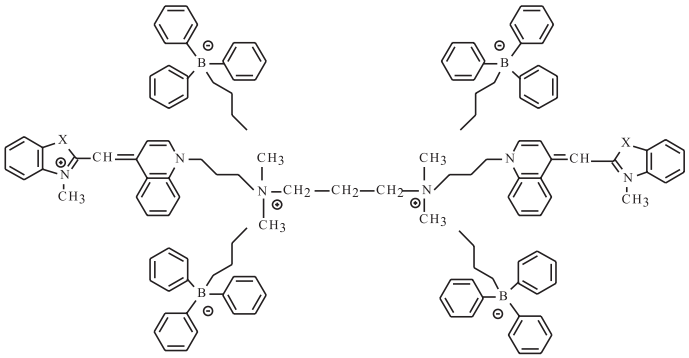


TYP III



Schemat 8. Struktury badanych układów fotoinicjujących

- badanie fotoinicjatorów supramolekularnych, np. wielokationowych barwników polimetinowych (**VII**).



(VII)

7. Ustalenie mechanizmów reakcji, jakie zachodzą w trójskładnikowych układach fotoinicjujących po absorpcji kwantu światła za pomocą nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej.

Po to, aby zwiększyć szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej, przeprowadzono badania, polegające na:

- zwiększeniu stężenia koinicjatora w bezpośrednim sąsiedztwie wzbudzonego chromoforu (wprowadzenie do struktury barwnika drugiego ugrupowania posiadającego ładunek dodatni lub zastosowanie barwników multichromoforowych),
- generowaniu dwóch różnych rodników zdolnych do zainicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej (zastosowanie dwuskładnikowych układów fotoinicjujących, w których rolę sensybilizatora pełni barwnik z przyłączoną grupą N-alkoksylową lub grupą estru N-metylopikoliny w pierścieniu heterocyklicznym. Koinicjatorem był anion alkilotrifenyloboranowy),
- wprowadzeniu drugiego koinicjatora do znanych par jonowych: barwnik cyjaninowy/sól boranowa, czyli zastosowanie trójskładnikowych układów fotoinicjujących: barwnik cyjaninowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/drugi koinicjator.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. STOSOWANE MATERIAŁY

Kwasy karboksylowe, aminokwasy, sól N-alkoksypirydyniową, pochodne 1,3,5--triazyny, heteroaromatyczne merkaptany oraz cykliczne acetale zostały zakupione w firmach Sigma-Aldrich i Lancaster. Inicjatory komercyjne (Irgacure 184), monomery, rozpuszczalniki i substraty do syntez pochodziły z firmy Sigma-Aldrich.

3.2. CHARAKTERYSTYKA FOTOINICJATORÓW I APARATURA

Fotoinicjatory zostały zsyntezowane w Katedrze Chemii Organicznej, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy. Strukturę i czystość zsyntezowanych związków potwierdzono, wykonując analizę ^{1}H i ^{13}C NMR (Gemini 200 (200 MHz) firmy Varian) na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, UTP Bydgoszcz, analizę elementarną, stosując aparat Vario Macro 11.45-0000 firmy Elementar Analysensysteme GmbH na Wydziale Chemii, UMK Toruń, pomiar temperatury topnienia oraz chromatografię cienkowarstwową.

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego wykonano w roztworach $CDCl_3$ oraz DMSO. Temperatura pomiaru wynosiła 27°C, wzorcem zewnętrznym był tetrametylosilan. Analiza widm ^{13}C NMR wykonana przy użyciu techniki DEPT (*Distorsionlesse Enhancement by Polarisation Transfer*) pozwoliła na obserwację sygnałów pochodzących jedynie od grup $-CH_3$ lub $=CH_2$ lub =CH-.

Widma IR zarejestrowano przy użyciu spektrofotometrów: Specord 80 firmy Carl Zeiss Jena oraz Vector 22 FTIR firmy Bruker. Elektronowe widma absorpcyjne oznaczono za pomocą aparatów: UV-VIS Carry 3 firmy Varian oraz Multispec-1500 firmy Shimadzu.

Szczegóły dotyczące syntez wraz z charakterystyką otrzymanych fotoinicjatorów zostały szeroko opisane w literaturze [29, 30, 48-53, 55-63, 89, 92, 127-137].

3.3. ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA

Polimeryzację inicjowano przy zastosowaniu wysokociśnieniowej lampy ksenonowej (XBO 150W Osram). Do naświetlania stosowano również lasery argonowe firm: Omnichrom (Model 543-500), Melles Griot (Model 35-LAP-431-230) oraz Spectra-Physics (Model 177-G01). Natężenie promieniowania padającego na próbę mierzono za pomocą miernika Coherent (Model Fieldmaster) [29, 30, 48, 49, 50, 51].

3.4. BADANIA KINETYKI FOTOPOLIMERYZACJI

Kinetykę fotopolimeryzacji badano, mierząc ilość ciepła wydzielanego, podczas procesu. 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 pomiaru zmian temperatury wraz z postępem procesu.

Do pomiaru ilości ciepła wydzielanego podczas polimeryzacji stosowano również różnicowy kalorymetr skaningowy foto-DSC, skonstruowany na bazie TA Instruments DSC 2010. Wzorcem do kalibracji był ind (T_t = 429,78 K). Proces prowadzono w warunkach izotermicznych. Próbki o masie 0,035±0,002 g umieszczano w tyglu aluminiowym o średnicy 6,6 mm.

Pomiary prowadzono w atmosferze powietrza w temperaturze 25°C.

3.5. OKREŚLENIE POTENCJAŁU REDOKS

Potencjał redoks mierzono metodą cyklicznej woltamperometrii (wykorzystując aparat EA9C-4z (MTM, Kraków), stosując jako elektrodę pomiarową drut platynowy o średnicy 1 mm, a jako porównawczą – elektrodę chlorosrebrową. Elektrolitem podstawowym był nadchloran tetrabutyloamoniowy (0,1 M).

3.6. BADANIA METODĄ LASEROWEJ FOTOLIZY BŁYSKOWEJ

Czasoworozdzielcze charakterystyki w skali nanosekundowej uzyskano, stosując metodę nanosekundowej fotolizy błyskowej. Pomiary wykonano przy użyciu aparatu LKS 60 firmy Applied Photophysics.

3.7. POMIARY WIDM FLUORESCENCJI

Widma fluorescencji zarejestrowano, wykorzystując spektrofotometry: F4500 firmy Hitachi oraz F900 firmy Edinburgh Instruments.

3.8. WYZNACZENIE CZASÓW ŻYCIA FLUORESCENCJI

Pomiary czasów życia fluorescencji wykonano przy użyciu aparatu F900 firmy Edinburgh Instruments. Jako źródło wzbudzające stosowano pikosekundowy laser diodowy (456 nm), generujący impuls około 50 ps.

3.9. BADANIE ZMIAN INTENSYWNOŚCI FLUORESCENCJI SOND SPEKTROSKOPOWYCH W CZASIE POLIMERYZACJI WOLNORODNIKOWEJ

Badano zmiany intensywności fluorescencji sond spektroskopowych w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej fotochemicznie lub termicznie.

W przypadku polimeryzacji inicjowanej fotochemicznie stosowano mieszaninę triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu/1-metylo-2-pirolidonu (TMPTA/-MP 9:1) oraz Irgacure 184 jako fotoinicjator. Stężenie sondy spektroskopowej wynosiło 0,25%. Mieszaninę w postaci cienkiego filmu, umieszczoną pomiędzy dwiema foliami polietylenowymi naświetlano przy użyciu lampy ksenonowej (XBO, 150W) firmy Osram. Rejestrowano widma fluorescencji oraz określono stopień konwersji monomeru, monitorując zanik wiązania C=C przy 810 cm^{-1} po każdorazowym naświetlaniu.

W przypadku polimeryzacji inicjowanej termicznie jako monomer stosowano metakrylan metylu (MMA), zawierający α,α'-azo-bisizobutyronitryl (AIBN) (1%) oraz badany związek w takim stężeniu, aby wartość absorbancji w maksimum absorpcji wynosiła około 0,2. Mieszaninę reakcyjną umieszczono w probówkach ze szkła Pyrex. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 50°C. W określonych odstępach czasu prowadzenia polimeryzacji próbkę ochładzano i rejestrowano widmo fluorescencji sondy spektroskopowej. Stopień konwersji monomeru określono metodą grawimetryczną.

3.10. WYZNACZANIE MOMENTU DIPOLOWEGO W STANACH PODSTAWOWYM I WZBUDZONYM

Zmianę momentu dipolowego przy przejściu cząsteczki ze stanu podstawowego w stan wzbudzony wyznaczono, stosując dwie metody oparte na wpływie wewnętrznego pola elektrycznego (solwatochromizm).

Metoda I

Oddziaływanie pomiędzy rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną jest wynikiem działania wewnętrznego pola elektrycznego rozpuszczalnika. Na podstawie prac Bakshieva [138] oraz Chamma i Vialleta [139] przesunięcie pasm absorpcji i emisji wiąże się ze stałą dielektryczną i współczynnikiem załamania światła rozpuszczalnika [140, 141]. Biorąc pod uwagę wartości przesunięcia pasm absorpcji (ν_{ab}) i fluorescencji (ν_{fl}) kulistej cząsteczki w rozpuszczalnikach o różnej stałej dielektrycznej (ε) i współczynniku załamania światła (n), różnice pomiędzy momentem dipolowym cząsteczki w pierwszym wzbudzonym stanie singletowym i stanie podstawowym można opisać za pomocą równania (7) [142]:

$$\nu_{ab} - \nu_{fl} = m_1 \cdot f(\varepsilon, n) + const \tag{7}$$

Model dipola w ośrodku dielektrycznym [143] zastosowany do wyprowadzenia powyższego równania daje także równanie (8) na sumę $\nu_{ab} + \nu_{fl}$:

$$\nu_{ab} + \nu_{fl} = m_2 \cdot \left[f(\varepsilon, n) + 2g(n) \right] + const \tag{8}$$

gdzie ν_{ab} i ν_{fl} są częstotliwościami maksimów absorpcji i fluorescencji.

W powyższych równaniach:

$$f(\varepsilon, n) = \frac{(2n^2+1)}{(n^2+2)} \cdot \left[\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} - \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \right] \tag{9}$$

jest parametrem rozpuszczalnika [130], a:

$$g(n) = \frac{3}{2} \cdot \left[\frac{(n^4-1)}{(n^2+2)^2} \right] \tag{10}$$

natomiast:

$$m_1 = \frac{2 \cdot (\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \tag{11}$$

oraz:

$$m_2 = \frac{2 \cdot (\mu_e^{\,2} - \mu_g^{\,2})}{hca^3} \tag{12}$$

gdzie: h jest stałą Plancka, c – prędkość światła w próżni, μ_g i μ_e to momenty dipolowe odpowiednio w stanie podstawowym i wzbudzonym. Współczynniki m_1 i m_2 wyznacza się z przesunięcia pasm absorpcji i fluorescencji (równania (7) i (8)). Na podstawie równań (11) i (12) otrzymuje się następujące wyrażenia [143]:

$$\mu_g = \left(\frac{m_2 - m_1}{2} \right) \cdot \left[\frac{hca^3}{2m_1} \right]^{1/2} \tag{13}$$

$$\mu_e = \left(\frac{m_1 + m_2}{2} \right) \cdot \left[\frac{hca^3}{2m_1} \right]^{1/2} \tag{14}$$

Promienie Onsagera (a) rozpuszczonych cząsteczek zostały wyznaczone przez dr. inż. Roberta Dobosza oraz dr. inż. Borysa Ośmiałowskiego (Katedra Chemii Organicznej, UTP) za pomocą obliczeń *ab initio*.

Należy zwrócić uwagę, że stosowany tutaj współczynnik polarności rozpuszczalnika $f(\varepsilon, n)$ różni się od stosowanego w zależności Lipperta-Matagi [144].

Metoda II

Opierając się na zależności Lipperta-Matagi [144, 145] i uwzględniając polaryzowalność cząsteczki pod wpływem rozpuszczalnika, parametr f w równaniu (7) opisuje się następującym równaniem [140]:

$$f(\varepsilon, n) = \frac{\dfrac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \dfrac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}}{\left(1 - \dfrac{2\alpha}{a^3} \cdot \dfrac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \left(1 - \dfrac{2\alpha}{a^3} \cdot \dfrac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right)} \tag{15}$$

gdzie α jest polaryzowalnością cząsteczki.

Zależność pomiędzy $\Delta\mu$ a $f(\varepsilon, n)$ jest liniowa o współczynniku kierunkowym m_1 (równanie (7)). W celu określenia zmiany $f(\varepsilon, n)$ musi być znana wartość α/a^3. Można ją określić, gdy siłę oscylatora f potraktuje się jako niezmienną wartość podczas przejścia z próżni do roztworu, dla którego obserwuje się tylko wpływ pola dielektrycznego. Siłę oscylatora określa równanie (16) [140, 145]:

$$\phi(n) \frac{3mc}{\pi e^2} \int \varepsilon_\nu d\nu = f \equiv B \tag{16}$$

gdzie: $\int \varepsilon_\nu d\nu$ jest wartością całki absorpcji roztworu wyznaczoną eksperymentalnie, m i e są odpowiednio masą i ładunkiem elektronu.

Współczynnik korekcyjny $\phi(n)$ zależy od efektywnego wewnętrznego pola elektrycznego działającego na cząsteczkę w roztworze. Biorąc pod uwagę indywidualne

właściwości rozpuszczonych cząsteczek i polaryzację pod wpływem indukowanego dipola w cząsteczce, w wyniku wzbudzenia działaniem światła, współczynnik korekcyjny określa równanie (17) [140, 145]:

$$\phi(n) = \frac{(2n^2+1)^2}{9n^3}\left(1 - \frac{\alpha}{a^3}\cdot\frac{2n^2-2}{2n^2+1}\right) \tag{17}$$

Wstawiając powyższe równanie do równania (16), otrzymano:

$$\frac{1}{\left(g'\int \varepsilon_\nu d\nu\right)^{1/2}} = \frac{1}{B^{1/2}} - \frac{\alpha}{a^3}\cdot\frac{1}{B^{1/2}}\cdot\frac{2n^2-2}{2n^2+1} \tag{18}$$

gdzie:

$$g' = \frac{3mc}{\pi e^2}\cdot\frac{(2n^2+1)^2}{9n^3} \tag{19}$$

Równanie (18) przedstawia prostą linię o współczynniku kierunkowym $(\alpha/a^3)(1/B^{1/2})$ przecinającą oś rzędnych w punkcie $B^{-1/2}$. Co pozwala wyznaczyć wartości α/a^3. Z równania (11) można obliczyć różnicę pomiędzy momentem dipolowym cząsteczki w stanie wzbudzonym a momentem dipolowym cząsteczki w stanie podstawowym [140].

Szczegółowy opis aparatury i metodyki badań można znaleźć w cytowanych w pracy artykułach.

4. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

4.1. BARWNIKI POLIMETINOWE W BADANIU KINETYKI REAKCJI WOLNORODNIKOWEJ POLIMERYZACJI W UKŁADACH DWUSKŁADNIKOWYCH

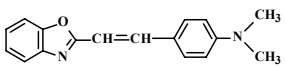
W ostatniej dekadzie można znaleźć liczne przykłady zastosowania par jonowych zawierających kation barwnika cyjaninowego i anion alkilotrifenyloboranowy jako inicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej. Spośród barwników polimetinowych stosowane były: tiokarbocyjaniny, oksokarbocyjaniny, barwniki styrylopirydyniowe, styrylobenzoksazolowe i styrylobenzotiazolowe [9, 10, 50-55, 57-59].

W ramach badań zsyntezowano kilkadziesiąt nowych barwników polimetinowych, w tym:

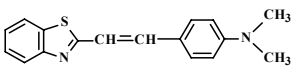
- 3 niejonowe barwniki hemicyjaninowe (**VIII**), (**IX**) i (**X**) [56],
- 3 dwukationowe barwniki monometinowe (**XI**) [128],
- dwu- i trójkationowe barwniki monometinowe (**XII**) [132],
- 4 dwuchromoforowe czterokationowe barwniki monometinowe (**XIII**),
- 18 jodków 3-etylo-2-(*p*-podstawionych styrylo)benzotiazolu (**XIV**) [127],
- 8 barwników hemicyjaninowych pochodnych 2-metylobenzoksazolu (**XV**),
- 7 barwników hemicyjaninowych pochodnych 6-bromo-2-metylobenzotiazolu (**XVI**) [61],
- 9 *p*-podstawionych pochodnych 2-styrylochinolinowych (**XVII**) [130],
- 3 metylosiarczany N-metoksy-((*o*, *m*, *p*)-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowe (**XVIII**) [60],
- 3 dwukationowe monochromoforowe barwniki hemicyjaninowe (**XIX**) [49],
- 6 dwukationowych dwuchromoforowych barwników hemicyjaninowych (**XX**) [129],
- 18 trójkationowych barwników karbocyjaninowych (**XXI**) [131],
- 6 dwukationowych dwuchromoforowych barwników karbocyjaninowych (**XXII**).

Struktury i oznaczenia barwników polimetinowych stosowanych jako sensybilizatory w układach fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową przedstawiono poniżej.

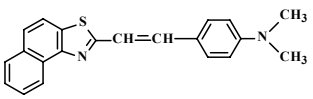
Niejonowe barwniki hemicyjaninowe



(VIII)



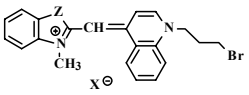
(IX)



(X)

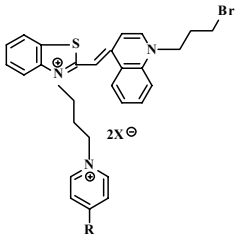
Barwniki monometinowe

Monokationowe monochromoforowe



(XXIII)

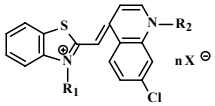
Dwukationowe monochromoforowe



gdzie R: H (**A**),
CH_3 (**B**),
$N(CH_3)_2$ (**C**)

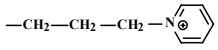
(XIA), (XIB), (XIC)

Dwu- i trójkationowe monochromoforowe

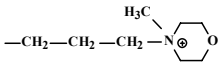


gdzie R_1:

(A)

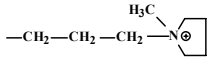


(B)

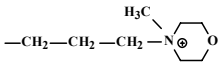


(C)

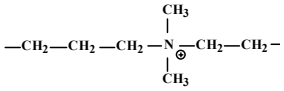
gdzie R_2:



(A)



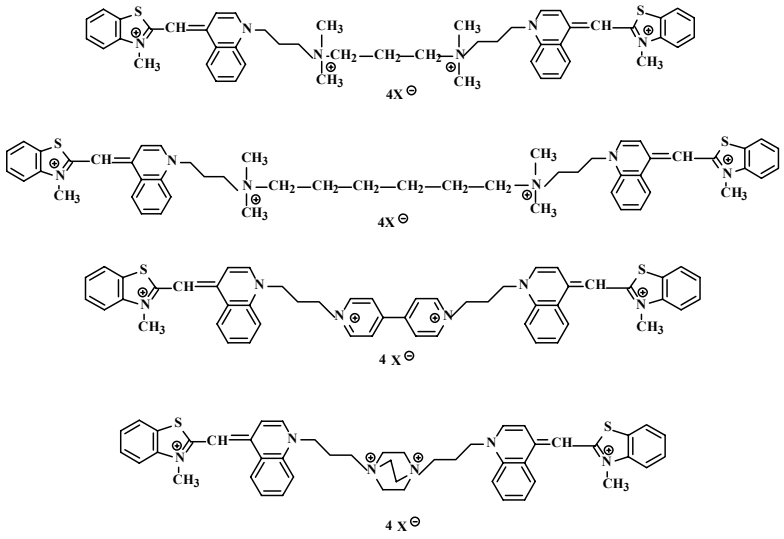
(B)



(C)

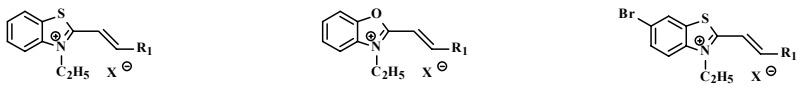
(XII)

Dwuchromoforowe czterokationowe



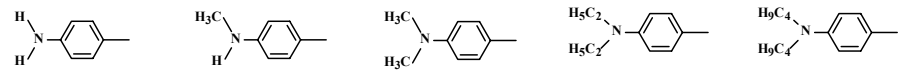
(XIIIA), (XIIIB), (XIIIC), (XIIID)

Monokationowe monochromoforowe barwniki hemicyjaninowe

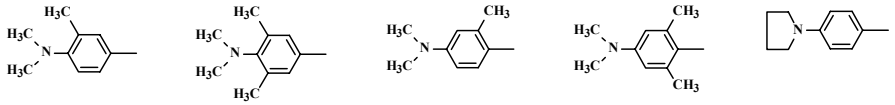


(XIV) **(XV)** **(XVI)**

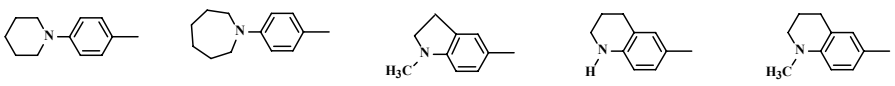
gdzie R_1:



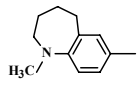
(A) **(B)** **(C)** **(D)** **(E)**



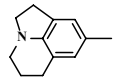
(F) **(G)** **(H)** **(I)** **(J)**



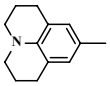
(K) **(L)** **(Ł)** **(M)** **(N)**



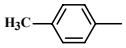
(O)



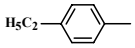
(P)



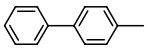
(R)



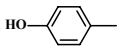
(S)



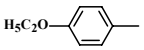
(T)



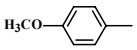
(U)



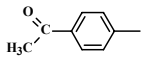
(W)



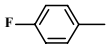
(Y)



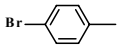
(Z)



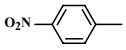
(AA)



(AB)

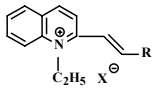


(AC)



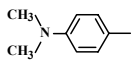
(AD)

Monokationowe barwniki styrylochinolinowe

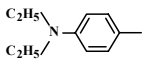


(XVII)

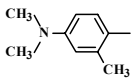
gdzie R:



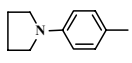
(A)



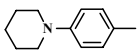
(B)



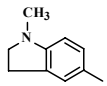
(C)



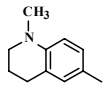
(D)



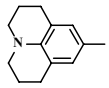
(E)



(F)



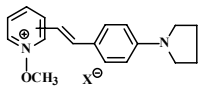
(G)



(H)

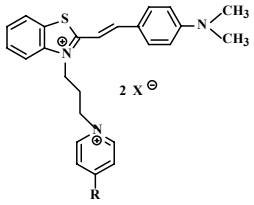
Barwniki hemicyjaninowe o zmodyfikowanej strukturze

Monokationowe



(XVIII)

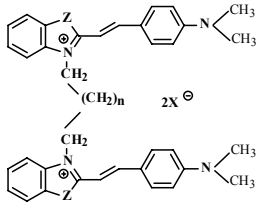
Dwukationowe



(XIX)

gdzie:
R=H (**A**), CH_3 (**B**), $N(CH_3)_2$ (**C**)

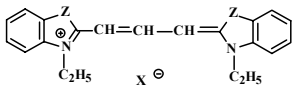
Dwuchromoforowe dwukationowe



(XX)

gdzie:
Z=S (**A**), O (**B**), $C(CH_3)_2$ (**C**)
N=3 (**A**) lub 8 (**B**)

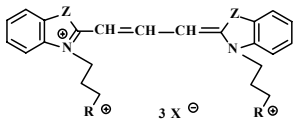
Monokationowe barwniki karbocyjaninowe



(XXIV)

gdzie:
Z=S (**A**), O (**B**), $C(CH_3)_2$ (**C**)

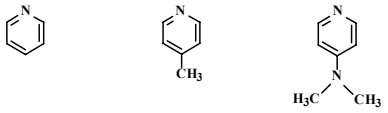
Monochromoforowe trójkationowe



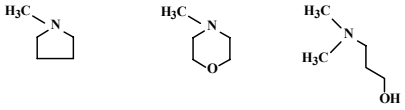
(XXI)

gdzie:
Z=S (**A**), O (**B**), $C(CH_3)_2$ (**C**)

oraz R

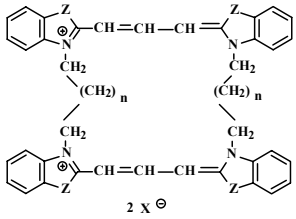


(A) **(B)** **(C)**



(D) **(E)** **(F)**

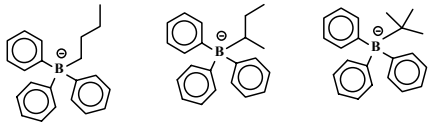
Dwuchromoforowe dwukationowe



(XXII)

gdzie:
Z=S (**A**), O (**B**), $C(CH_3)_2$ (**C**)
N=3 (**A**) lub 8 (**B**)

gdzie X:



B2 **B3** **B4**

4.1.1. Niejonowe barwniki polimetinowe jako sensybilizatory i sondy spektroskopowe

Budowa niejonowych barwników hemicyjaninowych jest podobna do budowy niesymetrycznych barwników cyjaninowych. Cechą charakterystyczną jest brak grupy al-

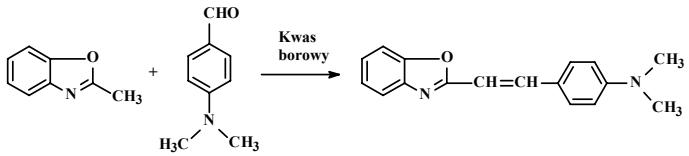
kilowej przy atomie azotu ugrupowania heterocyklicznego. Dlatego związki te nie posiadają ładunku.

Jako sensybilizatory w układach fotoinicjujących zastosowano: 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzoksazol (**VIII**), 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazol (**IX**) oraz 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)naftotiazol (**X**).

Na podstawie przesunięć pasm absorpcji i fluorescencji wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika wyznaczono momenty dipolowe tych barwników w stanach podstawowym i wzbudzonym.

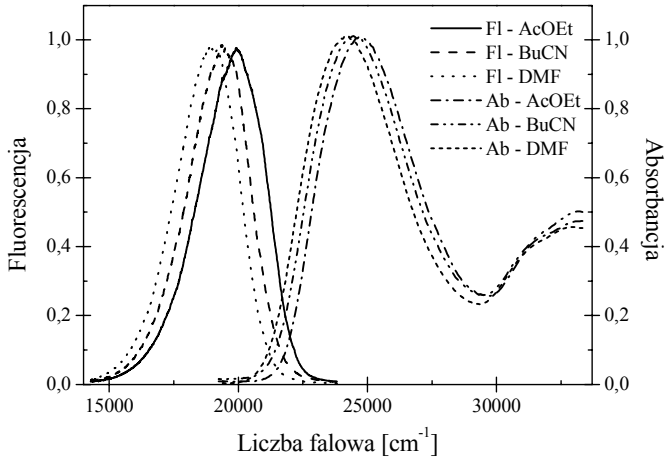
Związki te stosowano również jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji MMA inicjowanej termicznie, a także w badaniu kinetyki polimeryzacji TMPTA inicjowanej fotochemicznie [56].

Syntezę barwników przeprowadzono zgodnie ze schematem 9 [56, 146-148].



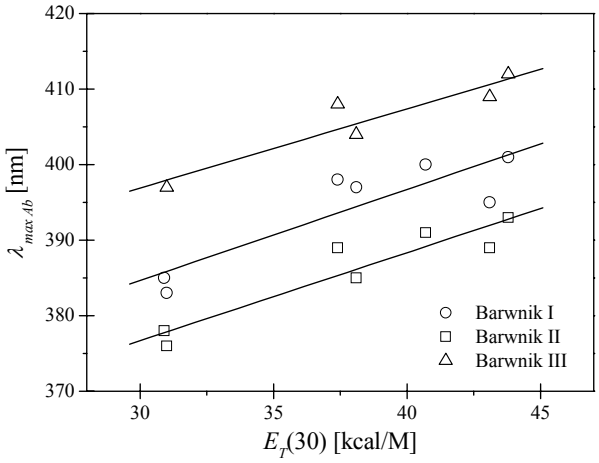
Schemat 9. Synteza niejonowych barwników hemicyjaninowych

Przykładowe znormalizowane widma absorpcji i fluorescencji niejonowych barwników hemicyjaninowych przedstawia rysunek 4 [56].

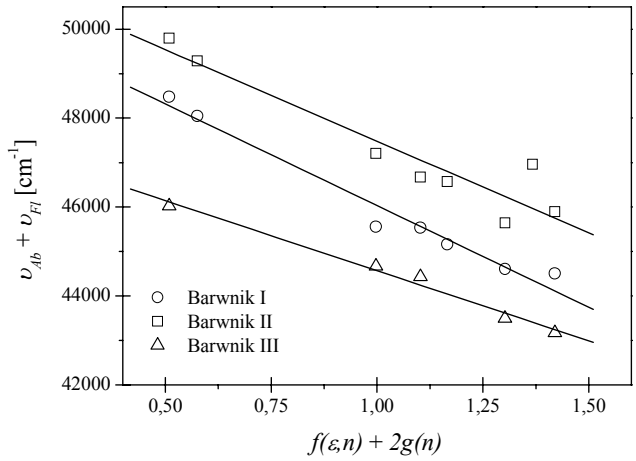


Rys. 4. Znormalizowane widma absorpcji (Ab) i fluorescencji (Fl) 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**IX**) w octanie etylu (AcOEt), butyronitrylu (BuCN) i N,N-dimetyloformamidzie (DMF) (opracowano na podstawie [56])

Związki te posiadają dwa pasma absorpcji z maksimum przy 280-300 nm oraz 400 nm. Pasmo krótkofalowe odpowiada przejściu $\pi \rightarrow \pi^*$, natomiast pasmo długofalowe o dużej wartości molowego współczynnika absorpcji jest pasmem z przeniesieniem ładunku (charge transfer (*CT*)). Położenie pasm absorpcji i fluorescencji niejonowych barwników zależy od polarności rozpuszczalnika (rys. 5 i 6).



Rys. 5. Zależność pomiędzy maksimum absorpcji niejonowych barwników hemicyjaninowych a parametrem polarności rozpuszczalnika Reichardta $E_T(30)$ (opracowano na podstawie [56])

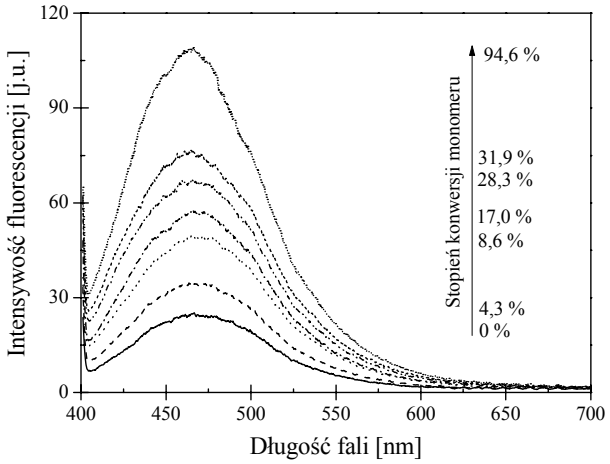


Rys. 6. Zależność $\nu_{ab} + \nu_{fl}$ jako funkcja $[f(\varepsilon, n) + 2g\,(n)]$ dla niejonowych barwników hemicyjaninowych w rozpuszczalnikach o różnej polarności (opracowano na podstawie [56])

Zmiana położenia maksimum absorpcji wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika jest taka sama dla wszystkich badanych niejonowych barwników hemicyjaninowych. Stąd rozmiar cząsteczki nie ma wpływu na wzajemne oddziaływanie barwnika i rozpuszczalnika [56].

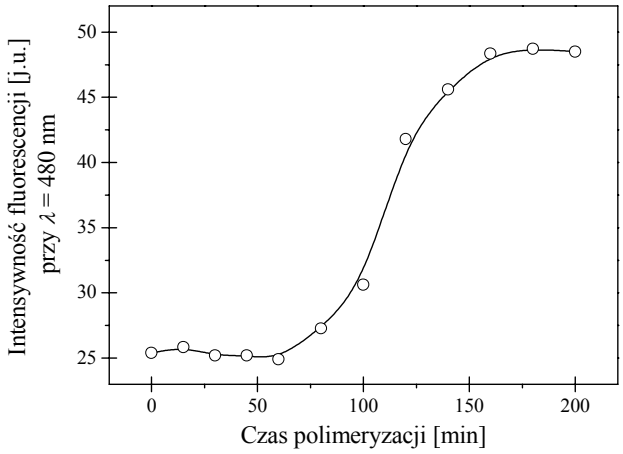
Wartości momentów dipolowych niejonowych barwników hemicyjaninowych w stanie wzbudzonym mieszczą się w zakresie 11,8÷17,0 D. Różnica pomiędzy momentem dipolowym stanów wzbudzonego i podstawowego wynosi od 7 do 12 D. Wzbudzenie elektronowe barwnika powoduje wewnątrzcząsteczkowe przesunięcie ładunku w obrębie cząsteczki o około 1,4÷2,42 Å [56]. Proces emisji zachodzi ze stanu bardziej polarnego niż stan podstawowy barwnika.

Z uwagi na właściwości solwatochromowe niejonowych barwników polimetinowych stosowano je jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA. Zmiany intensywności fluorescencji sondy w trakcie procesu polimeryzacji przedstawia rysunek 7.



Rys. 7. Zmiany intensywności fluorescencji 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzoksazolu (**VIII**) w czasie inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA dla różnych stopni konwersji monomeru (λ_{EX} = 380 nm) (opracowano na podstawie [56])

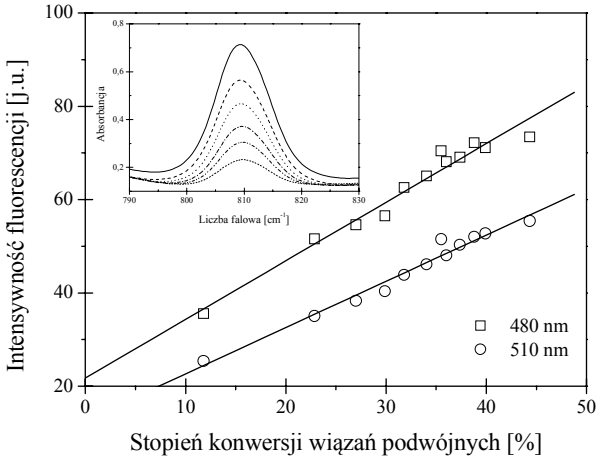
Intensywność fluorescencji mierzona przy określonej długości fali nieznacznie zmienia się do pewnego krytycznego punktu polimeryzacji, w którym wielkość ta zaczyna gwałtownie wzrastać. Otrzymuje się charakterystyczną krzywą „S" (rys. 8).



Rys. 8. Zmiany intensywności fluorescencji 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**IX**) w czasie inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA w obecności AIBN (1%) (opracowano na podstawie [56])

Takie zachowanie sondy tłumaczone jest gwałtownym wzrostem lepkości ośrodka ją otaczającego, wynikiem czego jest zmniejszenie wydajności kwantowej bezpromienistej dezaktywacji stanu emisyjnego sondy. Przy niskich stopniach konwersji monomeru cząsteczki sondy mogą swobodnie relaksować do stanu podstawowego, dlatego sonda fluoryzuje z mniejszą intensywnością [56, 68].

Wzrost intensywności fluorescencji barwników niejonowych obserwuje się także w trakcie fotochemicznie inicjowanej polimeryzacji TMPTA wraz ze stopniowym wzrostem stopnia konwersji monomeru. Na podstawie liniowej zależności intensywności fluorescencji sondy od stopnia przereagowania wiązań podwójnych monomeru wyznacza się parametr zwany „czułością sondy" (współczynnik kierunkowy prostej) (rys. 9) [56].



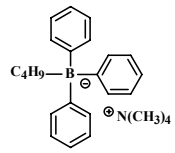
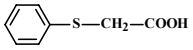
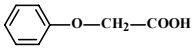
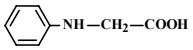
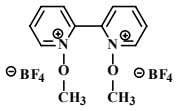
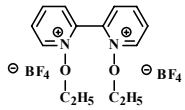
Rys. 9. Zmiana intensywności fluorescencji 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzoksazolu (**VIII**) wraz ze zmianą stopnia przereagowania wiązań podwójnych w czasie inicjowanej fotochemicznie polimeryzacji TMPTA. Wklejka: zmiana absorpcji wiązań –C=C- TMPTA przy częstości 810 cm^{-1} (opracowano na podstawie [56])

W kolejnym etapie badano szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA przez układy zawierające niejonowe barwniki hemicyjaninowe w obecności następujących koinicjatorów: aminokwasów, kwasów karboksylowych, kwasów tiokarboksylowych oraz alkilotrifenyloboranu pełniących rolę donora elektronu. Jako koinicjatory zastosowano także sole N,N'-dialkoksybipirydylowe będące akceptorami elektronu w stanie podstawowym [99]. Budowę i właściwości stosowanych koinicjatorów przedstawia tabela 1.

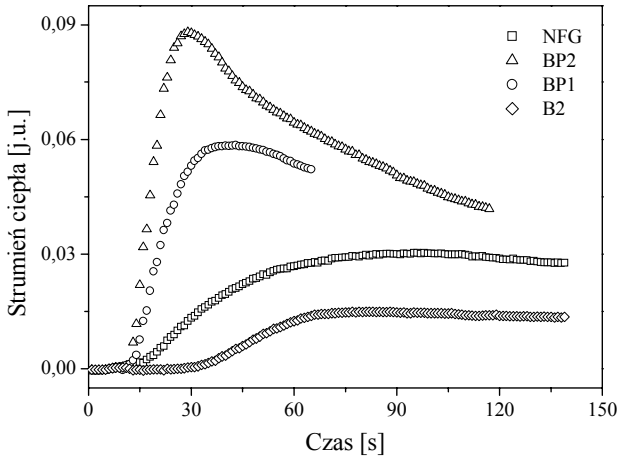
Wartości zmian energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu w badanych układach fotoinicjujących mieszczą się w zakresie od -157,27 do -41,49 $kJ \cdot mol^{-1}$ (tab. 1).

Wpływ budowy koinicjatora na szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez wybrane dwuskładnikowe układy zawierające niejonowe barwniki przedstawiają rysunki 10 i 11.

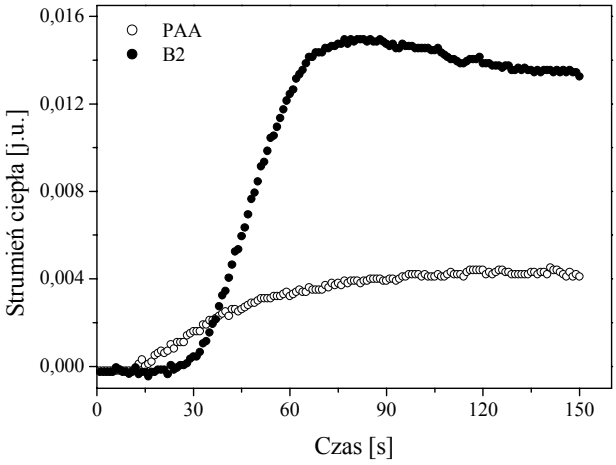
Tabela 1. Struktura, właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne stosowanych koinicjatorów (opracowano na podstawie [133])

Oznaczenie	Struktura	$E^{a)}$	$\Delta G_{el}{}^{b)}$		
		[V]	[kJ·mol^{-1}]		
			(VIII)	**(IX)**	**(X)**
Donory elektronu					
B2		1,160	-60,79	-41,49	-63,86
TPAA		1,097	-66,57	-47,28	-69,47
PAA		1,055	-70,43	-51,14	-73,33
NFG		0,426	-131,22	-111,92	-134,11
Akceptory elektronu					
BP1		-0,495	-145,69	-131,22	-136,04
BP2		-0,380	-157,27	-141,83	-147,62

[a)] dla donora elektronu, $E(A^{\bullet-}/A)$; dla akceptora elektronu, $E(D/D^{\bullet+})$ – wyznaczone w MeCN.
[b)] obliczone przy użyciu równania Rehma-Wellera.



Rys. 10. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)naftotiazol (**X**) (1×10^{-3} M) w obecności koinicjatorów (1×10^{-1} M), $I_a = 50$ mW·cm^{-2}. Stosowane donory i akceptory elektronu podano na rysunku (opracowano na podstawie [133])



Rys. 11. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie fotoinicjowanej polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazol (**IX**) (1×10^{-3} M) w obecności koinicjatorów (1×10^{-1} M), I_a = 50 mW·cm^{-2}. Badane donory elektronu zaznaczono na rysunku (opracowano na podstawie [133])

Układy zawierające niejonowy barwnik hemicyjaninowy oraz kwas tiofenylooctowy (**TPAA**) lub kwas fenoksyoctowy (**PAA**) nie inicjują polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA. Największą szybkość inicjowania obserwuje się dla dwuskładnikowych układów zawierających sole N,N'-dialkoksybipirydylowe (**BP1** i **BP2**) jako koinicjatory. W obecności N-fenyloglicyny (**NFG**) lub soli *n*-butylotrifenyloboranowej (**B2**) szybkość polimeryzacji jest o jeden rząd wielkości mniejsza niż w przypadku soli N-alkoksylowych.

Stopień konwersji monomeru dla badanych układów fotoinicjujących mieści się w zakresie od 1,1 do 10,3%. Wydajność kwantowa polimeryzacji zmienia się w granicach od 5,14 do 129. Dla dwuskładnikowych układów, charakteryzujących się największą szybkością inicjowania, wydajność kwantowa polimeryzacji osiąga wartości około 100 [133].

Inicjowanie polimeryzacji w wyniku fotoindukowanego przeniesienia elektronu obejmuje kilka etapów, między innymi fotoindukowane przeniesienie elektronu od donora do barwnika w stanie wzbudzonym lub od donora w stanie wzbudzonym do akceptora elektronu w stanie podstawowym. Reakcje następcze prowadzą do otrzymania rodników inicjujących proces polimeryzacji. W przypadku gdy szybkość przeniesienia elektronu jest dużo mniejsza od szybkości kontrolowanych przez dyfuzję procesów zachodzących po przeniesieniu elektronu, szybkość polimeryzacji powinna zwiększać się wraz ze wzrostem siły napędowej procesu przeniesienia elektronu.

Z drugiej strony, w przypadku procesów kontrolowanych przez dyfuzję, reaktywność wolnych rodników utworzonych po przeniesieniu elektronu będzie decydowała o szybkości polimeryzacji.

Dlatego też natura sensybilizatora oraz donora elektronu (lub akceptora elektronu) są czynnikami decydującymi o szybkości reakcji wolnorodnikowej polimeryzacji inicjowanej w wyniku fotoindukowanego przeniesienia elektronu. W przypadku trzeciorzędowych amin aromatycznych przeniesienie elektronu pomiędzy wzbudzonym akceptorem a donorem pociąga za sobą przeniesienie atomu wodoru z kationorodnika donora elektronu do anionorodnika barwnika. Reakcja ta prowadzi do otrzymania rodnika mo-

gącego zainicjować polimeryzację i redukcji rodnika sensybilizatora [149]. Zastosowanie N-fenyloglicyny (**NFG**) jako donora elektronu powoduje, że tworzenie wolnych rodników zachodzące po przeniesieniu elektronu jest bardziej złożone. Fotochemia układów dwuskładnikowych barwnik/aromatyczny kwas tiokarboksylowy jest również bardzo złożona [150, 151]. Inicjowanie polimeryzacji przez układy barwnik/dikation N,N'-dialkoksy-2,2'-bipirydylowy jest wynikiem rozerwania wiązania azot-tlen w kationorodniku N,N'-dialkoksy-2,2'-bipirydylowym, otrzymanym z przeniesienia elektronu od wzbudzonej cząsteczki barwnika do soli N,N'-dialkoksy-2,2'-bipirydylowej w stanie podstawowym. Reakcja ta prowadzi do otrzymania rodnika alkoksylowego, który inicjuje proces polimeryzacji. W tym fotoinicjującym układzie barwnik jest donorem elektronu.

Otrzymane wyniki wskazują, że przeniesienie elektronu może determinować szybkość polimeryzacji. Największą szybkość inicjowania obserwuje się dla układów zawierających jako akceptor elektronu sól N-alkoksoniową. Dla nich obliczona na podstawie równania Rehma-Wellera wartość potencjału termodynamicznego aktywacji przeniesienia elektronu między 2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzoksazolem w stanie wzbudzonym a ditetrafluoroboranem N,N'-dietoksy-2,2'-bipirydylowym (**BP2**) wynosi około -1,6 eV, tj. -154,38 kJ·mol^{-1}. Dlatego istnieje bezpośrednia zależność pomiędzy szybkością przeniesienia elektronu a kinetyką polimeryzacji. Szybkość procesu pierwotnego jest więc czynnikiem determinującym szybkość polimeryzacji.

Biorąc pod uwagę wartości zmian energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu szereg aktywności koinicjatorów przedstawia się następująco:

$$\text{TPAA} < \text{PAA} < \text{B2} < \text{NFG} < \text{BP1} < \text{BP2}$$

Należy pamiętać, że szybkość inicjowania polimeryzacji zależy nie tylko od wartość ΔG_{el}, a także od budowy koinicjatora. Dobrym przykładem są układy: barwnik/kwas tiofenylooctowy oraz barwnik/sól boranowa. Wartości zmiany energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu w układzie: barwnik (**VIII**) oraz **TPAA** i **B2** wynoszą odpowiednio -0,69 i -0,63 eV (tj. -66,57 i -60,79 kJ·mol^{-1}). Stąd szybkość inicjowania polimeryzacji przez układy barwnik/**B2**, barwnik/**PAA** oraz barwnik/**TPAA** powinna być podobna. Jednak fotoinicjator zawierający sól *n*-butylotrifenyloboranową inicjuje polimeryzację wolnorodnikową z większą szybkością (rys. 11) [133]. Stąd reaktywność wolnych rodników, utworzonych w wyniku reakcji następczych, ma wpływ na szybkość polimeryzacji.

Obserwowane różnice w szybkościach polimeryzacji inicjowanej przez badane układy fotoinicjujące wynikają z różnych wydajności procesów następczych, zachodzących po przeniesieniu elektronu, takich jak dekarboksylacja, deprotonacja, a także od reaktywności wolnych rodników. Należy również zaznaczyć, że jeżeli reakcja zachodzi w klatce rozpuszczalnika, utworzone produkty mogą ulegać reakcji odwrotnej lub mogą opuścić klatkę rozpuszczalnika. Rekombinacja rodników terminujących fotoreakcję także konkuruje z procesem inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej.

Produktami przeniesienia elektronu pomiędzy barwnikiem a kwasem tiofenylooctowym (**TPAA**) są dwa rodniki [150, 151]. Dekarboksylacja kationorodnika **TPAA** prowadzi do otrzymania rodnika α-tioalkilowego (R-S-$^{\bullet}$CH$_2$) oraz rodnika kwasu α-(tioalkilo)karboksylowego (R-S-$^{\bullet}$CH-COOH), produktu deprotonacji kationorodnika kwasu tiofenylooctowego. Wiadomo, że rodniki α-tioalkilowe lepiej inicjują polimeryzację niż rodniki α-(tioalkilo)karboksylowe [151]. W przypadku badanych układów, proces polimeryzacji w obecności pochodnych kwasów karboksylowych

TPAA lub **PAA** zachodzi z bardzo małą szybkością, dlatego rodnikiem inicjującym polimeryzację jest prawdopodobnie rodnik utworzony w wyniku deprotonacji kationorodnika. Potwierdzeniem tego wniosku jest bardzo mała reaktywność stabilizowanych przez rezonans rodników R-S-$^{\bullet}$CH-COOH. Przeprowadzenie kwasu tiofenylooctowego w sól tetrabutyloamoniową eliminuje możliwość przeniesienia protonu pomiędzy rodnikami utworzonymi po procesie przeniesienia elektronu. W takim przypadku nie obserwuje się tworzenia rodnika kwasu α-(tioalkilo)karboksylowego (R-S-$^{\bullet}$CH-COOH). Rodnikiem inicjującym polimeryzację w przypadku soli tetrabutyloamoniowej jest bardziej reaktywny rodnik α-tioalkilowy (R-S-$^{\bullet}$CH$_2$) [151].

Podsumowując, można stwierdzić, że szybkość polimeryzacji inicjowanej przez układy zawierające niejonowy barwnik hemicyjaninowy i koinicjator zależy od siły napędowej procesu przeniesienia elektronu, a także od reaktywności wolnych rodników otrzymanych w wyniku reakcji następczych po przeniesieniu elektronu pomiędzy cząsteczką barwnika a donorem elektronu (lub akceptorem elektronu w stanie podstawowym) [133]. Z uwagi na właściwości solwatochromowe niejonowe barwniki hemicyjaninowe można stosować jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji [56].

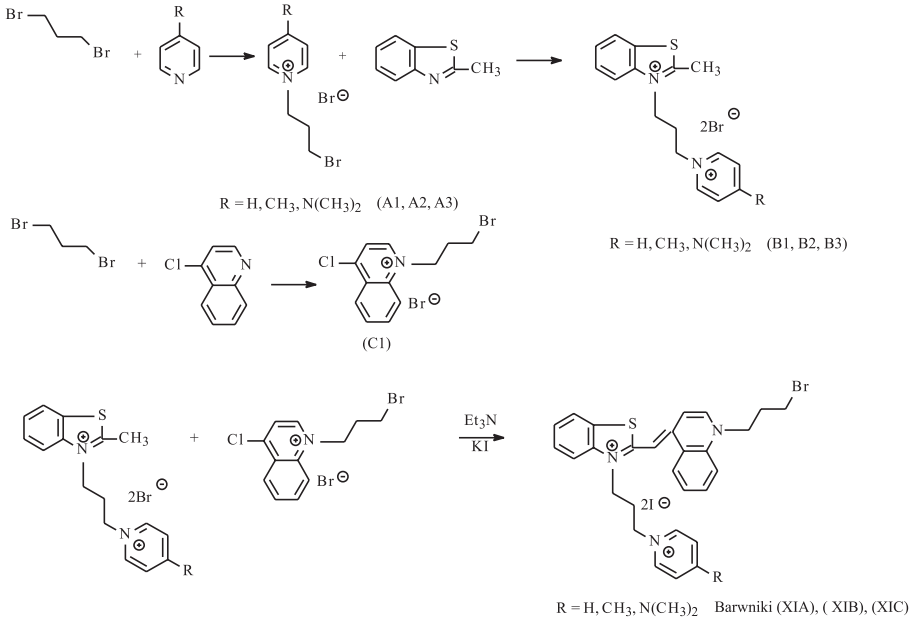
4.1.2. Barwniki monometinowe jako sensybilizatory i sondy spektroskopowe

4.1.2.1. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monochromoforowy mono-, dwu- i trójkationowy barwnik monometinowy/*n*-butylotrifenyloboran oraz dwuchromoforowy czterokationowy barwnik monometinowy/*n*-butylotrifenyloboran

Jako sensybilizatory w układach fotoinicjujących zastosowano następujące barwniki: dijodek N-(3-pirydynopropylo)-2-[N-(3-bromopropylo)chinolino]-2-metylenobenzotiazolu (**XIA**), dijodek N-[3-(4-metylopirydyno)propylo]-2-[N-(3-bromopropylo)chinolino]-2-metylenobenzotiazolu (**XIB**), dijodek N-[3-(4-N,N-dimetyloaminopirydyno)-propylo]-2-[N-(3-bromopropylo)chinolino]-2-metylenobenzotiazolu (**XIC**). Otrzymano je w reakcji kondensacji dibromków pochodnych 1-[3-(2-metylobenzotiazolo)-3-(*p*-alkilopirydyno)propanu z bromkiem 4-chloro-N-(3-bromopropylo)chinolinowym (schemat 10) [152].

Otrzymywanie dwukationowych barwników monometinowych obejmowało cztery etapy [128]:

- alkilowanie pirydyny lub jej *p*-podstawionej pochodnej za pomocą 1,3-dibromopropanu, prowadzące do otrzymania odpowiednich bromków N-(3-bromopropylo)pirydyniowych (A1-A3) [153],
- reakcję czwartorzędowania 2-metylobenzotiazolu za pomocą bromków N-(3-bromopropylo)pirydyniowych, w której otrzymano dibromki 1-[3-(2-metylobenzotiazolo)]-3-(*p*-alkilopirydyno)propanu (B1-B3) [152],
- alkilowanie 4-chlorochinoliny za pomocą 1,3-dibromopropanu, w wyniku którego otrzymuje się bromek 4-chloro-N-(3-bromopropylo)chinolinowy (C1) [152],
- kondensację pochodnych dibromków 1-[3-(2-metylobenzotiazolo)]-3-(*p*-alkilopirydyno)propanu z bromkiem 4-chloro-N-(3-bromopropylo)chinolinowym, prowadzącą do otrzymania dwukationowych barwników monometinowych (barwniki (**XIA**), (**XIB**), (**XIC**)) [128, 152].

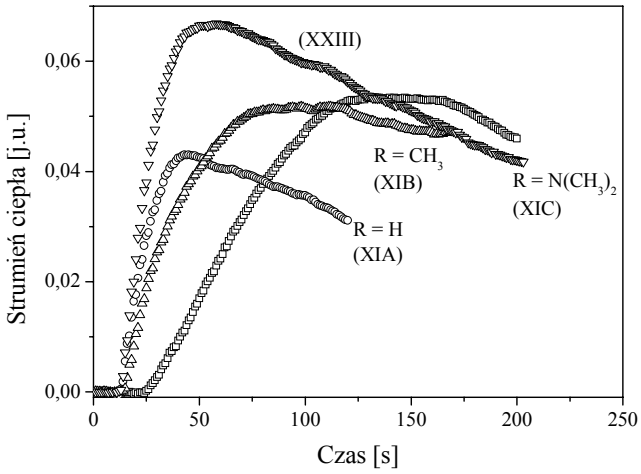


Schemat 10. Synteza dwukationowych monochromoforowych barwników monometinowych (opracowano na podstawie [128])

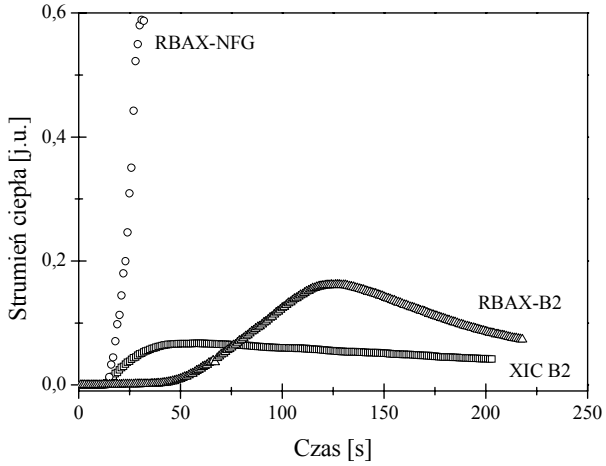
Widma protonowego rezonansu magnetycznego ^{1}H NMR (DMSO) badanych barwników charakteryzują się występowaniem pasma przy przesunięciu chemicznym wynoszącym około 6,8-7,0 ppm, odpowiadającego atomowi wodoru w grupie metinowej. Z uwagi na krótszy układ chromoforowy w porównaniu z barwnikami hemicyjaninowymi czy cyjaninowymi, barwniki monometinowe posiadają szerokie pasmo absorpcji z maksimum przesuniętym hipsochromowo (tj. około 510-530 nm). Molowe współczynniki absorpcji zmieniają się w zakresie od 21000÷45000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ wraz z polarnością rozpuszczalnika.

Potencjały redukcji wyznaczone metodą cyklowoltamperometryczną wynoszą odpowiednio: -0,98, -0,90 i -0,77 V. Wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu pomiędzy anionem boranowym a barwnikiem w stanie wzbudzonym zmieniają się od -39,08 do 7,33 $kJ\cdot mol^{-1}$, dlatego układy te mogą być stosowane jako inicjatory polimeryzacji (rys. 12) [128].

Układy zawierające w jednej cząsteczce dwa aniony *n*-butylotrifenyloboranowe są lepszymi inicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej, z wydajnością kwantową polimeryzacji trzy- (**XIA**), dwu- (**XIB**) i czterokrotnie (**XIC**) większą w porównaniu z klasycznym układem, w którym stężenie donora elektronu jest równe stężeniu kationu barwnika monometinowego (**XXIII**). Wprowadzenie silnie elektronodonorowej grupy N,N-dimetyloaminowej do ugrupowania pirydyniowego powoduje gwałtowny wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji. Szybkość inicjowania polimeryzacji przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe dwukationowych monochromoforowych barwników monometinowych jest mniejsza niż obserwowana dla dwuskładnikowych układów: analogiczny barwnik hemicyjaninowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa, pochodna różu bengalskiego (**RBAX**)/N-fenyloglicyna (**NFG**), czy też pochodna różu bengalskiego (**RBAX**)/sól *n*-butylotrifenyloboranowa (**B2**) (rys. 13) [49, 128].



Rys. 12. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe monometinowych barwników: jedno- (**XXIII**) i dwukationowych (**XIA**), (**XIB**), (**XIC**) ($7{,}5\times10^{-4}$ M), $I_a = 64$ mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [128])

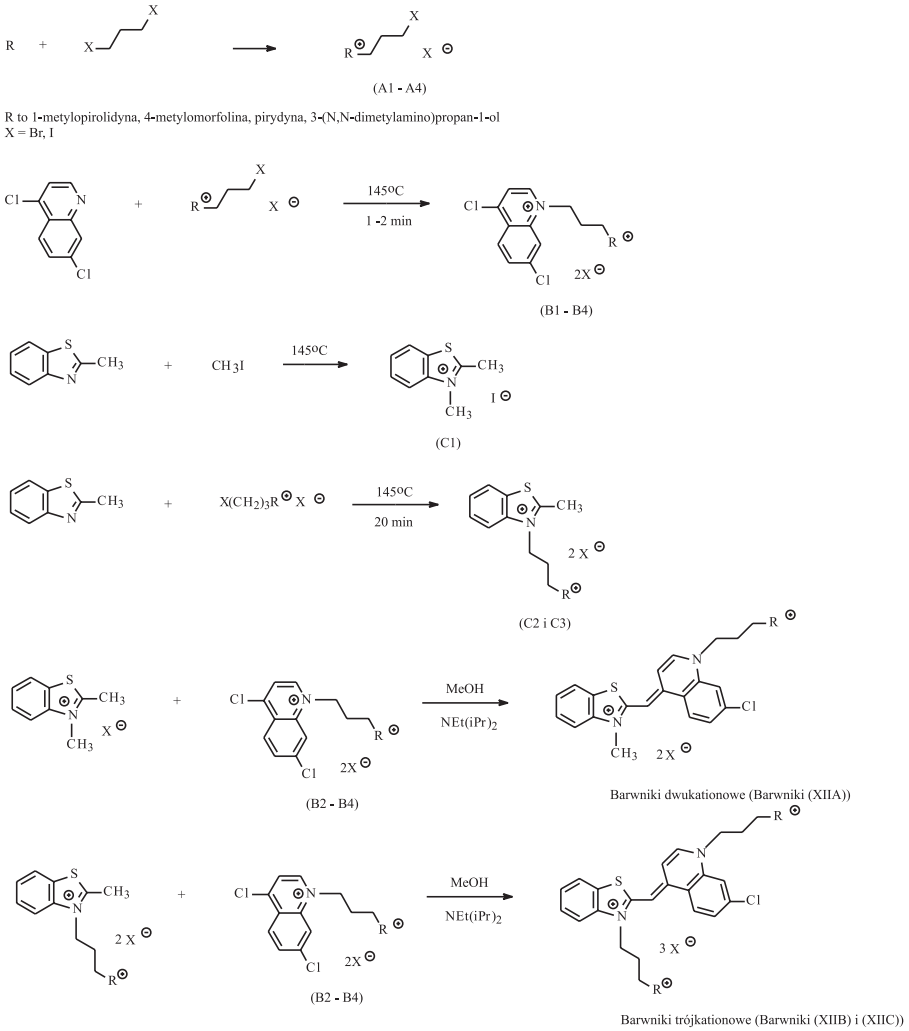


Rys. 13. Porównanie kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej przez sól *n*-butylotrifenyloboranową dwukationowego barwnika monometinowego (**XIC B2**) ($7{,}5\times10^{-4}$ M), układu **RBAX** ($7{,}5\times10^{-4}$ M)/(**NFG**) (1×10^{-2} M) oraz układu **RBAX** ($7{,}5\times10^{-4}$ M)/**B2** ($7{,}5\times10^{-4}$ M), $I_a = 64$ mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [128])

Stopień konwersji monomeru mieści się w zakresie od 8,3 do 11,4%, natomiast wydajność kwantowa polimeryzacji zmienia się od 8 do 33 [128].

Wprowadzenie do monokationowego barwnika monometinowego dodatkowego kationu organicznego, na przykład pirydyniowego, zwiększa stężenie donora elektronu w bezpośrednim sąsiedztwie chromoforu, co powoduje wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej par fotoredoks zawierających barwnik dwukationowy w porównaniu z ich monokationowymi analogami [128].

Kolejnym przykładem wielokationowych barwników monometinowych są pochodne 2-metylobenzotiazolu, tzw. „thiazole orange". Związki te posiadają różne podstawniki, takie jak: 4-morfolinopirydyniowy, pirydyniowy, 3-(N,N-dimetyloamino)propan-1-olowy (barwniki (**XII**)). Zostały one syntezowane w wyniku kondensacji odpowiednich soli czwartorzędowych 2-metylobenzotiazolu z czwartorzędową solą 4,7-dichlorochinoliny w obecności N-etylo(diizopropylo)aminy jako katalizatora (schemat 11) [154].



Schemat 11. Synteza monochromoforowych dwu- i trójkationowych barwników monometinowych (opracowano na podstawie [132])

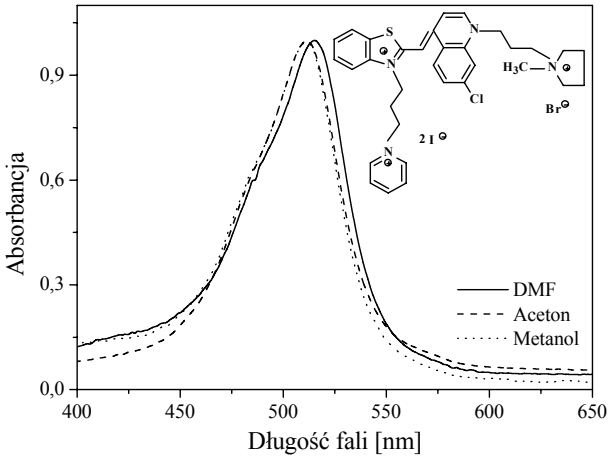
Synteza dwu- i trójkationowych barwników monometinowych obejmowała następujące etapy:

- alkilowanie 1-metylopirolidyny, 4-metylomorfoliny, pirydyny oraz 3-(N,N-dimetyloamino)propan-1-olu za pomocą 1,3-dibromopropanu zgodnie z metodą opisaną przez Deligeorgieva i współpracowników [154],

- alkilowanie 4,7-dichlorochinoliny za pomocą soli czwartorzędowych zsyntezowanych w pierwszym etapie, prowadzące do otrzymania odpowiednich czwartorzędowych soli 4,7-dichlorochinoliny (B1-B4),
- alkilowanie 2-metylobenzotiazolu za pomocą jodku metylu oraz soli czwartorzędowych A1 i A4, w wyniku którego otrzymano czwartorzędowe sole 2-metylobenzotiazolu (C1, C2 i C3),
- reakcję kondensacji czwartorzędowych soli 2-metylobenzotiazolu (C1, C2 i C3) z czwartorzędowymi solami 4,7-dichlorochinoliny w roztworze metanolu z dodatkiem N-etylo(diizopropylo)aminy jako katalizatora, w wyniku której otrzymuje się dwu- i trójkationowe barwniki monometinowe [154-156].

Otrzymano trzy dwukationowe ((**XIIAA**), (**XIIAB**), (**XIIAC**)) oraz sześć trójkationowych barwników monometinowych ((**XIIBA**), (**XIIBB**), (**XIIBC**), (**XIICA**), (**XIICB**), (**XIICC**)) [132].

Z uwagi na występowanie tego samego układu chromoforowego, związki te wykazują podobne właściwości spektroskopowe i fizykochemiczne. Elektronowe widma absorpcji wybranego barwnika przedstawia rysunek 14 [132].



Rys. 14. Elektronowe widma absorpcji bromodijodku N-[(3-pirydyno)propylo]-2-metylideno-4--{7-chloro-N-[3-(N-metylopirolidyno)propylo}chinolino]benzotiazolu (**XIIBA**) w N,N--dimetyloformamidzie, acetonie i metanolu. Strukturę barwnika przedstawiono na rysunku (opracowano na podstawie [132])

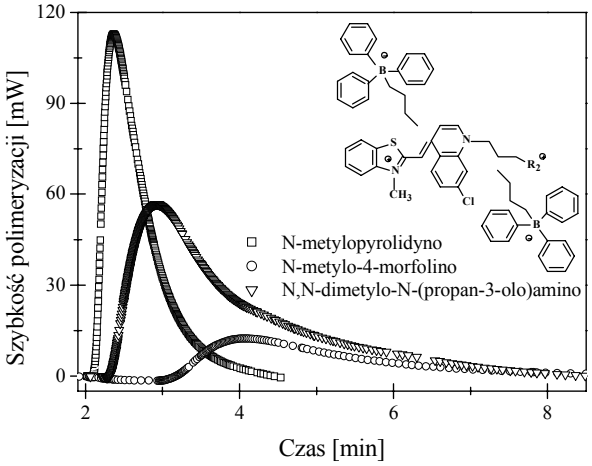
Związki te posiadają jedno pasmo absorpcji, z maksimum przy długości fali około 520 nm oraz przesunięciem Stokesa wynoszącym około 2000÷3000 cm^{-1}. Molowe współczynniki absorpcji zawarte się w zakresie 40000÷60000 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Położenie pasma absorpcji nie zależy od polarności rozpuszczalnika.

Omawiane barwniki ulegają procesowi elektrochemicznej redukcji w roztworze acetonitrylu i posiadają potencjały redukcji w zakresie od -1,40 do -1,06 V. Wartości wyznaczonych potencjałów redukcji są zaskakujące. Struktura układu chromoforowego wszystkich barwników jest jednakowa, zatem należało oczekiwać, że potencjały redukcji wielokationowych barwników monometinowych będą miały taką samą wartość jak potencjał redukcji odpowiedniego barwnika monokationowego (**XXIII**) ($R_1 = CH_3$, $R_2 = -CH_2CH_2CH_2Br$), czyli -1,0 V. Jednak zmierzone potencjały redukcji mają mniej-

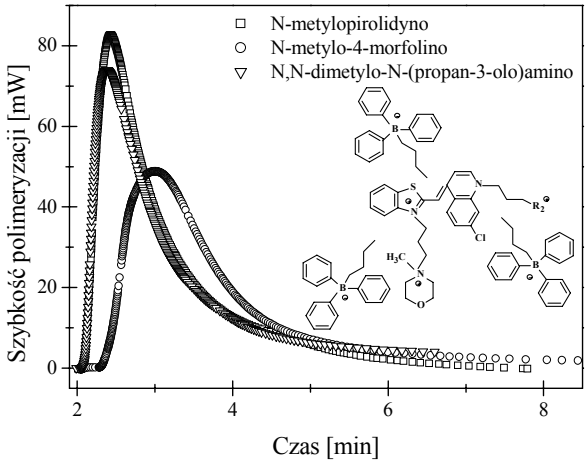
szą wartość. Obserwowane różnice pomiędzy potencjałami redukcji dwu- i trójkationowych barwników monometinowych mogą wynikać z różnej siły jonowej elektrolitu (0,1 M roztwór nadchloranu tetrabutyloamoniowego w acetonitrylu) w bliskości chromoforu, spowodowanej występowaniem dodatkowego kationu czwartorzędowej soli amoniowej kowalencyjnie przyłączonego do chromoforu [157]. W przypadku barwników dwu- i trójkationowych siła jonowa elektrolitu wzrasta odpowiednio o 3 i 6% w stosunku do barwnika monokationowego [132]. Powoduje to obniżenie współczynnika aktywności jonowej, co wpływa na obniżenie potencjału redukcji barwników. Obserwowany wpływ siły jonowej nie jest jednakowy dla wszystkich zsyntezowanych związków. Potencjały redukcji barwników posiadających grupę 3-(N,N-dimetyloamino)propan-1-olową mają najmniejsze wartości (najbardziej ujemne). Stąd proces ich redukcji wymaga największego nakładu energii. Porównanie potencjałów redukcji tych barwników z potencjałami redukcji wyznaczonymi dla pozostałych barwników monometinowych sugeruje, że końcowa grupa hydroksylowa stabilizuje dodatni ładunek ugrupowania znajdującego się w barwniku. Łańcuch alifatyczny występujący w barwnikach z grupą 3-(N,N-dimetyloamino)propan-1-olową zawiera sześć grup metylenowych. Elektrostatyczne oddziaływanie grupy hydroksylowej z grupą elektronododatnią w cząsteczce barwnika powoduje obniżenie ich potencjału redukcji. Podobne właściwości opisał Mishra i inni dla grupy barwników stilbazoniowych [158, 159].

Obliczone na podstawie równania Rehma-Wellera wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu od anionu *n*-butylotrifenyloboranowego do wielokationowego barwnika monometinowego we wzbudzonym stanie singletowym mieszczą się w zakresie od -8,68 do 19,30 kJ·mol^{-1}.

Szybkość inicjowania polimeryzacji przez dwuskładnikowe układy zawierające wielokationowe barwniki monometinowe przedstawiają rysunki 15 i 16 [132].



Rys. 15. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe dwukationowych barwników monometinowych (**XIIAA B2**), (**XIIAB B2**), (**XIIAC B2**) (1×10^{-3} M), I_a = 102 mW·cm^{-2}. Rodzaj podstawnika zaznaczono na rysunku (opracowano na podstawie [132])

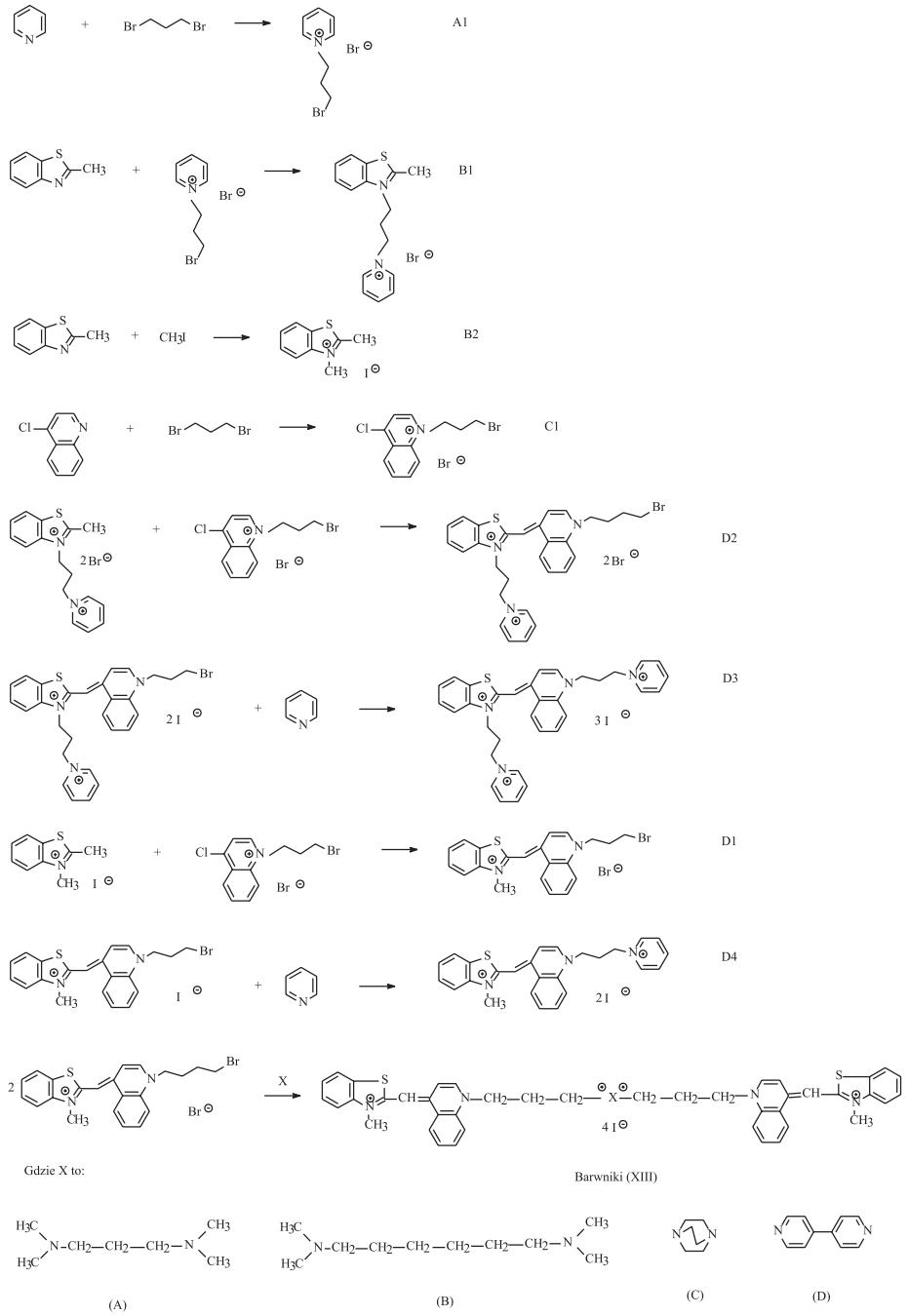


Rys. 16. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe trójkationowych barwników monometinowych (**XIICA B2**), (**XIICB B2**), (**XIICC B2**) (1×10^{-3} M), I_a = 102 mW·cm^{-2}. Rodzaj podstawnika zaznaczono na rysunku (opracowano na podstawie [132])

Wśród opisanych w tym rozdziale fotoinicjatorów najlepszymi okazały się układy zawierające jako sensybilizator dwu- lub trójkationowe barwniki monometinowe z przyłączoną grupą N-metylo-4-morfolinową.

Kolejnym przykładem są fotoinicjatory supramolekularne (wstępnie zorganizowany układ barwnik-donor elektronu gwarantujący efektywne przeniesienie elektronu ze względu na małą odległość akceptora i donora elektronu w momencie wzbudzenia) (barwniki (**XIII**)). Taka struktura związku pozwala na zwiększenie stężenia donora elektronu w najbliższym otoczeniu akceptora elektronu, co powinno znacznie zwiększyć wydajność kwantową generowania wolnych rodników. Przykładem fotoinicjatorów tego typu są barwniki, w których ten sam typ chromoforu połączony jest z dwoma, trzema lub czterema ugrupowaniami pełniącymi rolę donora elektronu, tzw. dendrytowe barwniki polimetinowe.

Wielokationowe dwuchromoforowe barwniki polimetinowe zostały zsyntezowane w reakcji jodku 2,3-dimetylobenzotiazolu z bromkiem 1-(3-bromopropylo)-4-chlorochinolinowym w obecności trietyloaminy jako katalizatora. Otrzymany związek poddano reakcji alkilowania za pomocą N,N,N',N'-tetrametylo-1,3-propanodiaminy, N,N,N',N'-tetrametylo-1,6-heksanodiaminy, 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu i 4,4'-bipirydylu (schemat 12).



Schemat 12. Synteza mono- i wielokationowych barwników monometinowych (opracowano na podstawie [132])

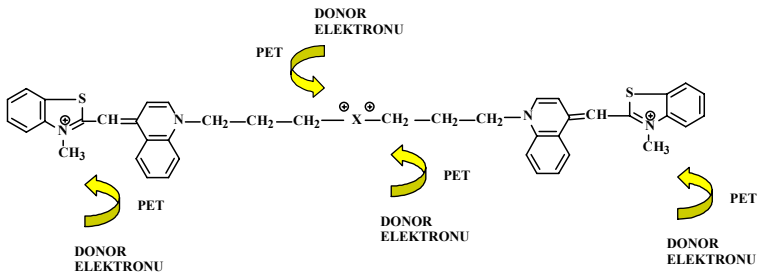
Synteza mono- i wielokationowych mono- i dwuchromoforowych barwników monometinowych obejmowała kilka etapów:

- reakcję alkilowania pirydyny za pomocą 1,3-dibromopropanu, prowadzącą do otrzymania bromku 1-(3-bromopropylo)pirydyniowego (A1), według metody opisanej przez Botero i współpracowników [160],
- reakcję alkilowania 2-metylobenzotiazolu za pomocą bromku 1-(3-bromopropylo)pirydyniowego (A1) i jodku metylu, w której otrzymuje się odpowiednio: dibromek 2--metylo-3-[3-(pyridyno)propylo]benzotiazolu (B1) oraz jodek 2,3-dimetylobenzotiazolu (B2), według metody opisanej przez Deligeorgieva i współpracowników [161],
- reakcję czwartorzędowania 4-chlorochinoliny za pomocą 1,3-dibromopropanu, prowadzącą do otrzymania bromku 1-(3-bromopropylo)-4-chlorochinolinowego (C1) [152],
- reakcję kondensacji dibromku 2-metylo-3-[(3-pirydyno)propylo]benzotiazolu (B1) oraz jodku 2,3-dimetylobenzotiazolu (B2) z bromkiem 1-(3-bromopropylo)-4--chlorochinolinowym w roztworze 2-metoksyetanolu z dodatkiem trietyloaminy jako katalizatora, w której otrzymuje się monometinowe barwniki D1 i D2 [152],
- reakcję alkilowania barwników D1 i D2 za pomocą pirydyny w roztworze 2-metoksyetanolu, w celu otrzymania barwników D3 i D4 [152],
- reakcję dialkilowania jodku [1-(3-bromopropylo)-4-[(3-metylo-2-benzotiazolilideno)metylenochinoliny za pomocą N,N,N',N'-tetrametylo-1,3-propanodiaminy, N,N,N',N'-tetrametylo-1,6-heksanodiaminy, 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu i 4,4'--bipirydylu w roztworze 2-metoksyetanolu, w której powstają czterokationowe dwuchromoforowe barwniki monometinowe (barwniki (**XIIIA**), (**XIIIB**), (**XIIIC**), (**XIIID**)) [161].

Otrzymano następujące barwniki: tetrajodek N,N,N',N'-tetrametylo-N,N'-bis {3-[4-{(3-metylo-2-benzotiazolilideno)metyleno}chinolino-1-ylo]propylo}-1,3-propanodiaminy (**XIIIA**), tetrajodek N,N,N',N'-tetrametylo-N,N'-bis{3-[4-{(3-metylo-2-benzotiazolilideno)metyleno}chinolino-1-ylo]propylo}-1,6-heksanodiaminy (**XIIIB**), tetrajodek N,N'-bis{3-[4-{(3-metylo-2-benzotiazolilideno)metyleno}chinolino-1-ylo]propylo}--1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu (**XIIIC**) oraz tetrajodek N,N,N',N'-tetrametylo-N,N'--bis{3-[4-{(3-metylo-2-benzotiazolilideno)metyleno}chinolino-1-ylo]propylo}-4,4'-bipirydylu (**XIIID**).

Związki te charakteryzują się występowaniem dwóch pasm absorpcyjnych. Bardziej intensywne pasmo zlokalizowane jest przy długości fali około 510 nm.

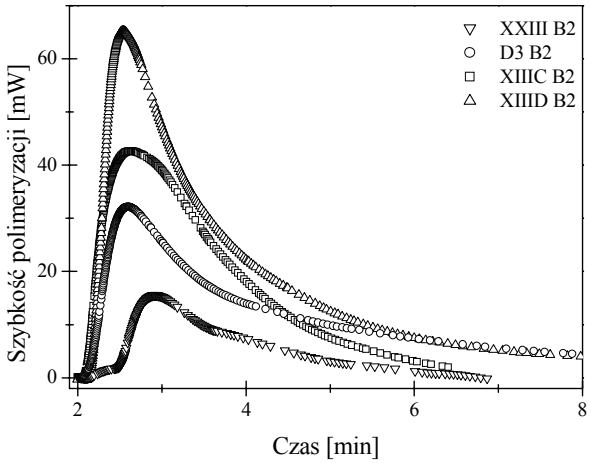
Strukturę stosowanych fotoinicjatorów przedstawiono poniżej.



(XXV)

gdzie: X ma to samo znaczenie jak na schemacie 12, donorem elektronu jest anion *n*-butylotrifenyloboranowy, PET – proces przeniesienia elektronu

Szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP, przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe barwników monometinowych przedstawia rysunek 17.

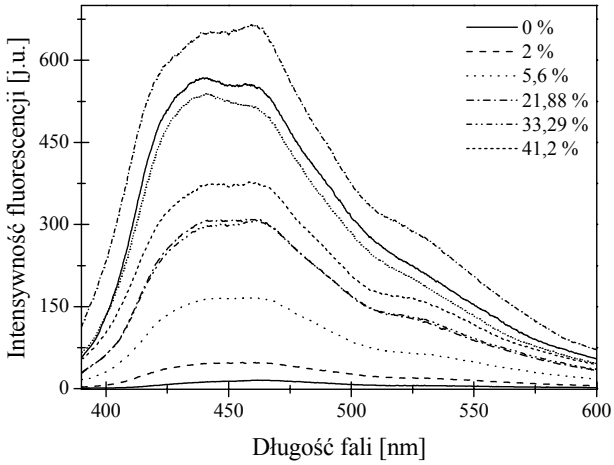


Rys. 17. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe mono- (**XXIII B2**), trój- (**D3 B2**) i czterokationowych ((**XIIIC B2**) (**XIIID B2**)) barwników monometinowych (1×10^{-3} M), I_a = 102 mW· cm^{-2} (opracowano na podstawie [162])

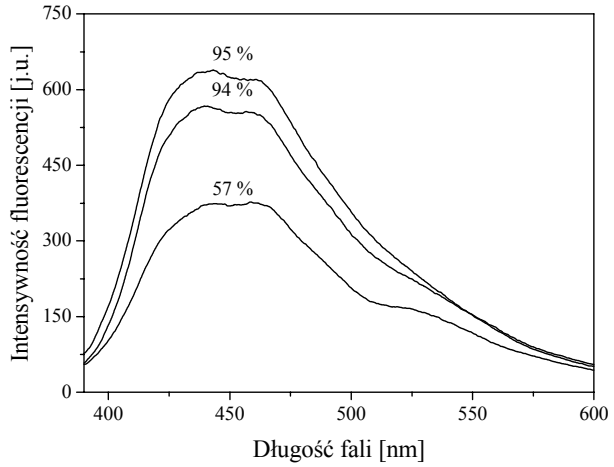
Największe szybkości inicjowania polimeryzacji przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe dwuchromoforowych czterokationowych barwników monometinowych obserwuje się dla stężenia fotoinicjatora pięciokrotnie mniejszego niż w przypadku soli boranowych monokationowych barwników monometinowych. Powodem tego jest większe stężenie koinicjatora (donora elektronu) w bezpośrednim sąsiedztwie wzbudzonego chromoforu barwnika wielkokationowego w porównaniu z barwnikami monokationowymi, a tym samym większą wydajność tworzenia rodników *n*-butylowych.

4.1.2.2. Barwniki monometinowe jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji metakrylanu metylu inicjowanej termicznie

Wielokationowe barwniki monometinowe stosowano również jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji metakrylanu metylu inicjowanej termicznie (rys. 18 i 19).

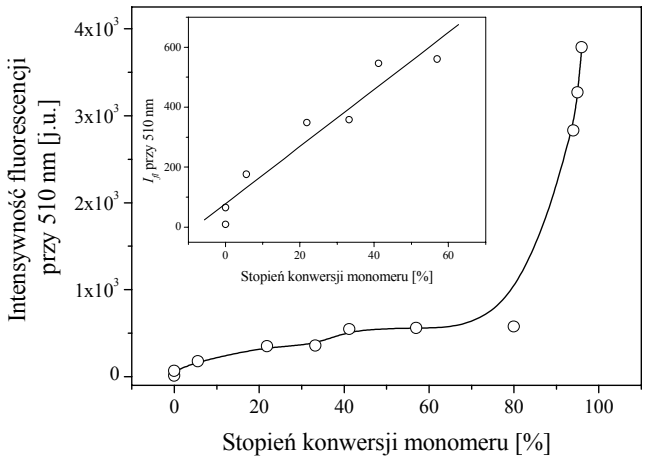


Rys. 18. Zmiany widma fluorescencji trijodku N-[(3-pirydynopropylo)pirydyno]-4-{[N-(3-pirydynopropylo)-2-benzotiazolilideno)metyleno]}chinoliny w czasie inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA zarejestrowane dla niskich stopni konwersji monomeru (opracowano na podstawie [162])



Rys. 19. Zmiany widma fluorescencji trijodku N-[(3-pirydynopropylo)pirydyno]-4-{[N-(3-pirydynopropylo)-2-benzotiazolilideno)metyleno]}chinoliny w czasie inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA zarejestrowane dla wysokich stopni konwersji monomeru (opracowano na podstawie [162])

Czułość sondy na wzrost stopnia konwersji monomeru przedstawia rysunek 20.

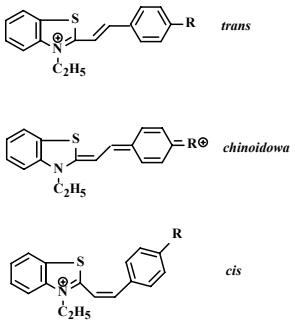


Rys. 20. Zależność pomiędzy intensywnością emisji sondy spektroskopowej dijodku N-metylo-2-[N-(3-bromopropylo)chinolino]-2-metylenobenzotiazolu przy długości fali 510 nm a stopniem konwersji monomeru w czasie polimeryzacji MMA w temperaturze 50°C. Wklejka: liniowa zależność pomiędzy intensywnością fluorescencji a stopniem polimeryzacji (przy długości fali 510 nm) dla czterokationowego barwnika monometinowego tetrajodku N,N,N'N'-tetrametylo-N,N'-bis-{3-[4-[(3-metylo-2-benzotiazolilideno)metyleno]chinolino-1-ylo]propylo}-4,4'-bipirydylu (**XIIID**), przedstawiająca jej czułość (opracowano na podstawie [162])

Dla niskich stopni konwersji monomeru obserwuje się liniową zależność zmian intensywności emisji sondy wraz ze zmianą stopnia konwersji monomeru. Przy większych stopniach konwersji intensywność fluorescencji gwałtownie wzrasta, co jest związane z przejściem mieszaniny polimeryzującej w stały polimer. Pomiar intensywności fluorescencji sondy można zastosować do opisu kinetyki procesu polimeryzacji tylko wtedy, gdy istnieje liniowa zależność pomiędzy intensywnością fluorescencji a stopniem przereagowania monomeru. W przypadku stosowanych sond spektroskopowych taką zależność otrzymano dla niskich stopni konwersji monomeru.

4.1.3. Barwniki hemicyjaninowe jako sensybilizatory w procesach polimeryzacji i sondy spektroskopowe

Barwniki hemicyjaninowe zbudowane są z chromoforu obdarzonego ładunkiem dodatnim i ujemnie naładowanego przeciwjonu [64, 143, 163, 164]. W strukturze związku po przeciwnych stronach ugrupowania styryliowego występują podstawniki elektronodonorowy i elektronoakceptorowy. Z powodu rotacji wokół wiązania winylowego, w stanie wzbudzonym elektronowo, barwniki te tworzą dwa fluoryzujące izomery strukturalne (**XXVI**). Znane są trzy struktury geometryczne barwników hemicyjaninowych (*trans*, *chinoidowa* i *cis*). Struktury *trans* i *chinoidowa* są mezomerycznymi strukturami rezonansowymi [127].



(XXVI)

W tych dwóch izomerach ładunek dodatni zlokalizowany jest na różnych atomach azotu, w izomerze *trans* na atomie azotu ugrupowania benzotiazolowego, a na atomie azotu w grupie aminowej (podstawnik R) w konformerze o budowie *chinoidowej*. W zależności od polarności rozpuszczalnika barwniki te mogą występować w formie izomeru *trans* lub *chinoidowej*. Barwniki hemicyjaninowe posiadające podstawniki alkilowe (metylowy, etylowy), arylowe (fenyl), alkoksylowe (metoksylowy, etoksylowy), grupę hydroksylową czy też podstawniki elektronoakceptorowe (grupy nitrową, fluorową, bromową, chlorową, acylową) nie tworzą izomeru o strukturze *chinoidowej* [127]. Trudne jest więc określenie wpływu rozpuszczalnika na stabilizację ich stanów wzbudzonych elektronowo.

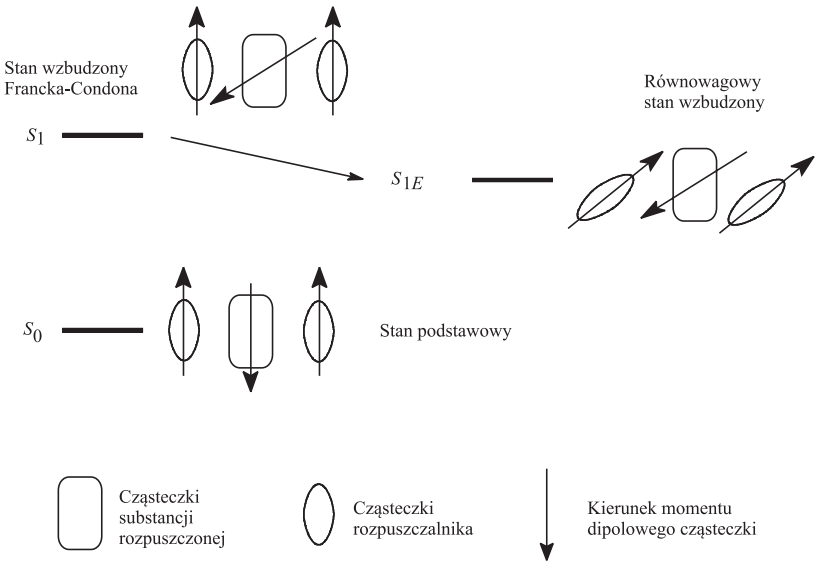
Barwniki hemicyjaninowe charakteryzuje występowanie pasma *CT* w elektronowych widmach absorpcji w czerwonym obszarze widma. Położenie i intensywność pasma *CT* zależą od struktury barwnika. Ogólnie można stwierdzić: (i) płaska konformacja cząsteczki zwiększa prawdopodobieństwo przejść promienistych, (ii) budowa niekoplanarna zmniejsza prawdopodobieństwo przejścia promienistego i powoduje przesunięcie pasma *CT* do niebieskiego obszaru widma oraz zmniejszenie molowego współczynnika absorpcji.

Położenie pasma *CT* barwników posiadających podstawniki w pozycji *orto* w stosunku do grupy dialkiloaminowej wskazuje na zanik układu sprzężenia pomiędzy grupą dialkiloaminową a elektronoakceptorową częścią cząsteczki. Tę specyficzną nieregularność wyjaśniają prace Gawineckiego i innych dotyczące stałych podstawnikowych *p*-podstawionych benzaldooksymów [70, 82, 165]. Charakter *CT* długofalowego pasma absorpcji ma wpływ na wartość momentu dipolowego cząsteczki barwnika w stanie podstawowym.

W celu określenia wartości i kierunku momentu dipolowego cząsteczki w jej pierwszym stanie wzbudzonym elektronowo wykorzystuje się wpływ rozpuszczalnika na elektronowe widma absorpcji. Wartość momentu dipolowego stanu wzbudzonego dostarcza informacji o elektronowej i geometrycznej strukturze cząsteczki w jej krótko żyjącym stanie wzbudzonym. Moment dipolowy fluoryzujących cząsteczek w stanie elektronowo wzbudzonym określa zakres zmian fluorescencji jako funkcji polarności rozpuszczalnika. Podczas gdy moment dipolowy cząsteczki w stanie podstawowym można wyznaczyć, brak jest pewnych metod do wyznaczania momentu dipolowego krótko żyjących indywiduów, takich jak elektronowe stany wzbudzone czy fotochemiczne produkty przejściowe, na przykład rodniki. Wśród istniejących metod wyzna-

czania wartości zmiany momentu dipolowego związanej ze wzbudzeniem elektronowym cząsteczki jedną z najczęściej stosowanych jest metoda opierająca się na liniowej zależności pomiędzy liczbami falowymi maksimum absorpcji i fluorescencji a funkcją polarności rozpuszczalnika, która zależy od jego stałej dielektrycznej i współczynnika załamania światła. Wzbudzenie elektronowe cząsteczki powoduje przeniesienie elektronu na nowy poziom energetyczny. Czas przejścia jest krótszy od czasu potrzebnego na przegrupowanie (uporządkowanie) cząsteczki w otoczeniu rozpuszczalnika. Kiedy cząsteczka znajduje się w otoczeniu rozpuszczalnika lub w stałej matrycy, każdy jej stan jest stabilizowany (lub destabilizowany) przez energię solwatacji E_s. Różnica pomiędzy energiami solwatacji stanu końcowego i początkowego w różnych rozpuszczalnikach jest obserwowana w postaci przesunięcia solwatochromowego. Wartość tego przesunięcia informuje o zmianie energii solwatacji. Interesujące są różne teorie przesunięcia solwatochromowego, ponieważ próbują one odnieść to przesunięcie do rozkładu ładunku elektronowego w stanach wzbudzonych cząsteczki, szczególnie do całkowitego momentu dipolowego i/lub średniej polaryzowalności α. Wartości te mają duże znaczenie przy opisie wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku w stanach wzbudzonych cząsteczki [140, 166]. Wartości momentów dipolowych dla wielu podstawionych cząsteczek organicznych w ich stanach: podstawowym i wzbudzonym były wyznaczane za pomocą różnych technik [167-170]. Barwniki hemicyjaninowe (aminostyrylopirydyniowe) były badane w przeszłości w celu ustalenia zależności pomiędzy budową barwnika a jego barwą, a także ze względu na ich właściwości solwatochromowe [171].

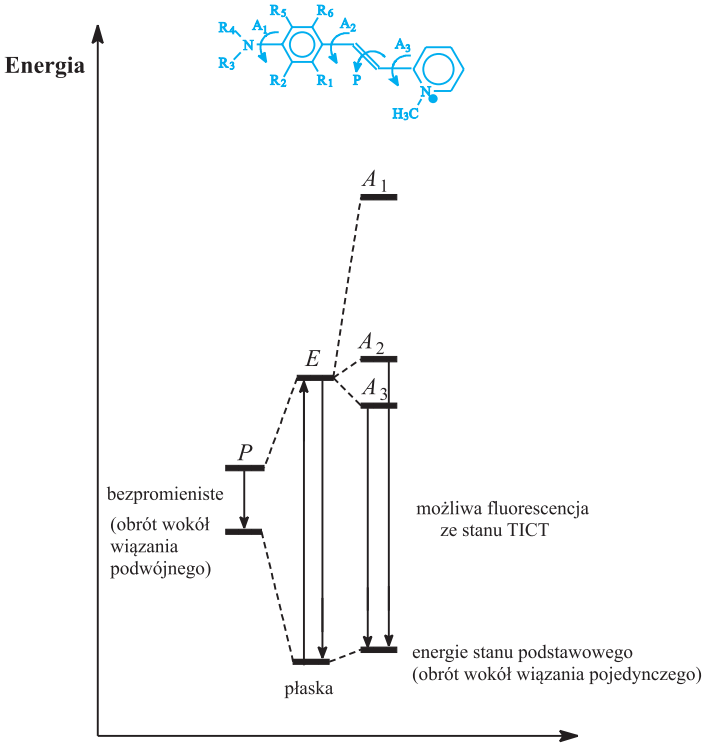
Schemat 13 obrazuje diagram poziomów energetycznych cząsteczki, której moment dipolowy w stanie podstawowym różni się wielkością i orientacją od momentu dipolowego rozpuszczalnika (przykład rozpuszczalnika polarnego) [172].



Schemat 13. Efekt Francka-Condona dla oddziaływania dipol-dipol pomiędzy substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem. S_0 – stan podstawowy, S_1 – stan wzbudzony Francka-Condona, S_{1E} – równowagowy stan wzbudzony (opracowano na podstawie [172])

W wyniku wzbudzenia moment dipolowy cząsteczki zmienia się, a cząsteczki rozpuszczalnika nie mogą przyjąć położenia, któremu odpowiada najniższa wartość energii, ze względu na dipolowy charakter stanu wzbudzonego. Po około 10^{-10} s cząsteczki rozpuszczalnika same mogą ulec przegrupowaniu do bardziej korzystnego ustawienia względem dipola w stanie wzbudzonym. Powoduje to obniżenie energii początkowego stanu wzbudzonego Francka-Condona *FC* S_1 do energii stanu równowagowego S_{1E}. Jeśli różnica pomiędzy energiami wzbudzonego stanu *FC* i wzbudzonego stanu równowagowego w rozpuszczalniku polarnym jest większa niż ta sama różnica w rozpuszczalniku niepolarnym, widmo fluorescencji przy zmianie rozpuszczalnika z polarnego na niepolarny przesuwa się hipsochromowo [140].

Badane barwniki hemicyjaninowe wybrano w ten sposób, aby można było zmieniać strukturę grupy ulegającej rotacji, powodując wstępne skręcenie, lub całkowicie uniemożliwiać rotację grupy dialkiloaminowej (schemat 14).



Schemat 14. Modelowa prezentacja poziomów energetycznych stanu podstawowego oraz najniższego stanu wzbudzonego barwnika hemicyjaninowego. Indeksy 1, 2 i 3 oznaczają stany cząsteczki osiągnięte w wyniku obrotu wokół wiązania pojedynczego, *P* oznacza stan powstały w wyniku obrotu wokół wiązania podwójnego. *E* odpowiada wzbudzonemu stanowi cząsteczki o najmniejszej energii i płaskiej strukturze (opracowano na podstawie [68])

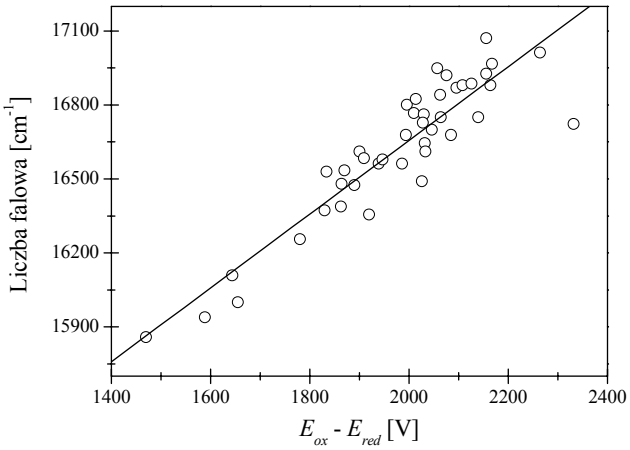
Barwniki charakteryzują się dużymi wartościami przesunięcia Stokesa, dlatego stanem emisyjnym nie jest osiągany w wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego stan Francka-Condona S_1, lecz inny, zależny od rozpuszczalnika. Nie można

również zakładać, że moment dipolowy stanu wzbudzonego nie ulega zmianom podczas przejścia ze stanu Francka-Condona do stanu emisyjnego. Natura stanu emisyjnego w cząsteczkach o budowie D-π-A, może wraz ze zmianą rozpuszczalnika lub wraz ze zmianą struktury barwnika wzmacniać lub uniemożliwiać relaksację stanu wzbudzonego, a także może być kontrolowana przez lepkość ośrodka [67, 173]. Uwzględniając wpływ struktury barwnika na emisję stanu *CT,* powinno się wziąć pod uwagę naturę elektronodonorowej części cząsteczki. Teoretycznie, energia wzbudzonego stanu *CT* cząsteczki (E_{CT}) odpowiadającego jej stanowi podstawowemu może być opisana równaniem (20):

$$E_{CT} = E_{ox}(\mathrm{D}) - E_{red}(\mathrm{A}) + C \tag{20}$$

w którym E_{ox}(D) i E_{red}(A) są potencjałami jednoelektronowego utleniania i redukcji odpowiednio donora i akceptora elektronu, *C* jest stałą zależną od stopnia separacji ładunków.

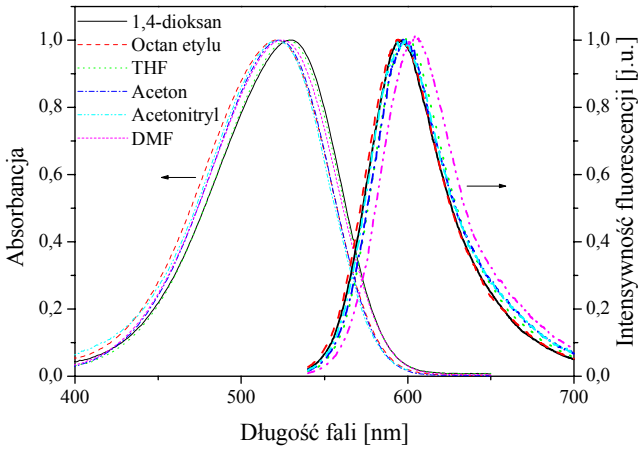
Analizując właściwości układów donor-akceptor o budowie liniowej, Verhoeven i współpracownicy [174], podali, że liczba falowa maksimum fluorescencji międzycząsteczkowych ekscypleksów i ekscymerów, jak również wewnątrzcząsteczkowych układów donor-akceptor jest liniowo zależna od wartości opisanej równaniem (20). Badane barwniki spełniają tę zależność, co potwierdza, że stanem emisyjnym jest wzbudzony stan *CT* (rys. 21).



Rys. 21. Liczba falowa maksimum fluorescencji w funkcji (E_{ox} - E_{red}) dla badanych barwników hemicyjaninowych (opracowano na podstawie [127])

Wpływ rozpuszczalnika na widma absorpcji i fluorescencji może dostarczyć cennych informacji o właściwościach fizycznych cząsteczki rozpuszczonej, takich jak moment dipolowy i zmiany polaryzowalności cząsteczki w stanach podstawowym i wzbudzonym [56, 70, 88, 138, 140-143, 167, 168, 170, 175, 176]. Stan wzbudzony cząsteczki może mieć większą wartość momentu dipolowego od jej stanu podstawowego. Dlatego zmiana rozpuszczalnika może powodować niewielkie zmiany spektralne cząsteczki w jej stanie podstawowym, natomiast duże zmiany w widmie emisyjnym [140].

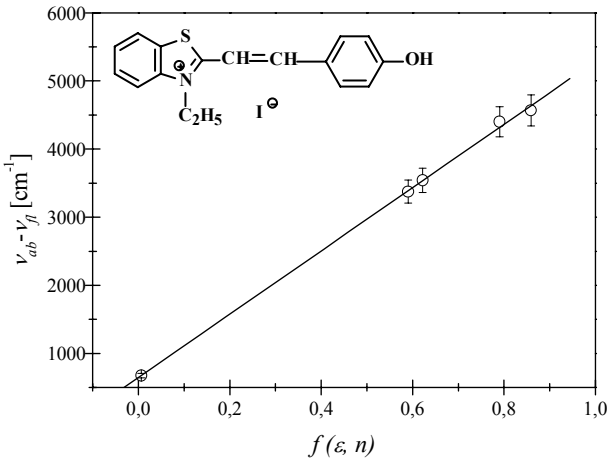
W celu wyznaczenia zmian wartości momentu dipolowego przy przejściu cząsteczki ze stanu podstawowego w stan wzbudzony zarejestrowano elektronowe widma absorpcji i widma fluorescencji w rozpuszczalnikach o różnej polarności (rys. 22) [172].



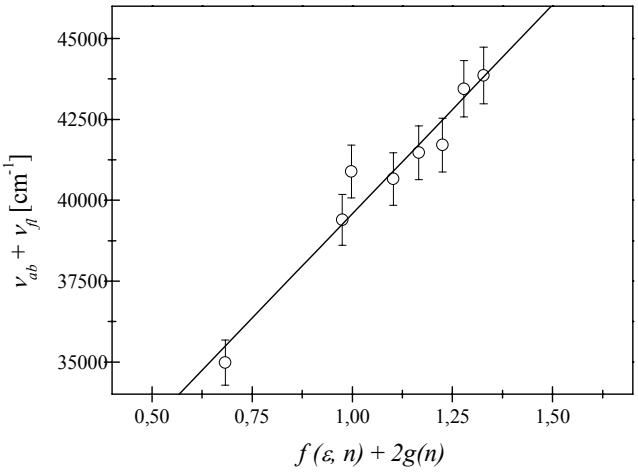
Rys. 22. Elektronowe widma absorpcji i widma fluorescencji jodku 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC**) w różnych rozpuszczalnikach (t = 298 K) (opracowano na podstawie [127])

Brak symetrii widm absorpcji i emisji oraz duża wartość przesunięcia Stokesa wskazują na różną geometrię cząsteczki w stanach podstawowym i wzbudzonym [127, 140, 172]. Wartości przesunięcia Stokesa dla barwników hemicyjaninowych posiadających podstawniki silnie elektronodonorowe, takie jak grupy dialkiloaminowe, są mniejsze niż dla barwników posiadających silne elektronoakceptorowe podstawniki, dla których wartość ta mieści się w granicach od 3000 do 7000 cm^{-1} [127].

Zależności pomiędzy przesunięciem Stokesa a parametrem polarności rozpuszczalnika (stała dielektryczna i współczynnik załamania światła) przedstawiają rysunki 23 i 24 [172].



Rys. 23. Zależność ν_{ab}-ν_{fl} [cm^{-1}] jako funkcja polarności rozpuszczalnika $f(\varepsilon, n)$ dla jodku 3-etylo-2-(*p*-hydroksystyrylo)benzotiazolu (**XIVW**) (opracowano na podstawie [172])



Rys. 24. Zależność $\nu_{ab} + \nu_{fl}$ [cm^{-1}] jako funkcja polarności rozpuszczalnika $f(\varepsilon, n) + 2g(n)$ dla jodku 3-etylo-2-(*p*-N,N-dietyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVD**) (opracowano na podstawie [172])

Wartości momentów dipolowych (podrozdział 3.10) wyznaczone na podstawie powyższych liniowych zależności i obliczonych wartości promienia Onsagera [141-143, 172] dla wybranych barwników przedstawiono w tabeli 2 [172].

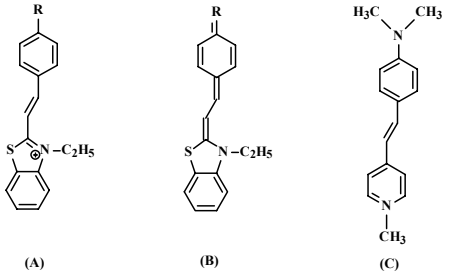
Tabela 2. Wartości promienia Onsagera oraz momentów dipolowych stanu podstawowego i wzbudzonego stanu singletowego wybranych barwników hemicyjaninowych (opracowano na podstawie [172])

Barwnik	**Promień wnęki Onsagera [Å]**	μ_g **[D]**	μ_e **[D]**
XIVC	5,27	2,47	5,85
XIVD	5,27	1,81	4,93
XIVJ	5,72	1,78	4,94
XIVŁ	5,49	2,63	4,77
XIVR	5,56	1,90	5,78
XIVS	5,19	2,37	5,06
XIVT	5,48	3,89	9,19
XIVU	5,78	7,40	11,7
XIVZ	6,10	5,26	6,11
XIVW	5,52	3,00	8,8
XIVAB	4,99	4,24	8,6
XIVAC	5,37	9,35	12,2
XIVAD	5,19	12,31	13,28
XIVAA	5,24	8,55	13,85

Wartości momentu dipolowego monokationowych monochromoforowych barwników hemicyjaninowych w stanie elektronowo wzbudzonym zależą od struktury barwnika i mieszczą się w zakresie 4,93÷13,85 D [172]. Natomiast wartości momentu dipolowego dwukationowych dwuchromoforowych barwników hemicyjaninowych w stanach podstawowym i wzbudzonym wynoszą odpowiednio około 2 D oraz od 5 do 6 D. Różnica pomiędzy wartościami momentu dipolowego w stanach wzbudzonym i podstawowym wynosi od 1 do 7 D dla monokationowych oraz od 2 do 3,7 D dla dwukationowych dwuchromoforowych barwników hemicyjaninowych.

W wyniku wzbudzenia elektronowego w badanych barwnikach następuje wewnątrzcząsteczkowe przesunięcie ładunku w zakresie odpowiednio od 0,208 do 1,25 Å i od 0,4 do 0,74 Å.

Stosując obliczenia kwantowo-chemiczne metodą AM1, Fromherz [66] wyznaczył wartość przesunięcia ładunku dla cząsteczki o podobnej strukturze do barwnika hemicyjaninowego (jodku 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolowego) (**XIVC**). W wyniku wzbudzenia wartość przesunięcia ładunku wynosi 2,17 Å dla barwnika przedstawionego za pomocą struktury C (**XXVII**) i jest większa niż wyznaczona dla badanych barwników hemicyjaninowych.

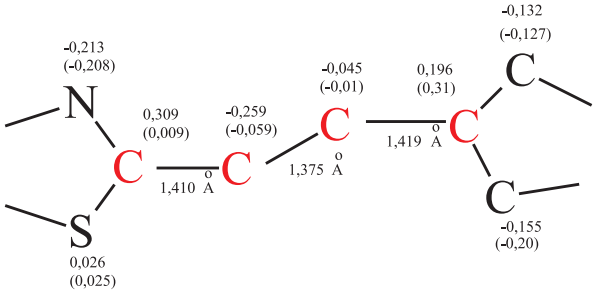


(XXVII)

Na podstawie obliczeń Fromherza przyjęto, że ładunek dodatni chromoforu pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego jest przenoszony z ugrupowania benzotiazolowego na podstawnik znajdujący się w pozycji *para* grupy styryliowej. Stąd badane barwniki mogą występować w postaci dwóch struktur rezonansowych (A i B). W stanie podstawowym obserwuje się większy udział struktury A, natomiast w stanie wzbudzonym w przeważającej ilości występuje forma mezomeryczna przedstawiona za pomocą struktury B [66, 172].

Obliczone wartości promieni Onsagera dla badanych barwników hemicyjaninowych wynoszą od 4,99 do 6,10 Å [172]. Są one stosunkowo niewielkie w porównaniu z długością wszystkich wiązań w cząsteczce barwnika i wynoszą 14÷16 Å.

Na podstawie badań Koti i współpracowników dotyczących fotofizyki barwników styrylotiazolochinoksaliny [143] próbowano zrozumieć znaczenie małej wartości teoretycznie wyznaczonego promienia Onsagera dla badanych barwników hemicyjaninowych. W tym celu wartości promieni Onsagera porównano z wartościami przesunięcia ładunku w stanach podstawowym i wzbudzonym. Na podstawie obliczeń teoretycznych ustalono, że zmiany gęstości elektronowej zachodzą tylko na wybranych atomach cząsteczki barwnika, w bezpośrednim sąsiedztwie wiązania styryliowego (rys. 25) [172].



Rys. 25. Gęstości elektronowe na poszczególnych atomach grupy winylowej i w bezpośrednim sąsiedztwie atomów grupy winylowej oraz długości wiązań w układzie chromoforowym jodku N-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolowego (**XIVC**). Gęstości elektronowe na poszczególnych atomach w stanie wzbudzonym cząsteczki podano w nawiasach (opracowano na podstawie [172])

Duże zmiany gęstości elektronowej (>0,12) są obserwowane na atomach węgla oznaczonych kolorem czerwonym. Z tego powodu, ta część cząsteczki barwnika odgrywa decydującą rolę w dynamice procesu solwatacji. Suma wszystkich wiązań w tej części cząsteczki wynosi 4,2 Å i wartość jej jest zbliżona do obliczonej wartości promienia Onsagera.

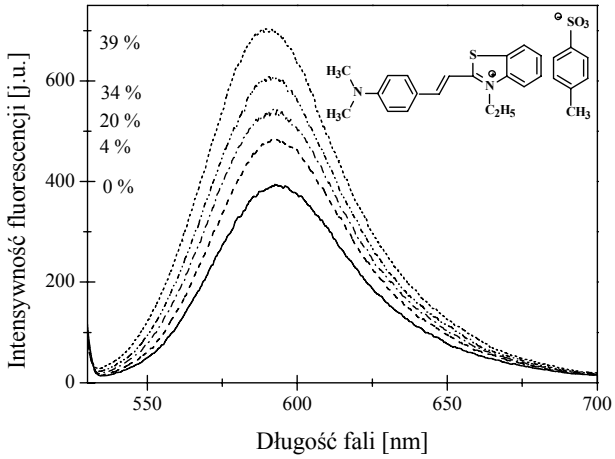
Właściwości solwatochromowe barwników hemicyjaninowych przejawiają się poprzez:

- przesunięcie pasma absorpcji do niebieskiego obszaru widma wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika,
- przesunięcie pasma fluorescencji do czerwonego obszaru widma wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika [127].

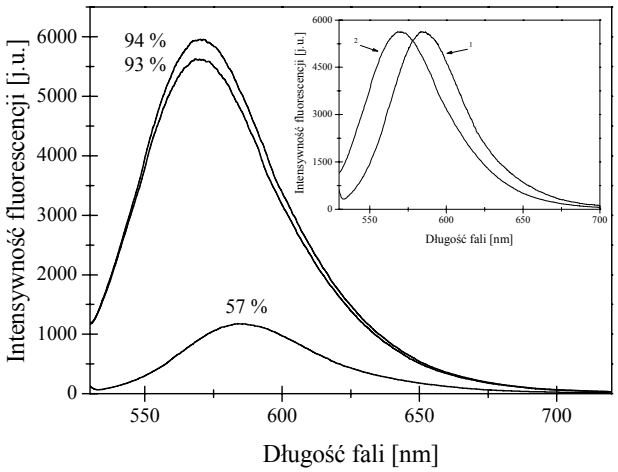
Wzbudzenie elektronowe barwnika hemicyjaninowego zmienia rozmieszczenie ładunku w cząsteczce [125]. Wartość przesunięcia ładunku świadczy o polaryzowalności barwników. Wyznaczone wartości zmiany momentów dipolowych barwników hemicyjaninowych w wyniku wzbudzenia elektronowego są niewielkie. Stąd emisja tych barwników pochodzi ze stanów, które mimo że są bardziej polarne od stanu podstawowego, prawdopodobnie są podobne do wzbudzonego stanu lokalnego (stan wzbudzony *FC*).

4.1.3.1. Barwniki hemicyjaninowe jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji metakrylanu metylu inicjowanej termicznie

Barwniki hemicyjaninowe stosowano jako sondy spektroskopowe w badaniach przebiegu polimeryzacji. Zmiany w widmach emisyjnych wybranych barwników zachodzące w czasie inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA pokazują rysunki 26 i 27.



Rys. 26. Zmiany w widmie emisji barwnika hemicyjaninowego (**XIVC**) w czasie inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA dla niskich stopni konwersji monomeru (opracowano na podstawie [89])

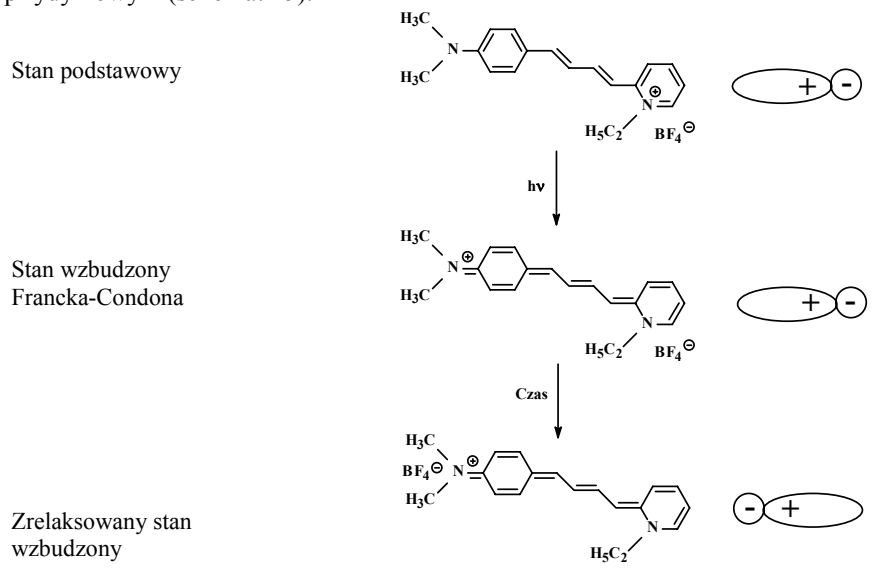


Rys. 27. Zmiany w widmie emisji barwnika hemicyjaninowego obserwowane w czasie inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA dla wysokich stopni konwersji monomeru. Wklejka: znormalizowane widma emisji przedstawiające hipsochromowe przesunięcie podczas inicjowanej termicznie polimeryzacji dla wysokich stopni konwersji monomeru: (1) 57 i (2) 94% (opracowano na podstawie [89])

Dla niskich stopni konwersji monomeru obserwowany jest stopniowy wzrost intensywności fluorescencji. Hipsochromowe przesunięcie maksimum fluorescencji z wyraźnym wzrostem jej intensywności obserwowano dla wysokich stopni konwersji monomeru [89].

W literaturze spotyka się dwa różne wyjaśnienia mechanizmów fotochemicznego zachowania się soli typu D-π-A.

Pierwsze, zaproponowane przez Neckersa i współpracowników [69] zakłada, że w stanie podstawowym cząsteczki ładunek dodatni zlokalizowany jest w ugrupowaniu pirydyniowym (schemat 15).

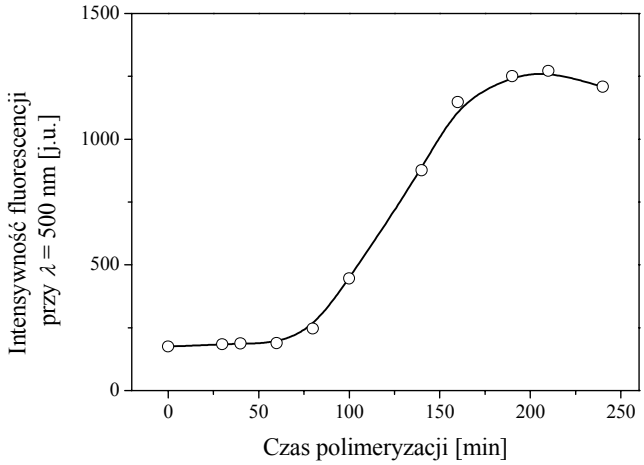


Schemat 15. Stan podstawowy, wzbudzony stan Francka-Condona i w pełni zrelaksowany stan wzbudzony związków o budowie D-π-A^+X^- (opracowano na podstawie [69])

W stanie wzbudzonym elektronowo ładunek dodatni zmienia swoje położenie. Na podstawie obliczeń HOMO i LUMO przyjęto, że w stanie wzbudzonym jest on przesunięty z jonu pirydyniowego do grupy (dimetyloamino)fenylowej. Ładunek dodatni jest stabilizowany przez obecny przeciwjon.

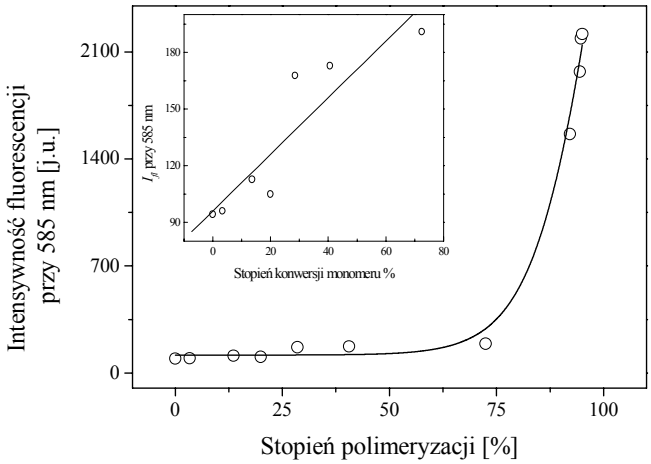
Brak efektu solwatochromowego tłumaczy się tym, że stany podstawowy i wzbudzony w pełni zrelaksowany, są prawie równoważne. Dlatego też polarność rozpuszczalnika nie ma wpływu na położenie maksimum fluorescencji sondy. Zdolność tego typu związków do badania stopnia usztywnienia ośrodka została wyjaśniona jako zmniejszenie się ruchliwości przeciwjonu, który w otoczeniu o dużej lepkości nie podąża za kationem. Wynikiem tego jest mała stabilizacja wzbudzonej cząsteczki [69].

Innym wyjaśnieniem specyficznych właściwości soli stilbazoniowych jest mechanizm podany przez Rettiga i innych [68, 76, 177]. Podstawą do opisu stanów fluorescencyjnych sondy był dobrze znany stan wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (*TICT*) [68, 76]. Rettig zaproponował przedstawiony wcześniej schemat 14 (podpunkt 4.1.3) [68, 76]. Fluorescencja może zachodzić równocześnie ze stanu *E*, A_2 i A_3. Obrót grupy dialkiloaminowej prowadzi do powstania stanu *TICT* (stan A_1), jednak energia tego stanu jest znacznie większa niż dla konformeru, w którym grupa dialkiloaminowa nie ulega skręceniu (*E*). Dlatego nie może być on aktywowany termicznie i nie występuje w widmie emisyjnym. Obrót wokół wiązania podwójnego prowadzi do otrzymania konformeru *P*, dla którego przerwa energetyczna S_1-S_0 jest bardzo wąska. Dezaktywacja tego stanu powinna być bezpromienista. Emisja ze stanów A_2 i A_3 jest możliwa z uwagi na to, że ich energie są podobne do energii stanu *E*. Biorąc pod uwagę zaproponowany przez Rettiga schemat stanów fluorescencyjnych sondy, można wyjaśnić jej właściwości (rys. 28) [89].



Rys. 28. Zmiany intensywności fluorescencji (zarejestrowane dla długości fali 500 nm, λ_{EX} = 400 nm) dla *p*-toluenosiarczanu N-etylo-2-(*p*-metoksystyrylo)benzotiazolowego (**XIVZ**) w czasie inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA w obecności azoizobutyronitrylu (AIBN 1%) (opracowano na podstawie [89])

Jak wspomniano w podpunkcie 4.1.2.2, zmiany intensywności fluorescencji mierzone przy określonej długości fali można traktować jako wartości charakteryzujące reakcję sondy na wzrost stopnia polimeryzacji (stopnia konwersji monomeru) (rys. 29) [56, 70, 88, 89].



Rys. 29. Zależność intensywności fluorescencji sondy spektroskopowej (zarejestrowana przy długości fali 585 nm) od stopnia konwersji monomeru w czasie polimeryzacji MMA w temperaturze 50°C. Wklejka: liniowa zależność pomiędzy intensywnością fluorescencji przy długości fali 585 nm a stopniem polimeryzacji ilustrująca jej „czułość" (opracowano na podstawie [89])

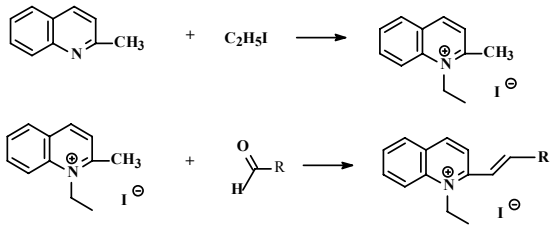
Wzrost intensywności fluorescencji sondy spektroskopowej w czasie polimeryzacji jest łatwy do zinterpretowania, ponieważ proces izomeryzacji *trans-cis* wokół wiązania

podwójnego zależy od lepkości otoczenia. Powoduje to zmniejszenie wydajności tworzenia nieemisyjnego stanu *P* i zwiększenie emisji ze stanów *E*, A_2 oraz A_3. Energia aktywacji potrzebna do izomeryzacji aromatycznych imin wynosi około 20 kcal·mol^{-1} [178, 179].

4.1.3.2. Barwniki hemicyjaninowe jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3--propanodiolu inicjowanej fotochemicznie

W badaniu kinetyki inicjowanej fotochemicznie polimeryzacji TMPTA zastosowano 8 różnych barwników styrylochinolinowych (**XVII**) oraz 6 homodimerycznych barwników hemicyjaninowych, pochodnych (*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu, (*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzoksazolu i (*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)-2,3,3--trimetylo-3-H-indoleniny, różniących się długością łańcucha alkilowego łączącego obie grupy chromoforowe (5 lub 10 atomów węgla) (**XX**).

Pochodne N-etylo-2-(*p*-podstawione styrylo)chinolinowe (**XVII**) otrzymano według metody opisanej przez Hamer (schemat 16) [180].



Schemat 16. Synteza barwników styrylochinolinowych (opracowano na podstawie [130])

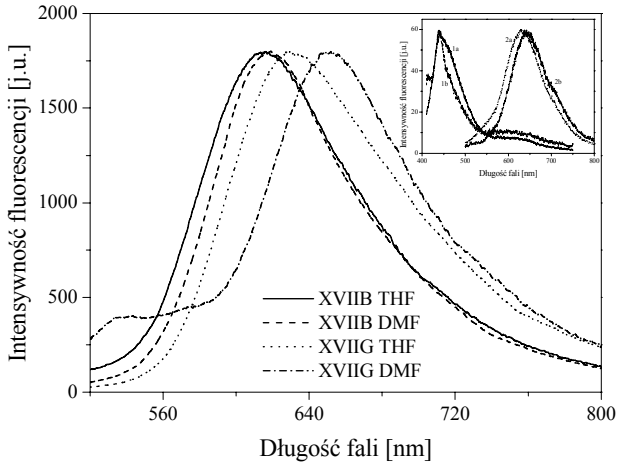
Pierwszym etapem syntezy barwników styrylochinolinowych było alkilowanie 2-metylochinoliny za pomocą jodku etylu. Następnie jodek N-etylo-2-metylochinolinowy poddano kondensacji z różnymi aldehydami aromatycznymi w obecności piperydyny lub pirydyny jako katalizatora.

Barwniki te charakteryzują się występowaniem dubletu przy przesunięciu chemicznym 7-8 ppm, odpowiadającego atomom wodoru grupy winylowej. Wartość stałej sprzężenia wynosząca około 15-16 Hz wskazuje na konformację *trans* barwników w stanie podstawowym.

Barwniki hemicyjaninowe posiadają dwa pasma absorpcji. Bardziej intensywne pasmo absorpcji, w czerwonym obszarze widma, odpowiada przejściu $S_0 \rightarrow CT$. Jest ono wynikiem wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku z atomu azotu grupy aminowej na czwartorzędowy atom azotu w ugrupowaniu heterocyklicznym. Intensywność i położenie pasma *CT* zależą od struktury barwnika (rodzaju podstawników i pierścienia heterocyklicznego). Mniej intensywne pasmo występujące w niebieskim obszarze widma odpowiada przejściu spektralnemu $\pi \rightarrow \pi^*$. Polarność rozpuszczalnika ma wpływ na położenie obu pasm absorpcji. W bardziej polarnych rozpuszczalnikach obserwuje się batochromowe przesunięcie pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ i hipsochromowe przesunięcie pasma *CT* (rys. 30).

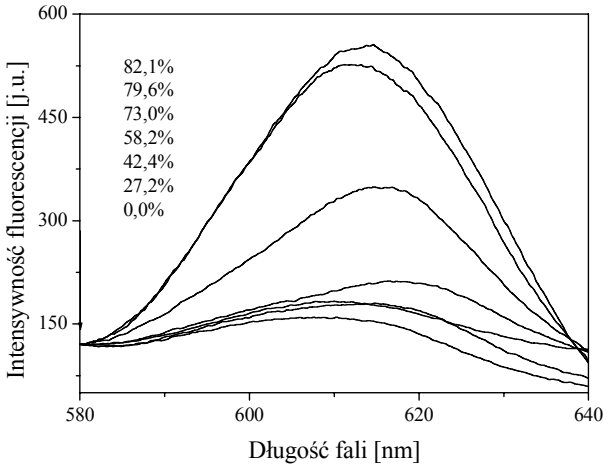
Widma fluorescencji barwników styrylochinolinowych i dwuchromoforowych barwników hemicyjaninowych charakteryzują się występowaniem dwóch pasm. Wzbudzenie fluorescencji przy długości fali odpowiadającej pasmu *CT* powoduje bardziej długofalową emisję z przesunięciem Stokesa około 2000÷4000 cm^{-1} (zależnie od struktury barwnika).

Wzbudzenie barwnika długością fali odpowiadającą przejściu $\pi \rightarrow \pi^*$ daje bardziej krótkofalowe pasmo fluorescencji, związane z emisją ze stanu, w którym ugrupowanie chinolinowe jest skręcone wokół wiązania pojedynczego [130].

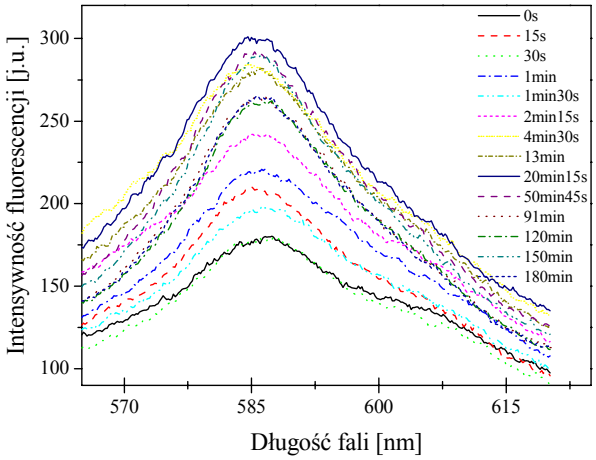


Rys. 30. Wpływ polarności rozpuszczalnika na znormalizowane widma fluorescencji wybranych barwników styrylochinolinowych. Wklejka: znormalizowane widma fluorescencji jodku N-etylo-2-(*p*-N,N-dietyloaminostyrylo)chinolinowego (**XVIIB**) przy różnych długościach fali wzbudzenia i w różnych rozpuszczalnikach: 1 – λ_{EX} = 390 nm, 2 – λ_{EX} = 480 nm, (a) THF, (b) DMF (opracowano na podstawie [130])

Zmiany intensywności fluorescencji barwników wraz ze stopniem przereagowania wiązań podwójnych (mierzonym jako zanik pasma -C=C- przy 810 cm^{-1}) w czasie inicjowanej fotochemicznie polimeryzacji przedstawiają rysunki 31 i 32 [130].



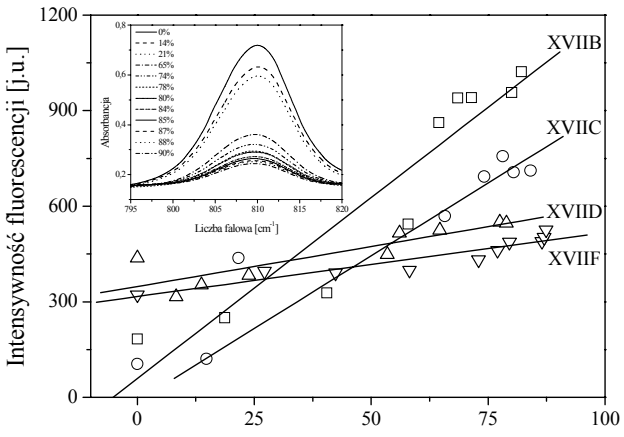
Rys. 31. Widma emisji sondy styrylochinolinowej dla różnych stopni konwersji wiązań podwójnych TMPTA. Stopień konwersji wyznaczono za pomocą spektroskopii FTIR (opracowano na podstawie [130])



Rys. 32. Zmiany widma fluorescencji dibromku 1,5-bis-[N,N'-(2,2'-(4-N,N-dimetyloamino)styrylo) benzotiazolo]pentanu (**XXAA**) w czasie inicjowanej fotochemicznie polimeryzacji TMPTA (opracowano na podstawie [130])

Wraz ze wzrostem stopnia konwersji wiązań podwójnych obserwuje się wzrost intensywności fluorescencji sondy w czasie inicjowanej fotochemicznie polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA podobnie jak w przypadku inicjowanej termicznie polimeryzacji MMA.

Dla wszystkich badanych sond spektroskopowych jest to zależność liniowa (rys. 33) [130].



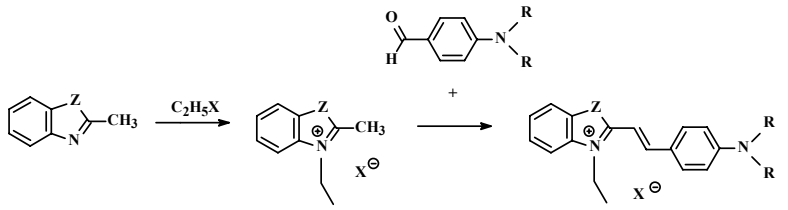
Rys. 33. Zależność intensywności fluorescencji sondy od jej budowy chemicznej i stopnia przereagowania wiązań podwójnych w czasie fotochemicznie inicjowanej polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1), służąca do wyznaczenia „czułości sondy". Wklejka: zmiana absorbancji pasma -C=C- w TMPTA przy częstotliwości 810 cm^{-1} (opracowano na podstawie [130])

Czułość badanych sond zależy od ich struktury i mieści się w zakresie od 0,08 do 11.

4.1.3.3. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monokationowy barwnik hemicyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran

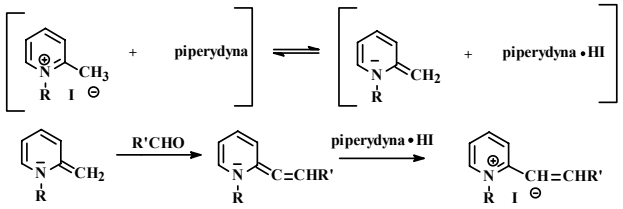
Barwniki hemicyjaninowe pochodne 2-metylobenzotiazolu (**XIV**), 2-metylobenzoksazolu (**XV**), 6-bromo-2-metylobenzotiazolu (**XVI**) oraz 2-metylochinoliny (**XVII**) otrzymano w wyniku kondensacji odpowiednich soli 3-etylo-2-metylobenzotiazolu, 3-etylo-2-metylobenzoksazolu, 6-bromo-3-etylo-2-metylobenzotiazolu oraz N-etylo-2--metylochinoliny z aldehydami aromatycznymi [61, 130, 134].

Zsyntezowano 9 barwników pochodnych 2-metylobenzoksazolu [134], 18 pochodnych 2-metylobenzotiazolu [127], 7 pochodnych 6-bromo-2-metylobenzotiazolu [61] oraz 11 pochodnych 2-metylochinoliny [130], różniących się rodzajem podstawnika w ugrupowaniu styryliowym (**XIV**), (**XV**), (**XVI**) i (**XVII**) (schemat 17).



Schemat 17. Ogólna metoda syntezy monokationowych barwników hemicyjaninowych

Pierwszym etapem było alkilowanie pochodnej heterocyklicznej (2-metylobenzoksazolu, 2-metylobenzotiazolu i 6-bromo-2-metylobenzotiazolu) [127]. Następnie przeprowadzono kondensację otrzymanych soli z aldehydami aromatycznymi według metody opisanej przez Königa w 1921 roku [181] oraz Hamer [182]. Mills i Raper [183] przedstawili następujący mechanizm tej reakcji (schemat 18).



Schemat 18. Mechanizm reakcji kondensacji Knoevenagla (opracowano na podstawie [183])

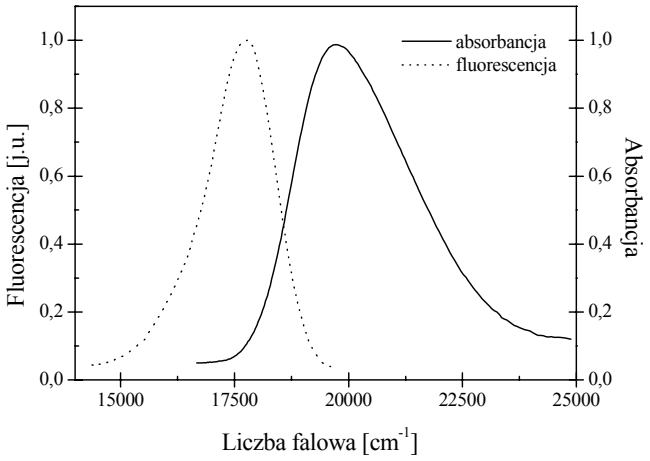
Pierwszym procesem jest oderwanie jodowodoru od cząsteczki soli czwartorzędowej pod wpływem silnej zasady (piperydyny). Następnie otrzymana metylenodihydropirydyna reaguje z benzaldehydem dając allen. Oderwanie jodowodoru z jodowodorku piperydyny prowadzi do soli 1-alkilo-2-styrylopirydyniowej.

Otrzymano cztery grupy nowych pochodnych stilbenowych posiadających różne grupy elektronodonorowe i te same ugrupowania elektronoakceptorowe (benzoksazol, benzotiazol, 6-bromobenzotiazol, chinolina). Katalizatorami reakcji były: trietyloamina, pirydyna lub piperydyna. Wydajność procesu zależała od rodzaju anionu w soli cykloamoniowej i mieściła się w zakresie od 20 do 84%.

W widmie ^{1}H NMR badanych barwników występują dwa dublety przy przesunięciu chemicznym 7 i 8 ppm. Odpowiadają one atomom wodoru wiązania winylowego. Stała sprzężenia $J \approx 15$ Hz wskazuje, że barwniki te w stanie podstawowym występują w formie izomeru *trans* [29]. Nie ma żadnych dowodów na tworzenie się izomeru *cis* barwników hemicyjaninowych, prawdopodobnie z powodu zawady przestrzennej spowodowanej występowaniem pierścieni aromatycznych [61, 127, 184].

Barwniki hemicyjaninowe, pochodne 2-metylobenzoksazolu, posiadają maksimum absorpcji w zakresie od 400 do 500 nm. Molowe współczynniki absorpcji wynoszą około 17000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ oraz około 30000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ odpowiednio dla pochodnych 2-metylobenzoksazolu i 2-metylobenzotiazolu [127]. Duże wartości molowego współczynnika absorpcji wskazują na istnienie sprzężenia elektronów π, co sugeruje płaską strukturę cząsteczki w stanie podstawowym. Położenie pasma odpowiadającego przejściu π-π^* zależy od struktury barwnika.

Maksimum fluorescencji pochodnych 2-metylobenzoksazolu występuje przy długości fali około 560 nm. Na jego położenie nie wpływa rodzaj grupy elektronodonorowej w strukturze barwnika. Szerokość połówkowa pasm fluorescencji badanych barwników jest nieco mniejsza niż szerokość połówkowa pasm absorpcji. Na podstawie prac Rettiga i współautorów [185] otrzymane wyniki tłumaczy się występowaniem niefluoryzujących konformerów (zmniejszenie szerokości połówkowej pasma fluorescencji). Obrót wokół wiązania podwójnego powoduje utworzenie takiego konformeru. Dezaktywacja jego stanu wzbudzonego zachodzi głównie w wyniku przejścia bezpromienistego, ponieważ przerwa energetyczna pomiędzy stanem wzbudzonym i podstawowym jest bardzo mała. Przesunięcie Stokesa wynosi 1900 cm^{-1} dla pochodnych 2-metylobenzoksazolu oraz od 2200 do 7000 cm^{-1} (rys. 34) dla pochodnych 2-metylobenzotiazolu) [127].



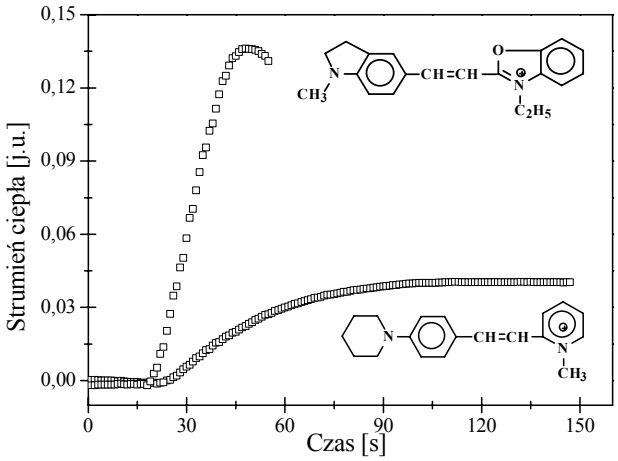
Rys. 34. Elektronowe widmo absorpcji i widmo fluorescencji jodku N-etylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)benzoksazolu (**XVJ**) w octanie etylu (opracowano na podstawie [127])

Barwniki hemicyjaninowe (pochodne 2-metylobenzoksazolu) posiadają niższe wartości przesunięcia Stokesa w porównaniu z barwnikami styrylopirydyniowymi [134].

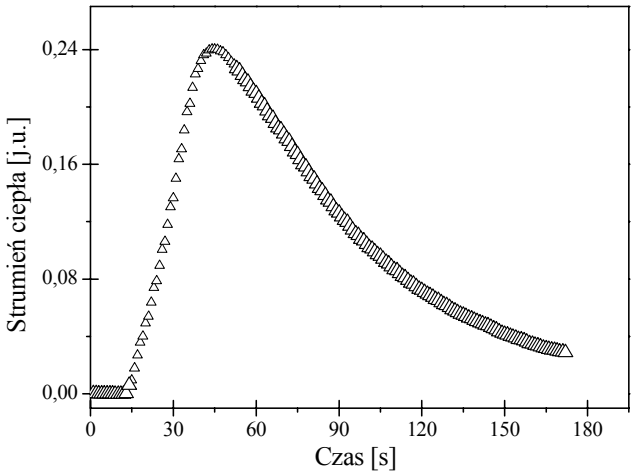
Wybrane pary fotoredoks zawierające niesymetryczne barwniki cyjaninowe (**XIV**-**XVII**) (akceptor elektronu), będące pochodnymi 2-metylobenzoksazolu, 2-metyloben-

zotiazolu, 6-bromo-2-metylobenzotiazolu i 2-metylochinoliny oraz anion *n*-butylotrifenyloboranowy lub anion *sec*-butylotrifenyloboranowy (donor elektronu) zastosowano jako inicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej monomeru wielofunkcyjnego [30, 61, 127, 135].

Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie inicjowanej polimeryzacji dla wybranych soli boranowych barwników hemicyjaninowych przedstawiają rysunki 35 i 36.

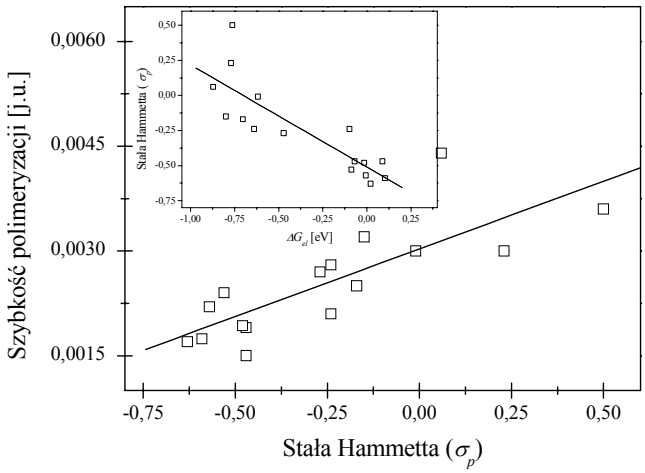


Rys. 35. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie inicjowanej światłem widzialnym polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1), w obecności soli *n*-butylotrifenyloboranowej barwników hemicyjaninowych (1×10^{-3} M), I_a = 64 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [48])



Rys. 36. Krzywa kinetyczna otrzymana w czasie inicjowanej światłem widzialnym polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1), w obecności soli *sec*-butylotrifenyloboranowej 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloamino-2-metylo)styrylobenzoksazolu (**XVF**) (1×10^{-3} M), I_a = 64 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [30])

Szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej zależy od stałych podstawnikowych Hammetta (rys. 37).



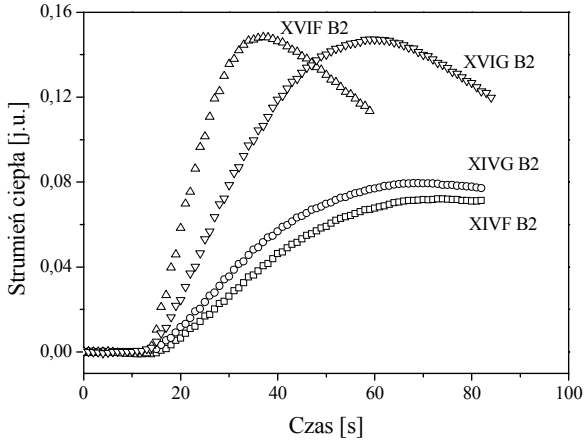
Rys. 37. Zależność pomiędzy szybkością polimeryzacji a stałymi Hammetta. Wklejka: zależność pomiędzy stałymi Hammetta a właściwościami fotoredoks opisanymi równaniem Rehma-Wellera dla wybranych układów fotoinicjujących (opracowano na podstawie [48])

Struktura sensybilizatora ma wpływ na szybkość inicjowania polimeryzacji przez sole boranowe barwników hemicyjaninowych. Należy pamiętać, że rodniki cyjaninowe nie inicjują polimeryzacji, jednak mają wpływ na procesy zachodzące po przeniesieniu elektronu, takie jak rekombinacja rodników prowadząca do otrzymania alkilowanej cyjaniny lub powrotne przeniesienie elektronu odtwarzające parę jonową: cyjanina/boran [48]. Barwniki posiadające ugrupowanie benzoksazolowe są lepszymi inicjatorami niż barwniki będące pochodnymi pirydyny [48]. Modyfikacja struktury barwnika hemicyjaninowego polegająca na wprowadzeniu ciężkiego atomu do pierścienia fenylowego ugrupowania benzotiazolowego oraz podstawnika N,N-dialkiloaminowego do grupy styryliowej ma istotny wpływ na efektywność inicjowania polimeryzacji. Największą szybkość inicjowania wykazują pochodne 6-bromo-2-metylobenzotiazolu, posiadające w swej strukturze grupy: N,N-dimetyloaminową, N,N-dietyloaminową, N,N-dimetyloaminową i metylową, N,N-dimetyloaminową i dwie grupy metylowe w pierścieniu fenylowym ugrupowania styryliowego [61] (rys. 38).

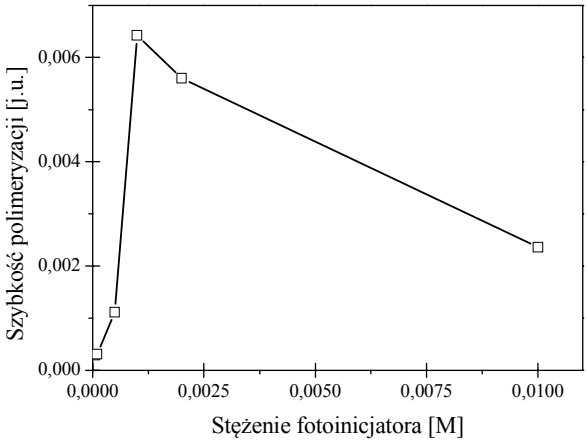
W przypadku barwników styrylochinolinowych największe szybkości polimeryzacji obserwuje się dla układów zawierających swobodnie rotujące grupy N,N-dialkiloaminowe przyłączone do pierścienia fenylowego w ugrupowaniu styryliowym [135].

Maksymalny stopień konwersji monomeru dla badanych układów fotoinicjujących wynosi od 0,08 do 27,80%. Wydajność kwantowa polimeryzacji zależy od struktury sensyblizatora i dla pochodnych 2-metylobenzoksazolu zmienia się od 0,4 do 64,43 [48, 61].

Na szybkość inicjowania polimeryzacji istotny wpływ ma również stężenie układu fotoinicjującego [48]. W tradycyjnej fotopolimeryzacji szybkość polimeryzacji R_p zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia inicjatora do osiągnięcia maksymalnej wartości, po czym zaczyna maleć. Jest to spowodowane tak zwanym efektem filtru wewnętrznego. Obserwuje się to w przypadku fotoinicjatorów posiadających wysokie molowe współczynniki absorpcji. Dla badanych układów fotoinicjujących maksymalną szybkość polimeryzacji obserwowano dla stężenia inicjatora wynoszącego 1×10^{-3} M (rys. 39) [48].



Rys. 38. Porównanie kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe barwników: 6-bromo-3-etylo-2-(2--metylo-4-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XVIF B2**), 3-etylo-2-(2-metylo-4--N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVF B2**), 6-bromo-3-etylo-2-(2,6-dimetylo--4-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XVIG B2**) oraz 3-etylo-2-(2,6-dimetylo-4--N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVG B2**) ilustrujące wpływ ciężkiego atomu na szybkość polimeryzacji (opracowano na podstawie [61])



Rys. 39. Wpływ stężenia fotoinicjatora (*n*-butylotrifenyloboran N-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzoksazolu) (**XVC B2**) na szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej, $I_a = 64$ mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [48])

Dla wysokich stężeń fotoinicjatora obserwuje się spadek głębokości penetracji światła przez polimeryzującą próbkę.

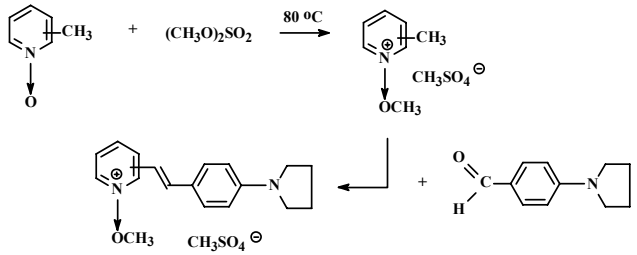
4.1.3.4. Barwniki hemicyjaninowe o zmodyfikowanej strukturze jako sensybilizatory w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących

Trzy izomeryczne N-metoksypodstawione pochodne barwników styrylopirydyniowych ((**XVIIIA**), (**XVIIIB**), (**XVIIIC**)) [60] oraz dikationowe ((**XIX**) i (**XX**)) barwniki hemicyjaninowe zastosowano jako sensybilizatory w układach fotoinicjujących.

4.1.3.4.1. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monochromoforowy barwnik hemicyjaninowy posiadający grupę alkoksylową/*n*-butylotrifenyloboran

Jedną z grup barwników hemicyjaninowych o zmodyfikowanej strukturze stosowanych jako sensybilizatory są barwniki N-metoksy-2-, N-metoksy-3- lub N-metoksy-4-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowe. Badane układy fotoinicjujące różnią się od opisanych tutaj fotoinicjatorów tym, że oba składniki pary fotoredoks po przeniesieniu elektronu ulegają procesowi dekompozycji. W wielu powszechnie stosowanych układach fotoinicjujących tylko w jednym ze składników pary fotoredoks po przeniesieniu elektronu następuje rozerwanie wiązań, np. wiązania B-C w rodniku alkilotrifenyloboranylowym [9, 10, 50, 57-59], wiązania C-C w kationorodniku zawierających siarkę kwasów karboksylowych [150, 186] lub pochodnych N-fenyloglicyny [187].

Synteza barwników o zmodyfikowanej strukturze przebiega następująco (schemat 19):

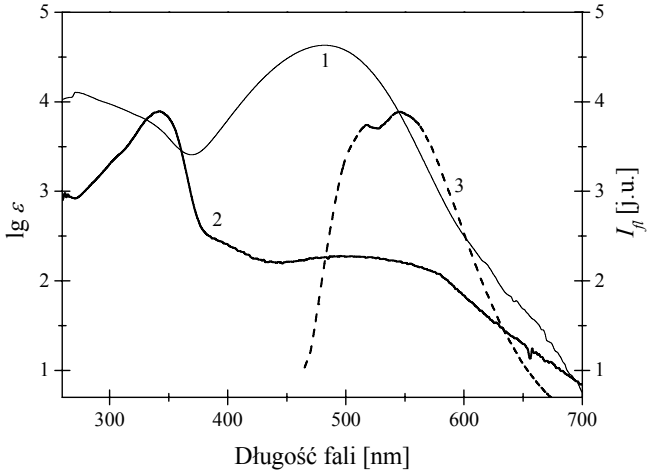


Schemat 19. Synteza barwników hemicyjaninowych o zmodyfikowanej strukturze

Pierwszym etapem było alkilowanie N-tlenku pikoliny za pomocą siarczanu dimetylu [188]. Następnie otrzymaną sól czwartorzędową poddano reakcji z aldehydem *p*-(pirolidyno)benzoesowym w roztworze bezwodnika octowego, otrzymując barwnik hemicyjaninowy [60].

Przykładowe elektronowe widma absorpcji i widma fluorescencji metylosiarczanu N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego w N,N-dimetyloformamidzie jako rozpuszczalniku przedstawia rysunek 40 [60]. Widma te porównano z elektronowym widmem absorpcji jodku N-metylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego.

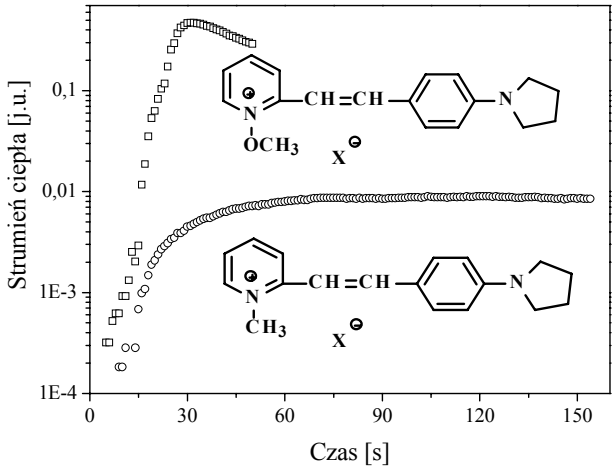
Pasmo absorpcji kationu N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego położone w czerwonym obszarze widma odpowiada przejściu $S_0 \rightarrow CT$. Występowanie pasma *CT* jest obserwowane dla wszystkich badanych barwników posiadających grupę metoksylową przy czwartorzędowym atomie azotu. Interesującym wydaje się porównanie widma absorpcji barwników o zmodyfikowanej strukturze z widmem absorpcji jodku N-metylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego. Widma N-alkilopodstawionych barwników hemicyjaninowych charakteryzują się bardziej widocznym długofalowym pasmem absorpcji dla przejścia $S_0 \rightarrow CT$ w porównaniu z pasmem tego samego przejścia dla badanych barwników N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowych. Jest to prawdopodobnie wywołane odpowiednio niskim potencjałem redukcji N-alkoksy podstawionych barwników (E_{red} = -0,84 V) w porównaniu z potencjałami redukcji wyznaczonymi dla barwników styrylopirydyniowych, na przykład barwnik N-metylo (rys. 41) (E_{red} = -0,58 V), co powoduje zwiększenie bariery energetycznej tworzenia stanu *CT* w barwnikach N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowych w porównaniu z podobnmi barwnikami, posiadającymi grupę metylową przy atomie azotu ugrupowania pirydyniowego [53, 60].



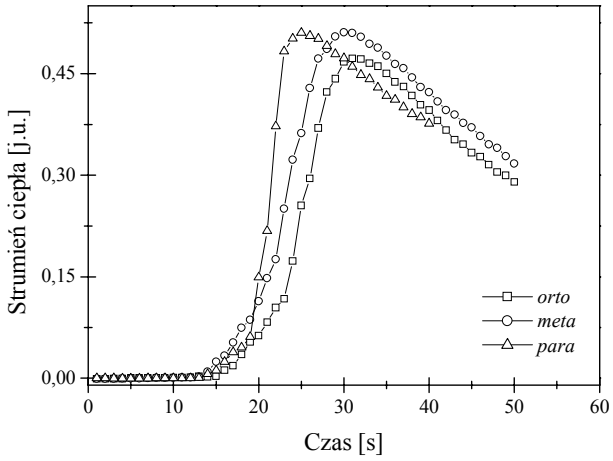
Rys. 40. Elektronowe widmo absorpcji (1) jodku N-metylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego, elektronowe widmo absorpcji (2) i widmo fluorescencji (3) metylosiarczanu N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego (**XVIIIC**) w DMF jako rozpuszczalniku (opracowano na podstawie [60])

Małe wartości przesunięcia Stokesa (około 1800 cm^{-1}) i podobne wartości szerokości połówkowych pasm absorpcji i fluorescencji wskazują na podobieństwo struktur barwnika w stanach wzbudzonym i podstawowym.

Wpływ struktury barwnika na szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA pokazano na rysunkach 41 i 42.



Rys. 41. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole boranowe barwników hemicyjaninowych ($4{,}5\times10^{-2}$ M), I_a = 64 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [60]). Dla przejrzystości prezentacji oś rzędnych przedstawiono w układzie logarytmicznym



Rys. 42. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole boranowe barwników hemicyjaninowych, posiadających grupę N-metoksylową ((**XVIIIA**), (**XVIIIB**), (**XVIIIC**)) ($4{,}5\times10^{-2}$ M), $I_a = 64$ mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [60])

Modyfikacja struktury barwnika polegająca na zastąpieniu grupy alkilowej grupą alkoksylową przy atomie azotu w pierścieniu pirydyny zwiększa szybkość polimeryzacji 300÷500-krotnie. Obserwowana szybkość jest porównywalna z szybkością polimeryzacji inicjowanej przez układy trójskładnikowe: barwnik cyjaninowy/sól boranowa/sól N-alkoksypirydyniowa [60].

Rodzaj izomeru barwnika N-metoksy-2-(pirolidynostyrylo)pirydyniowego nie ma większego wpływu na szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej.

Zwiększenie szybkości inicjowania przez układy zawierające barwniki N-metoksy-2-(pirolidynostyrylo)pirydyniowe jest prawdopodobnie związane ze wzrostem wydajności kwantowej tworzenia rodników jako produktów dysocjacji rodnika powstałego w procesie przeniesienia elektronu.

Efektywność inicjowania polimeryzacji (wyrażona jako jej szybkość) nie zależy od wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu pomiędzy solą boranową a sensybilizatorem (tab. 3).

Tabela 3. Właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne układów fotoinicjujących barwnik hemicyjaninowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa, na podstawie [60]

Barwnik	E_{00} **[eV]**	E_{red} **[V]**	E_{ox} **[V]**	ΔG_{el}* **[kJ·mol^{-1}]**	R_p** **[μmol·s^{-1}]**	R_p*** **[j.u.]**
orto	2,35	-0,955	1,315	-22,67	158,0	335
meta	2,21	-0,91	1,265	-13,51	328,0	579
para	2,17	-0,84	1,255	-16,40	236,0	417

* potencjał utleniania *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego równy 1,16 V (potencjał elektrody badawczej określono względem elektrody chlorosrebrowej)

** zmierzona dla próbki o wymiarach $r = 5$ mm, $h = 3$ mm

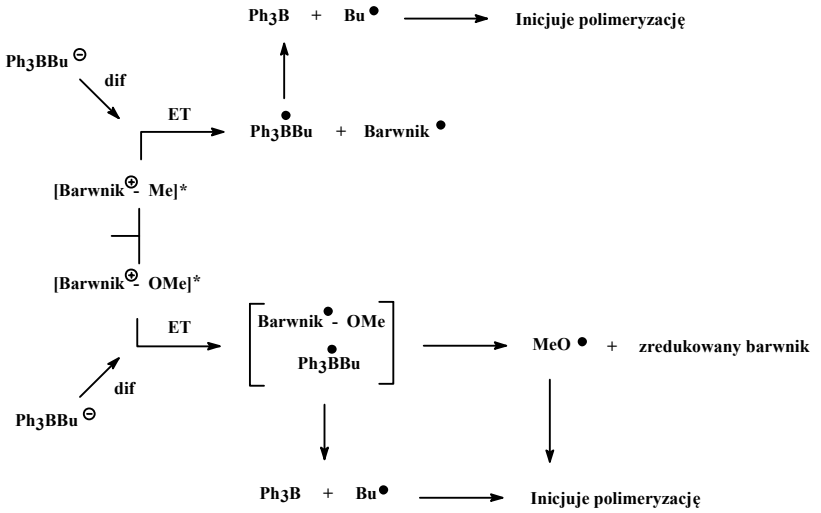
*** względna szybkość polimeryzacji w odniesieniu do szybkości polimeryzacji fotoinicjowanej przez sól *n*-butylotrifenyloboranową barwnika z grupą alkilową (0,47 [μmol·s^{-1}])

Analizując wyznaczone wartości ΔG_{el}, należało oczekiwać, że największą szybkość polimeryzacji powinien wykazywać izomer *orto*, a najmniejszą – izomer *meta*. Obserwowane wyniki pokazują zupełnie inny porządek. Powodem tego może być różna szybkość rozerwania wiązania N-O dla wszystkich badanych izomerów. Biorąc pod uwagę termodynamikę tej reakcji, przewidzenie szybkości tego procesu nie jest możliwe z powodu braku danych termodynamicznych dla rozerwania wiązania N-O w rodniku N-metoksy-2-(pirolidynostyrylo)pirydyniowym. Na podstawie otrzymanych wyników kinetycznych można jedynie przewidzieć, że trwałość powstałych rodników zmienia się w kolejności:

orto > *para* > *meta*

Istnieją zasadnicze różnice pomiędzy układami fotoinicjującymi zawierającymi N-alkilo i N-alkoksy podstawiony barwnik hemicyjaninowy. W pierwszym przypadku, po absorpcji światła, barwnik w stanie wzbudzonym elektronowo i anion boranowy tworzą kompleks spotkaniowy, co zwiększa efektywność przeniesienia elektronu. Rodnik utworzony z anionu boranowego rozpada się, dając rodnik alkilowy i trifenylobor. Rodnik barwnika nie ulega dekompozycji z powodu dużej trwałości wiązania N-C. W takich układach fotoinicjujących tylko rodniki alkilowe inicjują polimeryzację.

W drugim przypadku, po absorpcji kwantu światła, barwnik w stanie wzbudzonym i anion boranowy również tworzą kompleks spotkaniowy (proces kontrolowany przez dyfuzję). Otrzymany po przeniesieniu elektronu rodnik *n*-butylotrifenyloboranylowy rozpada się na rodnik *n*-butylowy (pierwszy rodnik) i trifenylobor. Drugi produkt przeniesienia elektronu, nietrwały rodnik N-metoksy-2-(*o*-, *m*- lub *p*-pirolidynostyrylo)--pirydylowy, ulega dekompozycji dając rodnik metoksylowy (drugi rodnik inicjujący) i 1-(*p*-pirolidynofenylo)-2-pirydynoeten [60] (schemat 20).



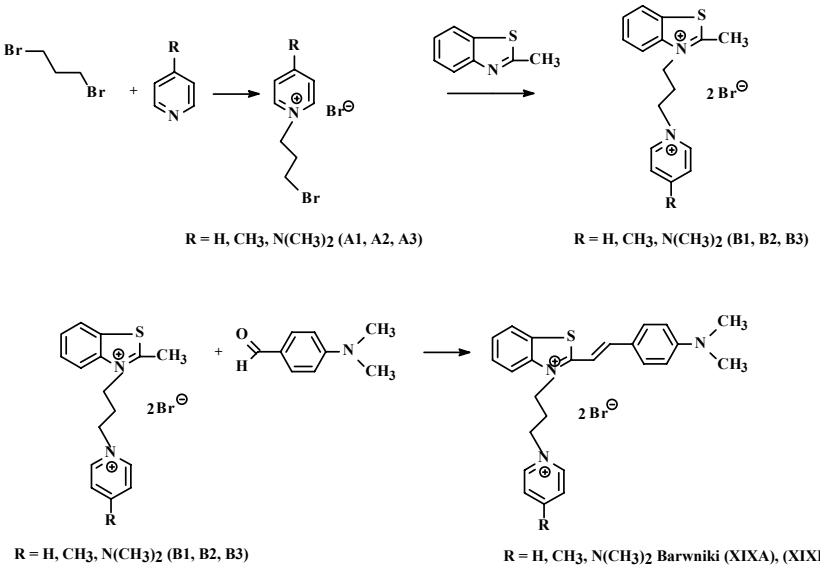
Schemat 20. Procesy pierwotne i wtórne zachodzące po absorpcji światła przez dwuskładnikowe układy fotoinicjujące zawierające sole alkilotrifenyloboranowe barwników hemicyjaninowych z grupą alkilową i alkoksylową przy czwartorzędowym atomie azotu w pierścieniu pirydyniowym (opracowano na podstawie [60])

4.1.3.4.2. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące dwukationowy monochromoforowy barwnik hemicyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran

Jak wspomniano w rozdziale 1, istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość fotoindukowanego przeniesienia elektronu, a w konsekwencji na szybkość polimeryzacji, jest odległość pomiędzy donorem a akceptorem elektronu. Jest to szczególnie ważne w przypadku układów, w których sensybilizator tworzy krótko żyjący wzbudzony stan singletowy. Układy fotoinicjujące: kation barwnika cyjaninowego/anion *n*-butylotrifenyloboranowy są częściowo zdysocjowane w badanej mieszaninie polimeryzującej. Prostym sposobem zmniejszenia stopnia dysocjacji badanych układów fotoinicjujących było zwiększenie stężenia koinicjatora.

Drugi sposób polegał na zwiększeniu stężenia donora elektronu w bezpośrednim sąsiedztwie chromoforu. Osiągnięto to przez kowalencyjne przyłączenie do układu chromoforowego barwnika organicznego kationu zdolnego do tworzenia pary jonowej z donorem elektronu, np. anionem boranowym (**XIX**) [49, 189, 190].

Metoda syntezy nowych dwukationowych monochromoforowych barwników hemicyjaninowych polegała na alkilowaniu 2-metylobenzotiazolu za pomocą bromku N-(3-bromopirydyno)propanu, a następnie kondensacji otrzymanej soli czwartorzędowej (pochodnej 1-[3-(2-metylobenzotiazolo)]-3-pirydynopropanu z aldehydem *p*-(N,N--dimetyloaminobenzoesowym) (schemat 21) [49].



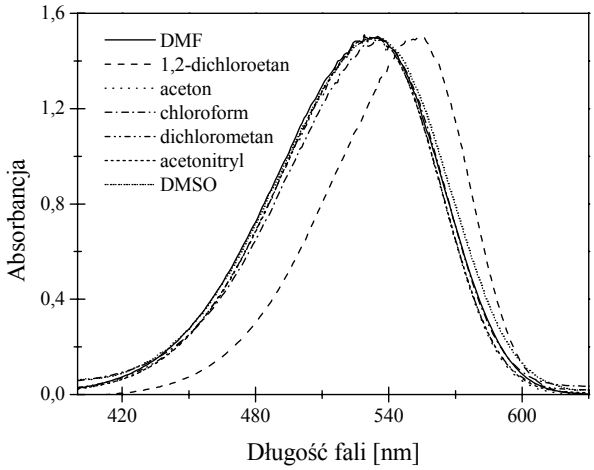
Schemat 21. Synteza monochromoforowych dwukationowych barwników hemicyjaninowych (opracowano na podstawie [49])

Reakcję prowadzono w trzech następujących po sobie etapach:

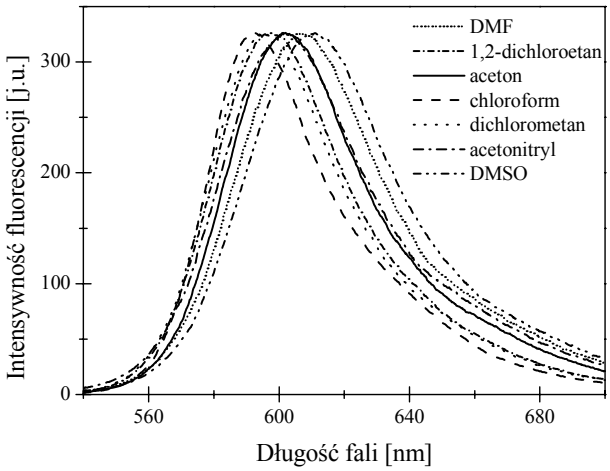
- czwartorzędowania *p*-podstawionych pochodnych pirydyny, w którym otrzymano sole czwartorzędowe (A1-A3) [153, 160, 191, 192],
- czwartorzędowania 2-metylobenzotiazolu za pomocą pochodnych bromków (3-bromopirydyno)propanu, prowadzącym do otrzymania dibromków 1-[3-(2-metylobenzotiazolo)]-3-pirydynopropanu (B1-B3) [152],

- kondensacji dibromków 1-[3-(2-metylobenzotiazolo)]-3-pirydynopropanu (B1-B3) z aldehydem *p*-(N,N-dimetyloamino)benzoesowym, prowadzącym do otrzymania odpowiednich dwukationowych monochromoforowych barwników hemicyjaninowych (**XIXA**), (**XIXB**), (**XIXC**) [49].

Dwukationowe monochromoforowe barwniki hemicyjaninowe posiadają pasmo absorpcji z maksimum przy około 535 nm i molowe współczynniki absorpcji od 14000 do 55000 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Położenie pasm absorpcji i emisji zależy od polarności rozpuszczalnika (rys. 43 i 44).



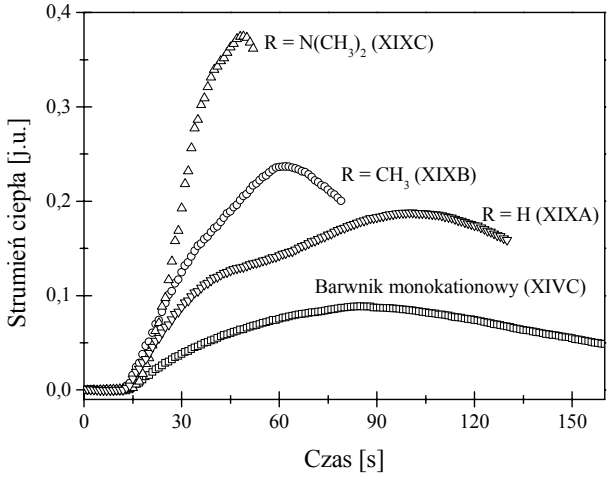
Rys. 43. Elektronowe widma absorpcji dibromku 1-[3-[2-(4-N,N-dimetyloamino)styrylo]benzotiazolo]-3-pirydynopropanu (**XIXA**) w różnych rozpuszczalnikach (opracowano na podstawie [49])



Rys. 44. Widma fluorescencji dibromku 1-[3-[2-(4-N,N-dimetyloamino)styrylo]benzotiazolo]-3--pirydynopropanu (**XIXA**) w różnych rozpuszczalnikach. Długość fali wzbudzenia 530 nm (opracowano na podstawie [49])

Dla opisanych barwników, podobnie jak dla monochromoforowych jednokationowych barwników hemicyjaninowych, obserwuje się liniową zależność pomiędzy przesunięciem Stokesa a parametrem polarności rozpuszczalnika [49]. Widma absorpcji barwników dwukationowych wykazują ujemny solwatochromizm (przesunięcie pasma do niebieskiego obszaru widma wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika) oraz dodatni solwatochromizm widm fluorescencji (przesunięcie pasma w kierunku czerwonego obszaru widma). Wpływ polarności rozpuszczalnika na właściwości spektroskopowe tych związków sugeruje, że energia stanu, na który jest przenoszony elektron, zależy od polarności rozpuszczalnika, dlatego może ona mieć wpływ na wartość potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu. Dla badanych układów fotoinicjujących mieści się on w zakresie od -28,85 do 2,41 kJ·mol^{-1}. Z uwagi na termodynamikę procesu możliwe jest więc przeniesienie elektronu od soli boranowej do barwnika w stanie wzbudzonym elektronowo.

Szybkość inicjowania polimeryzacji przez układy: dwukationowy barwnik hemicyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran przedstawiono na rysunku 45 [49].



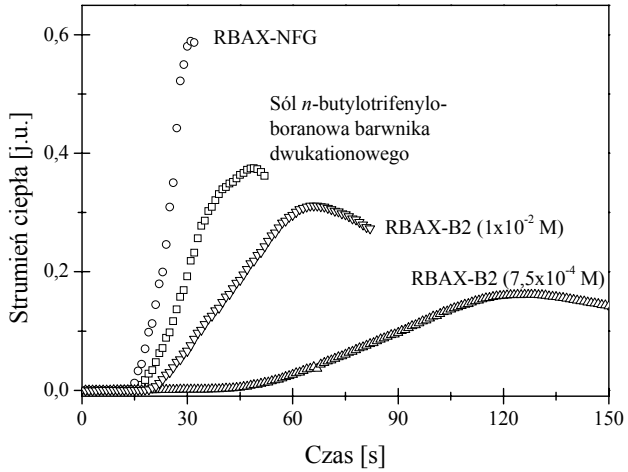
Rys. 45. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe dwukationowych monochromoforowych barwników hemicyjaninowych ((**XIXA B2**), (**XIXB B2**), (**XIXC B2**)) ($7{,}5\times10^{-4}$ M), I_a = 64 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [49])

Szybkość inicjowania polimeryzacji przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe dwukationowych barwników hemicyjaninowych jest związana z ich strukturą chemiczną i zmienia się w kolejności: (**XIXC B2**) > (**XIXB B2**) > (**XIXA B2**). Wprowadzenie grup elektronodonorowych, takich jak N,N-dimetyloaminowa i metylowa do pierścienia pirydyniowego zwiększa stężenie donora elektronu (anion boranowy) w sąsiedztwie chromoforu.

Układy zawierające dwa aniony *n*-butylotrifenyloboranowe w jednej cząsteczce barwnika mają lepszą zdolność inicjowania polimeryzacji i odpowiednio 2-, 3- i 5-krotnie większą wydajność kwantową polimeryzacji w porównaniu z układami fotoinicjującymi, w których stężenie donora elektronu jest równe stężeniu barwnika cyjaninowego. Maksymalny stopień konwersji monomeru (obliczony dla maksymalnej szybkości polimeryzacji) zależał od struktury kationu organicznego, kowalencyjnie przyłączonego

do barwnika i zmieniał się w zakresie od 5,3 do 40%. Wydajność kwantowa polimeryzacji wynosiła od 22,2 do 126 [49].

Szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez sól boranową barwnika (**XIXC**) posiadającego grupę N,N-dimetyloaminową była większa niż obserwowana dla układu fotoinicjującego: pochodna różu bengalskiego (**RBAX**)/sól *n*-butylotrifenyloboranowa (B2). Sól boranowa (**XIXC B2**) inicjowała polimeryzację tylko z nieznacznie mniejszą szybkością niż układ **RBAX**/N-fenyloglicyna (**NFG**) (rys. 46), w którym stężenie donora elektronu było o jeden rząd wielkości większe niż w przypadku badanych soli boranowych [49, 193].

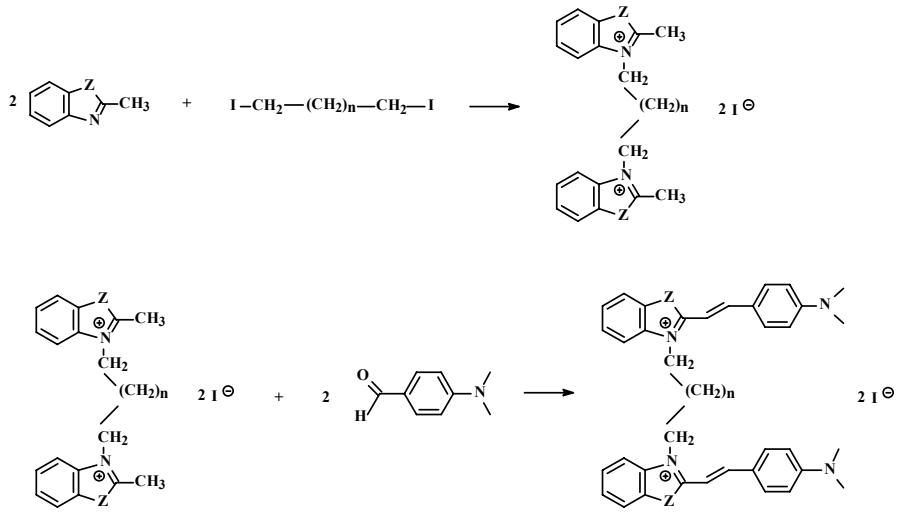


Rys. 46. Szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez sól *n*-butylotrifenyloboranową dwukationowego barwnika hemicyjaninowego ($7{,}5\times10^{-4}$ M), układy: **RBAX** ($7{,}5\times10^{-4}$ M)/**NFG** (1×10^{-2} M), **RBAX** ($7{,}5\times10^{-4}$ M)/**B2** (1×10^{-2} M) oraz **RBAX** ($7{,}5\times10^{-4}$ M)/**B2** ($7{,}5\times10^{-4}$ M); $I_a = 64$ mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [49])

4.1.3.4.3. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące wielokationowy wielochromoforowy barwnik hemicyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran

Wśród badanych wielokationowych barwników hemicyjaninowych, oprócz opisanych powyżej jako inicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej, badane były również sole boranowe dwuchromoforowych barwników, pochodnych (*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu, (*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzoksazolu oraz (*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)-2,3,3-trimetyloindoleniny, w których ugrupowania chromoforowe były połączone 5 lub 10 grupami metylenowymi ((**XXA**), (**XXB**), (**XXC**)) [129].

Związki te otrzymano w reakcji kondensacji dijodków 1,5-bis-[N,N'-(2-metylobenzotiazolo)]pentanu, 1,5-bis-[N,N'-(2-metylobenzoksazolo)]pentanu, 1,5-bis-[N,N'-(2,3,3-trimetylo-3H-indolino)]pentanu, 1,10-bis-[N,N'-(2-metylobenzotiazolo)]dekanu, 1,10-bis-[N,N'-(2-metylobenzoksazolo)]dekanu oraz 1,10-bis-[N,N'-(2,3,3-trimetylo-3H-indolino)]dekanu z *p*-(N,N-dimetyloamino)benzaldehydem (schemat 22) [129, 194].

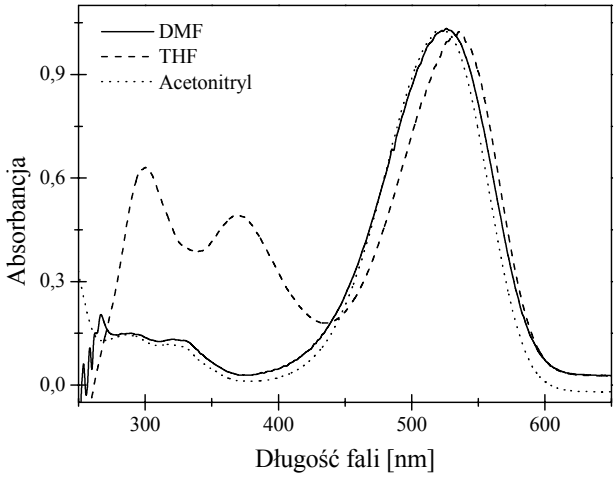


Schemat 22. Synteza dwuchromoforowych dwukationowych barwników hemicyjaninowych

Synteza tej grupy barwników obejmowała dwa etapy:

- reakcję alkilowania 2-metylobenzotiazolu, 2-metylobenzoksazolu, 2,3,3-trimetyloindoleniny za pomocą 1,5-dijodopentanu lub 1,10-dijododekanu, prowadzącą do otrzymania odpowiednich soli heterocyklicznych [129, 194],
- reakcję soli heterocyklicznych z aldehydem *p*-(N,N-dimetyloamino)benzoesowym, w której otrzymano odpowiednie dwuchromoforowe dwukationowe barwniki hemicyjaninowe [129, 194].

Barwniki te posiadają dwa pasma absorpcji w obszarze około 300 i 550 nm. Pasmu krótkofalowemu odpowiada przejście elektronowe $\pi \rightarrow \pi^*$, natomiast pasmo długofalowe, charakteryzujące się dużą wartością molowego współczynnika absorpcji, spowodowane jest przejściem $S_0 \rightarrow CT$. Przejście to związane jest z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku wolnej pary elektronowej z atomu azotu w grupie aminowej do pierścienia benzotiazolowego, benzoksazolowego czy indoleninowego [195, 196]. Pozycja pasma *CT* zależy od rodzaju pierścienia heterocyklicznego w cząsteczce barwnika. Molowe współczynniki absorpcji tej grupy barwników są dwukrotnie większe od molowych współczynników absorpcji ich monokationowych monochromoforowych analogów. Związki te wykazują słabe właściwości solwatochromowe (rys. 47).



Rys. 47. Elektronowe widma absorpcji dijodku 1,5-bis-[N,N'-(2,2'-(4-N,N-dimetyloamino)-styrylo)benzotiazolo]pentanu (**XXAA**) w DMF, THF i acetonitrylu (opracowano na podstawie [129])

Zmiana niepolarnego tetrahydrofuranu na bardzo polarny N,N-dimetyloformamid wywołuje niewielkie, około 350 cm^{-1} (10 nm), hipsochromowe przesunięcie pasma *CT*. Obserwowany ujemny solwatochromizm wskazuje, że cząsteczki barwników posiadają większy moment dipolowy w stanie podstawowym niż w stanie wzbudzonym. Maksima absorpcji dwuchromoforowych dwukationowych barwników hemicyjaninowych zawierających pięcio- lub dziesięciowęglowy łańcuch łączący oba chromofory w roztworze N,N-dimetyloformamidu są batochromowo przesunięte o około 1-2 nm w stosunku do ich monochromoforowych monokationowych analogów. Stąd w barwnikach dwuchromoforowych nie występują żadne oddziaływania pomiędzy chromoforami w stanie podstawowym.

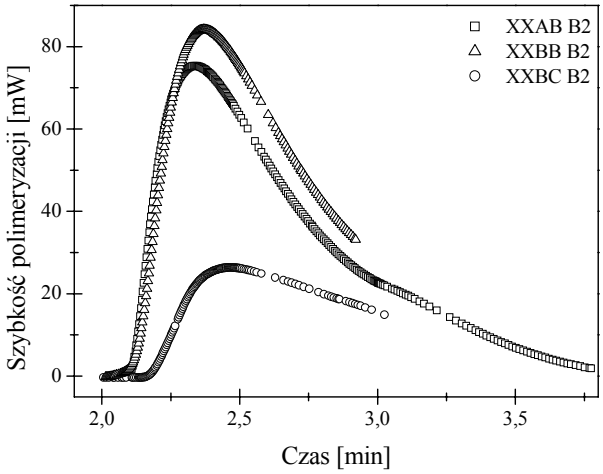
Uwagę zwracają elektronowe widma absorpcji barwników dwuchromoforowych w roztworze THF, charakteryzujące się występowaniem dwóch pasm absorpcji przy 300 i 380 nm, różniących się od długofalowego pasma absorpcji (około 500 nm). Na podstawie pracy Huanga i współpracowników [197] opisujących właściwości fotochemiczne podobnych barwników styrylopirydyniowych przyjęto, że pasmo absorpcji przy 380 nm przypisane jest przejściu elektronowemu zachodzącemu w agregatach barwników hemicyjaninowych, natomiast pasmo przy 300 nm odpowiada przejściu $S_0 \rightarrow S_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Wiadomo, że makroskopowe właściwości związków posiadających dwa chromofory, takie jak absorpcja czy emisja, silnie zależą od wzajemnego oddziaływania pomiędzy chromoforami, nie zaś pomiędzy pojedynczymi czy izolowanymi cząsteczkami. Najbardziej powszechnym zachowaniem agregatów jest spektroskopowe przesunięcie pasma absorpcji w kierunku niebieskiego obszaru widma związane z tworzeniem agregatów typu *H*, natomiast w kierunku czerwonego obszaru widma przypisane tworzeniu się agregatów typu *J*. Powstawanie agregatów może być wywołane oddziaływaniem środowiska zewnętrznego lub tworzeniem kowalencyjnego połączenia pomiędzy dwoma chromoforami [197]. Huang potwierdził, że powstawanie agregatów typu *H* zależy zdecydowanie od środowiska i odpowiada im pasmo absorcji przy około 350 nm [197, 198].

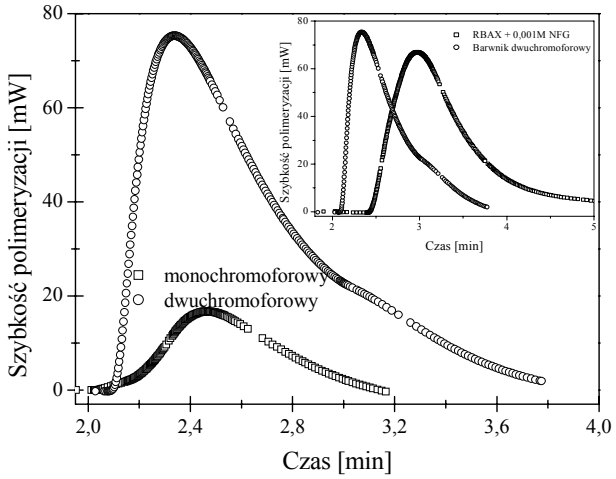
W związku z tym silne pasmo absorpcji przy 370 nm obserwowane dla badanych barwników w roztworze tetrahydrofuranu jest wynikiem tworzenia się agregatów typu *H*. Według Huanga i współautorów istnieje zależność pomiędzy tworzeniem agregatów a właściwościami rozpuszczalnika. Uważa on, że powodem tego może być większy moment dipolowy chromoforu hemicyjaninowego – słabo polarne rozpuszczalniki słabo stabilizują wysoko polarne cząsteczki. Stąd bardzo polarne cząsteczki barwników hemicyjaninowych nie są dobrze „rozpuszczone" w słabo polarnych rozpuszczalnikach i pozostają rozproszone w postaci agregatów [197]. Podobieństwa elektronowych widm absorpcji barwników mono- i dwuchromoforowych wskazują, że tworzenie się agregatów nie zależy od wzajemnych międzycząsteczkowych oddziaływań pomiędzy chromoforami, tylko od wzajemnych oddziaływań pomiędzy rozpuszczoną cząsteczką barwnika a otaczającymi ją cząsteczkami rozpuszczalnika. Właściwości spektroskopowe badanych barwników są podobne do właściwości barwników styrylopirydyniowych opisanych przez Huanga i współpracowników [197, 198]. Związki te charakteryzują się występowaniem jednego szerokiego pasma fluorescencji, na położenie którego istotny wpływ ma rodzaj pierścienia heterocyklicznego.

Zmiana energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu od anionu boranowego do dwukationowego dwuchromoforowego barwnika hemicyjaninowego w stanie wzbudzonym zmienia się w zakresie od -32,81 do -6,27 kJ·mol^{-1}.

Układy zawierające wielochromoforowe barwniki hemicyjaninowe szybciej inicjują polimeryzację wolnorodnikową niż układy, w których sensybilizatorem są monokationowe barwniki hemicyjaninowe (rys. 48 i 49) [129].



Rys. 48. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie wolnorodnikowej polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe dwuchromoforowych dwukationowych barwników hemicyjaninowych. Stężenie barwnika dla pojedynczego chromoforu wynosiło 2×10^{-3} M, stężenie koinicjatora 2×10^{-3} M, $I_a = 102$ mW·cm^{-2}. Barwniki posiadają różne chromofory (opracowano na podstawie [129])



Rys. 49. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie wolnorodnikowej polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe mono- i dwuchromoforowych barwników hemicyjaninowych. Stężenie barwnika dla pojedynczego chromoforu wynosiło 2×10^{-3} M w przypadku barwników dwuchromoforowych oraz 5×10^{-3} M dla barwników monochromoforowych, I_a = 102 mW·cm^{-2}. Wklejka: porównanie efektywności inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez układ zawierający **RBAX-NFG** (1×10^{-3} M) oraz barwnik dwuchromoforowy (opracowano na podstawie [129])

Szybkość inicjowania polimeryzacji przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe dwukationowych dwuchromoforowych barwników hemicyjaninowych (**XX**) jest podobna do obserwowanej dla układu pochodna różu bengalskiego (**RBAX**)/N-fenyloglicyna (**NFG**). Największą szybkość inicjowania obserwowano dla układów, zawierających barwniki z 10-węglowym łańcuchem łączącym oba chromofory.

Wprowadzenie do struktury barwnika różnej długości łańcucha węglowego łączącego obydwa chromofory pozwala na kontrolowanie odległości pomiędzy nimi. Obecność mostka trójwęglowego powoduje równoległą orientację obu chromoforów i tworzenie ekscymeru. W przypadku łańcucha 10-węglowego obydwa chromofory są oddzielone od siebie przez rozpuszczalnik [197]. Jak zaznaczono powyżej, jedną z różnic występującą w stosowanych barwnikach jest właśnie długość mostka łączącego układy chromoforowe. Barwniki posiadające mostek 10-węglowy mają właściwości zbliżone do właściwości barwników monochromoforowych z powodu rozdzielenia obu chromoforów. Stąd chromofory w dwuchromoforowych barwnikach hemicyjaninowych są podobne do pojedynczego chromoforu w barwnikach monochromoforowych [198]. Na podstawie badań Huanga i współpracowników przyjmuje się, że cząsteczki zawierające 5-węglowy łańcuch łączący dwa układy chromoforowe przyjmują konformację, w której obydwa dodatnio naładowane chromofory są względem siebie położone równolegle, tworząc tak zwany kształt „U”.

Różnica w szybkości inicjowania polimeryzacji przez układy zawierające dwukationowe dwuchromoforowe barwniki posiadające pięcio- i dziesięciowęglowy łańcuch wynika ze słabego oddziaływania chromoforów w jednej dimerycznej cząsteczce lub z możliwości tworzenia ekscymeru po procesie wzbudzenia, ponieważ oba układy chromoforowe znajdują się blisko siebie [197, 198].

Obserwowane szybkości polimeryzacji są mniejsze niż dla układów fotoinicjujących zawierających dwukationowe monochromoforowe barwniki hemicyjaninowe, pomimo podobnej wartości stopnia dysocjacji pary fotoredoks (około 45%) [129].

4.1.4. Barwniki karbocyjaninowe jako sensybilizatory w procesach polimeryzacji

4.1.4.1. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monokationowy barwnik karbocyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran

Na podstawie badań Schustera i współpracowników [9, 10] oraz własnych zaproponowano mechanizmy procesów, które zachodzą w trakcie inicjowanej za pomocą soli boranowych barwników polimetinowych polimeryzacji wolnorodnikowej (schemat 4, podrozdział 1.1). W układach takich rodniki inicjujące powstają w wyniku dekompozycji rodnika boranylowego. Wiadomo, że wydajność tworzenia rodników cyjaninowych zależy od struktury grupy alkilowej przyłączonej do atomu boru [9, 184,199]. W układach fotoinicjujących, w których trwałość tworzących się rodników alkilowych zmniejsza się, wydajność kwantowa tworzenia rodników cyjaninowych również się zmniejsza. Opierając się na wyznaczonej eksperymentalnie przez Schustera i współpracowników [9, 10] korelacji pomiędzy wydajnością tworzenia wolnych rodników a energią dysocjacji wiązania węgiel-wodór, eksperymentalnie wyznaczono wydajności kwantowe tworzenia wolnych rodników. Wynoszą one: 1 dla rodnika *n*-butylowego, 0,83 dla *tert*-butylowego *i* 0,78 dla *sec*-butylowego, dlatego nie obserwuje się wpływu wydajności kwantowej tworzenia wolnych rodników na szybkość inicjowania polimeryzacji przez sole boranowe barwników cyjaninowych [55, 57, 59].

W przypadku zastosowania jednego rodzaju koinicjatora (ten sam typ rodników inicjujących) szybkości polimeryzacji są różne, stąd efektywność badanych układów, zależy od innych czynników niż struktura koinicjatora. Ogólnie wiadomo, że na kinetykę polimeryzacji wolnorodnikowej ma wpływ efektywność fotoinicjatora (f). Jej wartość zależy od stałych szybkości ucieczki wolnych rodników z klatki rozpuszczalnika (k_{sp}) i rekombinacji wolnych rodników w klatce rozpuszczalnika (k_{rec}) (rów. 21) [57-59].

$$f = k_{sp}/(k_{sp} + k_{rec}) \tag{21}$$

Należy dodać, że obserwowana efektywność fotoinicjatora zależy nie tylko od struktury i geometrii tworzących się wolnych rodników, ale także od natury chemicznej monomeru.

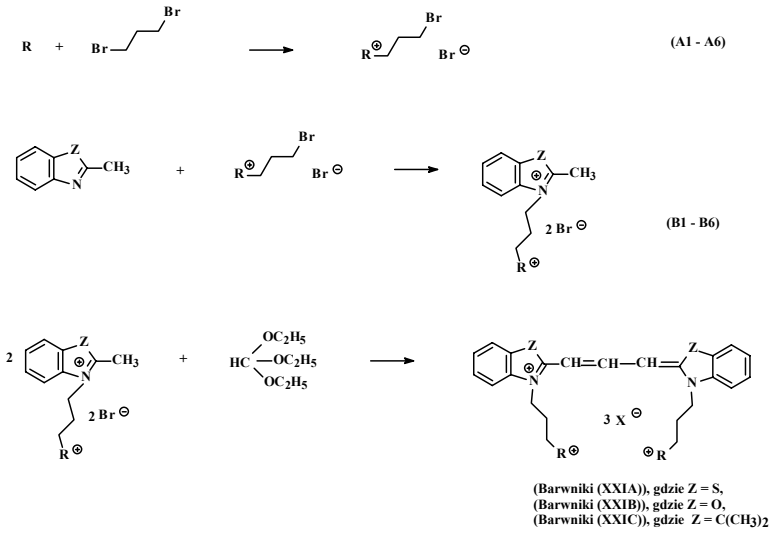
Dla badanych układów fotoinicjujących efekt klatkowy jest taki sam, ponieważ polimeryzacji poddaje się zawsze mieszaninę polimeryzującą o takim samym składzie. W każdej serii pomiarowej szybkości inicjowania polimeryzacji porównywano tylko dla jednego rodzaju donora elektronu (boranu). Stąd szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez sole boranowe barwników cyjaninowych zależy od struktury sensybilizatora [63].

Wprowadzenie do pierścienia fenylowego w barwniku symetrycznym podstawników elektronoakceptorowych, na przykład chloru czy fluoru, powodowało zwiększenie szybkości polimeryzacji. Słabo elektronodonorowe podstawniki, takie jak grupa metylowa, metoksylowa czy fenylowa powodowały zmniejszenie obserwowanej szybkości polimeryzacji. Rodzaj grupy alkilowej przy czwartorzędowym atomie azotu N-3 nie wpływał na szybkość inicjowania. Natomiast na jej wartość duży wpływ miało wprowadzenie podstawnika w pozycję *mezo* łańcucha polimetinowego (C-9).

4.1.4.2. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące dwukationowy dwuchromoforowy oraz trójkationowy monochromoforowy barwnik karbocyjaninowy/*n*-butylotrifenyloboran

W pracy opisano metody syntezy, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne 18 nowych symetrycznych trójkationowych barwników cyjaninowych ((**XXI**)) [131].

Metoda syntezy polegała na czwartorzędowaniu 2-metylobenzotiazolu, 2-metylobenzoksazolu i 2,3,3-trimetyloindoleniny za pomocą α-bromo-ω-czwartorzędowych soli amoniowych [180] i następnie kondensacji otrzymanych produktów z ortomrówczanem trietylu (schemat 23) [131]. Zsyntezowane związki posiadają trzy czwartorzędowe atomy azotu w jednej cząsteczce.



Schemat 23. Synteza trójkationowych barwników karbocyjaninowych (opracowano na podstawie [131])

Synteza trójkationowych barwników zachodziła w trzech etapach:

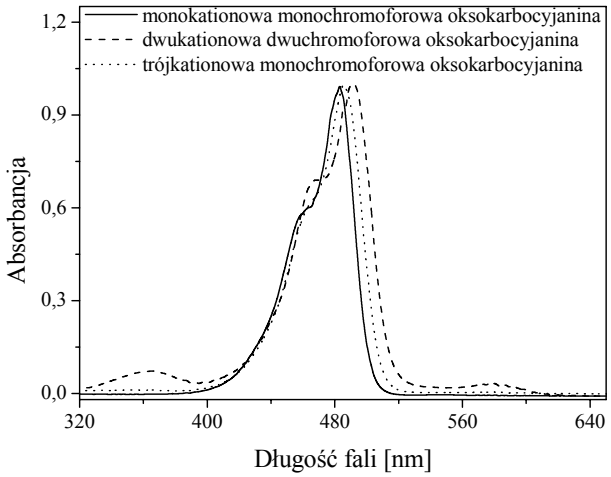
- reakcji alkilowania pirydyny, 4-metylopirydyny, 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyny, 1-metylopirolidyny, 4-metylomorfoliny i 3-(dimetyloamino)propan-1-olu za pomocą 1,3-dibromopropanu, prowadzącej do otrzymania odpowiednich czwartorzędowych soli amoniowych (A1-A6) według metody opisanej przez Botero i innych [160] lub Deligeorgieva i innych [154],
- reakcji alkilowania 2-metylobenzotiazolu, 2-metylobenzoksazolu i 2,3,3-trimetyloindoleniny za pomocą dibromków czwartorzędowych soli amoniowych, w której otrzymano czwartorzędowe sole amoniowe 2-metylobenzotiazolu, 2-metylobenzoksazolu i 2,3,3-trimetyloindoleniny (B1-B6) [152, 154],
- reakcji kondensacji dibromków (B1-B6) z ortomrówczanem trietylu w roztworze bezwodnika octowego prowadzącej do utworzenia odpowiednich trójkationowych barwników karbocyjaninowych ((**XXI**)) [180].

Widma protonowego rezonansu magnetycznego w DMSO-d_6 zsyntezowanych barwników pokazują dwa charakterystyczne sygnały: dublet i tryplet przy przesunięciach chemicznych odpowiednio 6,4 ppm i około 8,5 ppm, związane z atomami wodoru w grupie metinowej (stała sprzężenia wynosi 13-14 Hz) [131].

Barwniki karbocyjaninowe w roztworach w temperaturze pokojowej występują w postaci konformerów *trans*. Właściwości fotofizyczne barwników karbocyjaninowych są bardzo złożone. Dezaktywacja wzbudzonego stanu singletowego tych barwników jest wynikiem różnych konkurencyjnych procesów:

- bezpromienistych (konwersja wewnętrzna, przejście międzysystemowe do stanu trypletowego, fotoizomeryzacja wokół wiązania podwójnego w łańcuchu polimetinowym i termicznej odwracalnej izomeryzacji),
- promienistych (fluorescencja) [200-204].

Badane barwniki absorbują promieniowanie w szerokim zakresie widma od 350 do 600 nm. Na przykład, jedno- i wielokationowe symetryczne barwniki, takie jak tio-, okso-, czy też indokarbocyjaniny posiadają silne pasmo absorpcji w czerwonym obszarze widma z bardzo intensywnym maksimum ($\varepsilon_{max} \approx 10^5\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$) zlokalizowanym dla pochodnych benzotiazolu w zakresie długości fal od 550÷600 nm oraz drugim, mniej intensywnym, przesuniętym do niebieskiego obszaru widma o około 6000 cm^{-1} (rys. 50). Pasma absorpcji pochodnych benzoksazolu i indoleniny przesunięte są hipsochromowo odpowiednio o około 60÷70 nm i 10÷20 nm.



Rys. 50. Elektronowe widma absorpcji dwu- i trójkationowych barwników oksokarbocyjaninowych (**XXIIBA**) i (**XXIBA**) oraz monokationowego (**XXIVB**) w DMF jako rozpuszczalniku (opracowano na podstawie [131])

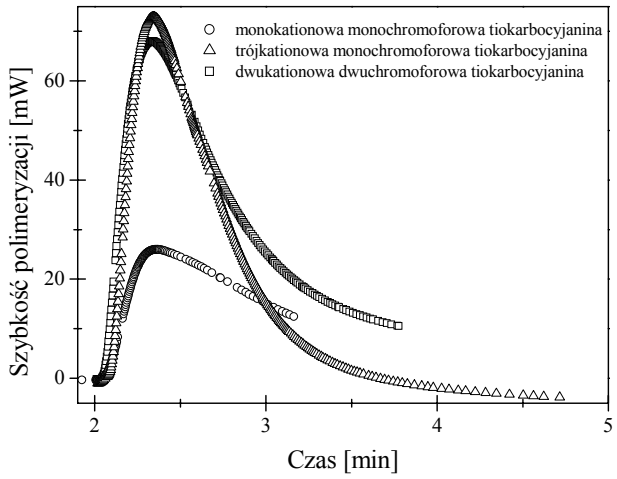
Oba pasma absorpcji odnoszą się do przejść 0,0 i 0,1 pierwszego wzbudzonego stanu singletowego barwnika. Położenie maksimum absorpcji badanych barwników nie zależy od rodzaju podstawnika przy atomie azotu pierścienia heterocyklicznego, ani od rodzaju anionu boranowego.

Widma fluorescencji barwników karbocyjaninowych są zwierciadlanym odbiciem ich elektronowych widm absorpcji. Maksima fluorescencji mieszczą się w zakresie od 560 do 600 nm dla indo-, około 580 nm dla tio- oraz około 500 nm dla oksokarbocyjanin.

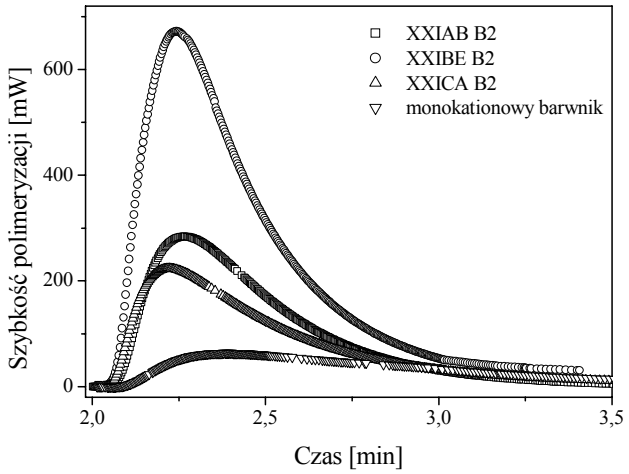
Wartość przesunięcia Stokesa nieznacznie zależy od rodzaju rozpuszczalnika i pierścienia heterocyklicznego. Na podstawie wartości przesunięć Stokesa i podobieństwa szerokości połówkowych pasm absorpcji i emisji wnioskuje się, że struktury cząsteczki barwnika i rozmieszczenie ładunku w stanach podstawowym i wzbudzonym są takie same.

Badania za pomocą cyklowoltamperometrii inwersyjnej pokazały, że barwniki karbocyjaninowe ulegają odwracalnemu procesowi redukcji elektrochemicznej.

Wpływ budowy barwnika karbocyjaninowego na efektywność inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przedstawiają rysunki 51 i 52.



Rys. 51. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie wolnorodnikowej polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez mono- (**XXIVA**) i wielokationowe barwniki karbocyjaninowe (**XXIAA**) oraz (**XXIIAA**) w obecności anionu *n*-butylotrifenyloboranowego (**B2**) (5×10^{-4} M), $I_a = 102$ mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [131])



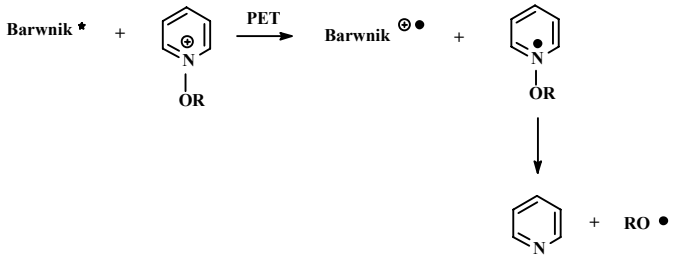
Rys. 52. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie wolnorodnikowej polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez trójkationowe barwniki karbocyjaninowe w obecności anionu *n*-butylotrifenyloboranowego i wybrany monokationowy barwnik tiokarbocyjaninowy (**XXIVA**) (5×10^{-4} M), $I_a = 102$ mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [131])

Szybkość inicjowania polimeryzacji zależy od budowy sensybilizatora. Największe wartości obserwowano dla trójkationowych pochodnych 2-metylobenzoksazolu (**XXIB**).

Układy zawierające dwukationowe barwniki karbocyjaninowe inicjują polimeryzację z szybkościami porównywalnymi z układami, w których sensybilizatorem są trójkationowe barwniki karbocyjaninowe. Wszystkie badane wielokationowe barwniki karbocyjaninowe w parze jonowej z anionem boranowym są lepszymi inicjatorami polimeryzacji niż układy zawierające barwniki monokationowe [63]. Największe szybkości obserwowano przy stężeniu pary fotoredoks o około jeden rząd wielkości mniejszym w porównaniu z układami zawierającymi monokationowe barwniki karbocyjaninowe [131]. Wzrost efektywności inicjowania przez układy zawierające barwniki trójkationowe może być wynikiem większego stężenia donora elektronu w bezpośrednim sąsiedztwie wzbudzonego chromoforu, spowodowanego obecnością dodatkowych anionów boranowych tworzących pary jonowe z kowalencyjnie przyłączonym dodatkowym kationem organicznym.

4.1.4.3. Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące monokationowy barwnik polimetinowy/sól N-alkoksypirydyniowa

Sole N-alkoksypirydyniowe w procesach inicjowanej polimeryzacji wolnorodnikowej stosowane jako akceptory elektronu w stanie podstawowym są źródłem wolnych rodników [205]. Przeniesienie elektronu od barwnika cyjaninowego do soli N-alkoksypirydyniowej powoduje rozerwanie wiązania N-O i utworzenie rodników alkoksylowych. Jest to przykład redukcyjnego rozerwania wiązań (schemat 24).



Schemat 24. Procesy pierwotny i wtórne zachodzące w dwuskładnikowym układzie fotoinicjującym: barwnik/sól N-alkoksypirydyniowa po absorpcji kwantu światła

Siłą napędową tego procesu jest tworzenie trwałej cząsteczki pirydyny.

Według Goulda i współpracowników [205] zakres stosowalności barwników wyznacza potencjał redukcji soli N-alkoksypirydyniowej. Elektrochemiczna redukcja tej soli jest procesem nieodwracalnym, z uwagi na bardzo szybki rozpad wiązania N-O w produkcie redukcji. Proces barwnikowej sensybilizacji soli N-alkoksypirydyniowej wymaga przeniesienia elektronu od barwnika w jego stanie elektronowo wzbudzonym D^* do soli N-alkoksypirydyniowej (równanie (22)):

$$D^* + RO - Py^+ \rightarrow D^{\bullet +} / RO - Py^{\bullet} \qquad (22)$$

Wydajność tego procesu determimuje jego egzotermiczność. Można ją obliczyć jako różnicę energii barwnika w stanie elektronowo wzbudzonym D^* i energii, jaką posiada otrzymana po przeniesieniu elektronu para zawierająca produkt utlenienia barwnika ($D^{\bullet+}$) i rodnik N-alkoksypirydylowy (RO-Py$^\bullet$). Różnica pomiędzy wyznaczonymi w roztworze acetonitrylu potencjałami utlenienia barwnika (D) (E_{ox}) i redukcji soli N-alkoksypirydyniowej (E_{red}) odnosi się do wartości energii procesu redoks:

$$(E_{ox})_D - (E_{red})_A = E_{redox} \tag{23}$$

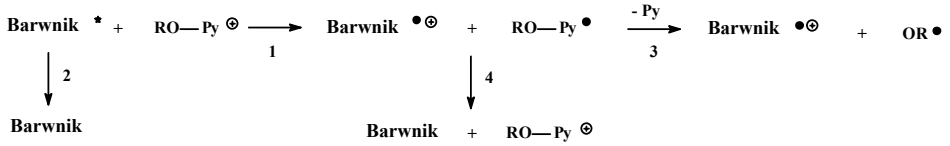
Na podstawie badań Goulda i współpracowników [205] dla układów fotoinicjujących zawierających barwnik i sól N-alkoksypirydyniową pełniącą funkcję akceptora elektronu równanie to powinno być przedstawione w następującej postaci:

$$(E_{red})_D - (E_{red})_{RO-Py^+} \leq 0 \tag{24}$$

Wynika stąd, że gdy potencjał redukcji donora elektronu jest bardziej ujemny niż potencjał redukcji soli N-alkoksypirydyniowej (tj. trudniej ulega redukcji), to przeniesienie elektronu jest egzotermiczne [205].

Opisanymi przez Goulda i współpracowników sensybilizatorami stosowanymi w procesie inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej wraz z solami N-alkoksypirydyniowymi są symetryczne barwniki okso- i tiokarbocyjaninowe, a także ich *mezo* pochodne [205].

Obok potencjału redukcji barwnika również wydajność tworzenia wolnych rodników wpływa na szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej, co przedstawiono za pomocą dwóch konkurencyjnych procesów na schemacie 25.



Schemat 25. Procesy pierwotny i wtórne w układzie fotoinicjującym: barwnik i sól N-alkoksypirydyniowa

Proces dezaktywacji stanu wzbudzonego barwnika w obecności soli N-alkoksypirydyniowej (RO-Py$^+$) (reakcja 1) współzawodniczy z dezaktywacją stanu wzbudzonego barwnika (reakcja 2). Szybkość procesu oznaczonego (1) zależy od stężenia soli N-alkoksypirydyniowej i stałej szybkości przeniesienia elektronu. Szybkość reakcji (2) określa suma wszystkich procesów dezaktywacji (promienistych i bezpromienistych) stanu wzbudzonego barwnika i może zmieniać się w szerokim zakresie wartości [205, 206]. Kolejny proces to fragmentacja rodnika pirydylowego (RO-Py$^\bullet$), w wyniku którego otrzymuje się rodnik alkoksylowy (RO$^\bullet$) (reakcja 3). Reakcja ta konkuruje z endotermiczym procesem powrotnego przeniesienia elektronu (reakcja 4) prowadzącym do otrzymania początkowych substratów reakcji [63, 205, 207].

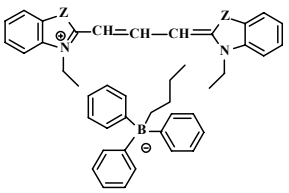
Z badań kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej wiadomo, że dwuskładnikowe układy: jodek 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC**) lub jodek 3-etylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)benzotiazolu (**XIVJ**)/sól N-metoksy-4-fenylopirydyniowa nie inicjują polimeryzacji nawet przy stężeniu soli alkoksoniowej wynoszącym 0,1 M [53].

4.2. BARWNIKI POLIMETINOWE JAKO SENSYBILIZATORY W TRÓJSKŁADNIKOWYCH UKŁADACH FOTOINICJUJĄCYCH

W wyniku chemicznej modyfikacji struktury układu fotoinicjującego zawierającego jako sensybilizator barwnik tworzący wzbudzony stan singletowy można zwiększyć szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej do wartości porównywalnych, a nawet większych niż dla układów zawierających barwniki zdolne do tworzenia wzbudzonego stanu trypletowego. Osiągnięto to przez wprowadzenie do dwuskładnikowego układu fotoinicjującego zawierającego sól boranową barwnika cyjaninowego, drugiego koinicjatora (sól N-alkoksypirydyniową, pochodną 1,3,5-triazyny, ester N-metylopikoliny, cykliczny acetal lub heteroaromatyczny merkaptan).

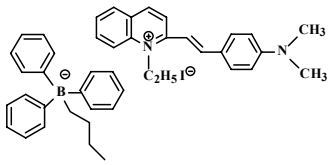
Badane trójskładnikowe układy zawierały monokationowe symetryczne i niesymetryczne barwniki cyjaninowe, trójkationowe symetryczne barwniki cyjaninowe w postaci soli *n*-butylotrifenyloboranowych (**XXVIII-XXXI**), a także drugi koinicjator (**XXXII-XLIX**).

Dwuskładnikowy układ fotoinicjujący

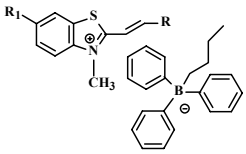


gdzie: Z=S, O

(XXVIII)

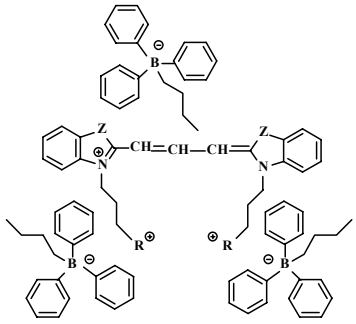


(XXIX)



gdzie: R_1=H, Br

(XXX)

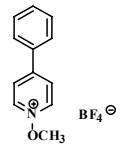


gdzie: Z=S, O, $C(CH_3)_2$

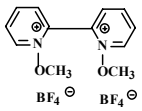
(XXXI)

Drugi koinicjator

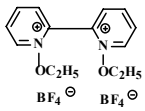
Sole N-alkoksypirydyniowe



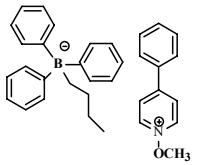
Tetrafluoroboran N-metoksy-4--fenylopirydyniowy
NO
(XXXII)



Di(tetrafluoroboran) N,N'-dimetoksy-2,2'--bipirydylowy
BP1

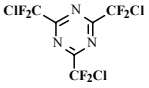


Di(tetrafluoroboran) N,N'-dietoksy-2,2'--bipirydylowy
BP2
(XXXIII)

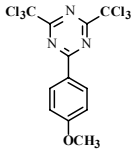


***n*-butylotrifenyloboran N-metoksy-4--fenylopirydyniowy**
NOB2
(XXXIV)

Pochodne 1,3,5-triazyny

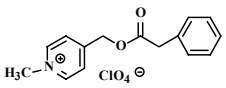


2,4,6-Tris(chlorodifluorometylo)-1,3,5--triazyna
T1

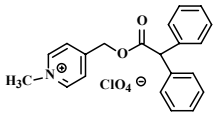


2,4-Bis(trichlorometylo)-4-metoksyfenylo-1,3,5-triazyna
T2
(XXXV)

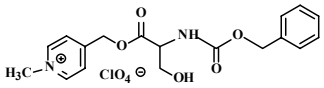
Estry N-metylopikoliny



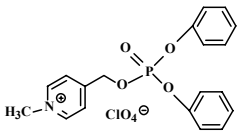
Nadchloran estru [4-(N-metylo)pirydyno] metylowego kwasu fenylooctowego
E1A
(XXXVI)



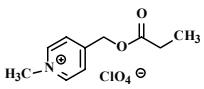
Nadchloran estru [4-(N-metylo)pirydyno] metylowego kwasu difenylooctowego
E1B
(XXXVII)



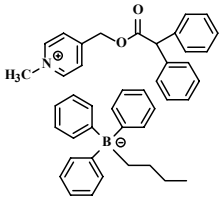
Nadchloran estru [4-(N-metylo)pirydyno] metylowego L-seryny
E1D
(XXXVIII)



Nadchloran estru [4-(N-metylo)pirydyno] metylowego kwasu difenylofosforowego
E1E
(XXXIX)



Nadchloran estru [4-(N-metylo)pirydyno] metylowego kwasu propionowego
E1G
(XL)

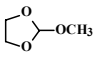


***n*-butylotrifenyloboran estru [4-(N-metylo)pirydyno] metylowego kwasu difenylooctowego**
E1BB2
(XLI)

Cykliczne acetale

2-Metylo-1,3-
-dioksolan

K1
(XLII)

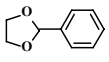


2-Metoksy-1,3-
-dioksolan

K2
(XLIII)

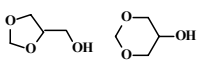
1,3-
-Benzodioksolan

K3
(XLIV)



2-Fenylo-1,3-
-dioksolan

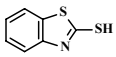
K4
(XLV)



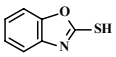
40%
4-Hydroksymetylo-
-1,3-dioksolanu 60%
5-hydroksy-1,3-
-dioksolanu

K5
(XLVI)

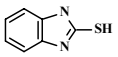
Merkaptany



2-Merkaptobenzotiazol
(MS)
(XLVII)



2-Merkaptobenzoksazol
(MO)
(XLVIII)



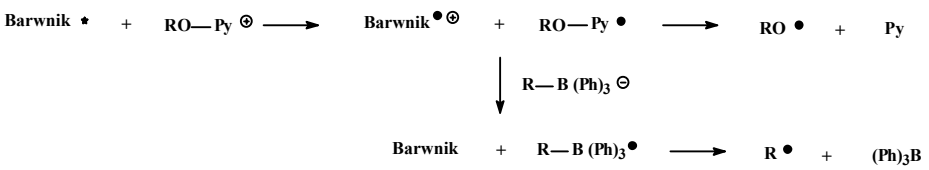
2-Merkaptobenzimidazol
(MI)
(XLIX)

Badania kinetyczne prowadzono dla układów fotoinicjujących zawierających:

- halogenek barwnika/*n*-butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy/koinicjator II,
- *n*-butylotrifenyloboran barwnika polimetinowego/koinicjator II.

4.2.1. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/*n*-butylotrifenyloboran/sól N-alkoksypirydyniowa

Reakcje fotoinicjowanej polimeryzacji z zastosowaniem układów zawierających barwnik hemicyjaninowy, sól boranową oraz sól N-alkoksypirydyniową były opisane przez Goulda i współpracowników [205]. W układach tych zachodzą dwa procesy fragmentacji. W przypadku barwników obojętnych, oprócz rodnika otrzymanego w procesie sensybilizowanej fragmentacji soli N-alkoksypirydyniowej, powstaje kationorodnik barwnika (utleniony donor $D^{\bullet+}$). Gould i współpracownicy próbowali wykorzystać energię, jaką posiada kationorodnik barwnika, dla poprawy efektywności inicjowania polimeryzacji, dodając do układu dwuskładnikowego trzeci składnik (sól alkilotrifenyloboranową). Jak wielokrotnie zaznaczano, utleniająca dekompozycja soli boranowej prowadzi do otrzymania rodników alkilowych. Kationorodnik barwnika ($D^{\bullet+}$) uczestniczy w reakcji przeniesienia elektronu z solą alkilotrifenyloboranową, dając drugi rodnik. W tych układach, w wyniku absorpcji jednego kwantu światła, tworzą się dwa rodniki $RO^{\bullet}$ i $R^{\bullet}$ inicjujące proces polimeryzacji (schemat 26) [63, 205].



Schemat 26. Procesy pierwotny i wtórne zachodzące w trójskładnikowym układzie fotoinicjującym: barwnik/sól alkilotrifenyloboranowa/sól N-alkoksypirydyniowa po absorpcji kwantu światła

Układy zawierające równomolowe ilości barwnika cyjaninowego, soli alkilotrifenyloboranowej i soli N-alkoksypirydyniowej inicjują polimeryzację wolnorodnikową z szybkościami dwa razy większymi w porównaniu z układami dwuskładnikowymi [205].

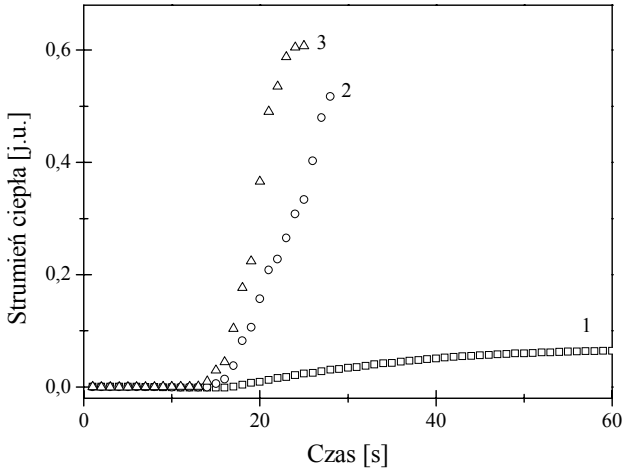
Fotochemię procesu przeniesienia elektronu w układzie barwnik/sól N-alkoksypirydyniowa wyjaśnia Schuster i współpracownicy [207]. W układach fotoinicjujących, w których generowany jest stan singletowy sensybilizatora, reakcja następcza będąca wynikiem rozerwania wiązania azot-tlen w soli N-alkoksypirydyniowej znajdującej się w stanie podstawowym konkuruje z powrotnym przeniesieniem elektronu [207]. Gdy przeniesienie elektronu zachodzi ze wzbudzonego stanu trypletowego barwnika, powrotne przeniesienie elektronu nie zachodzi i rodniki alkoksylowe powstają w wyniku rozerwania wiązania azot-tlen. Różnica pomiędzy właściwościami badanych układów a układami opisanymi w pracy Schustera i innych wynika z właściwości produktów otrzymanych w wyniku przeniesienia elektronu. W badanych układach barwnik obdarzony jest ładunkiem dodatnim, a produktami przeniesienia elektronu są rodniki.

W układach fotoinicjujących oba koinicjatory stosowane były w postaci soli zawierających różne przeciwjony, a także w postaci pary jonowej. Stąd substraty procesu przeniesienia elektronu występowały w specyficznej zorganizowanej formie, co pozwoliło na zmniejszenie wpływu dyfuzji na szybkość inicjowania polimeryzacji. W takich układach szybkość tworzenia wolnych rodników nie jest kontrolowana ani przez powrotne przeniesienie elektronu, ani przez procesy solwatacji. Wynika stąd, że szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej zależy od szybkości przeniesienia elektronu, szybkości dyfuzji i przestrzennej orientacji substratów i krótko żyjących produktów przejściowych.

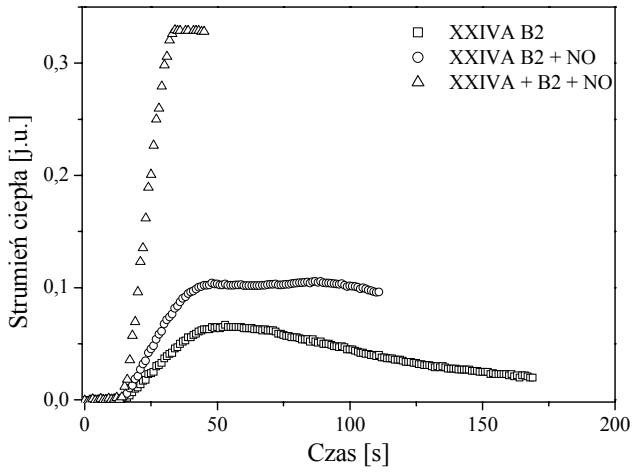
Porównano szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez układy zawierające barwniki: jodek 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC**), jodek 3-etylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)benzotiazolu (**XIVJ**), jodek N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**), jodki 6-bromo-N-etylo-2-(*p*-podstawione)styrylobenzotiazolu (**XVI**) oraz jodki N-etylo-2-(*p*-podstawione)styrylochinolinowe (**XVII**) [176] jako sensybilizatory, anion *n*-butylotrifenyloboranowy (B2), będący donorem elektronu oraz kation N-alkoksypirydyniowy (NO^+) pełniący rolę akceptora elektronu w stanie podstawowym.

W badanych układach anion boranowy (B2) i kation N-alkoksypirydyniowy (NO^+) zastosowano odpowiednio w postaci soli tetrametyloamoniowej i tetrafluoroboranowej, a także w postaci pary jonowej NO^+B2^- (**XXXII**) i (**XXXIV**) [53].

Przykładowe krzywe kinetyczne zarejestrowane podczas polimeryzacji w obecności jodku 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu oraz jodku N,N'-dietylotiokarbocyjaniny i koinicjatorów: (i) *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego, (ii) mieszaniny *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego i tetrafluoroboranu N-metoksy-4-fenylopirydyny oraz (iii) pary jonowej anion *n*-butylotrifenyloboranowy i kation N-metoksy-4-fenylopirydyniowy przedstawiono na rysunkach 53 i 54 [53].



Rys. 53. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez jodek 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC**) (1×10^{-3} M) w obecności: (1) B2, (2) mieszaniny B2 i NO oraz (3) pary jonowej $NO^{+}B2^{-}$. Stężenie koinicjatorów 2×10^{-2} M, I_a = 64 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [53])

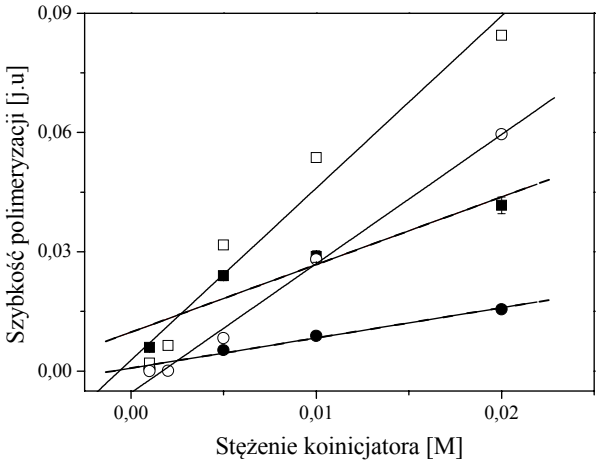


Rys. 54. Wpływ tetrafluoroboranu N-metoksy-4-fenylopirydyniowego (NO) na szybkość polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP inicjowanej przez dwuskładnikowy układ fotoinicjujący (**XXIVA/B2**). Stężenia: barwnika 1×10^{-3} M, koinicjatora 3×10^{-3} M, I_a = 64 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [53])

Najmniejszą szybkość polimeryzacji obserwowano dla układu zawierającego jako donor elektronu sól *n*-butylotrifenyloboranową.

Dodatek równomolowej ilości tetrafluoroboranu N-metoksy-4-fenylopirydyniowego do dwuskładnikowego układu zawierającego barwnik i anion *n*-butylotrifenyloboranowy w postaci pary jonowej powoduje 2÷3-krotny wzrost szybkości polimeryzacji. Układ o tym samym składzie, zawierający anion *n*-butylotrifenyloboranowy i kation N-metoksy-4-fenylopirydyniowy w postaci soli, powoduje aż 50-krotny wzrost szybkości polimeryzacji [53].

Kolejną właściwością różniącą układy trójskładnikowe zawierające parę jonową sól boranowa/sól alkoksylowa od układu zawierającego mieszaninę *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego i tetrafluoroboranu N-metoksy-4-fenylopirydyniowego, jest wpływ ich stężenia na szybkość polimeryzacji (rys. 55) [53].



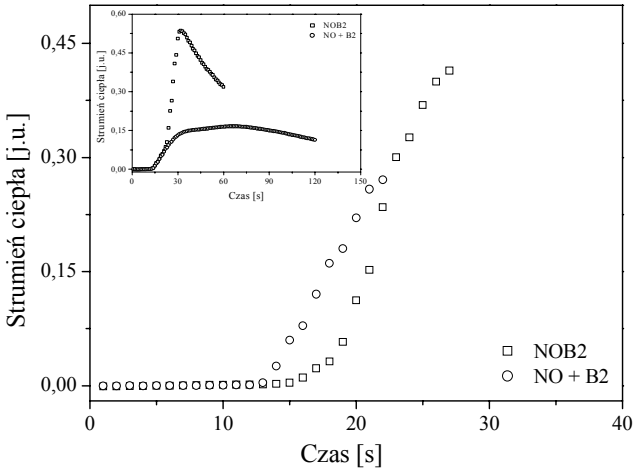
Rys. 55. Zależność szybkości polimeryzacji od stężenia koinicjatora. Kwadraty i kółka odnoszą się odpowiednio do jodku 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC**) oraz jodku 3-etylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)benzotiazolu (**XIVJ**). Wypełnione punkty przedstawiają układ fotoinicjujący zawierający mieszaninę soli NO i B2. Punkty niewypełnione odnoszą się do układu fotoinicjującego zawierającego parę jonową koinicjatorów (NO^+B2^-) (opracowano na podstawie [53])

Wzrost stężenia pary jonowej NO^+B2^- powoduje dużo większy wzrost szybkości polimeryzacji niż obserwowana dla układów fotoinicjujących, w których oba koinicjatory występują w postaci mieszaniny obojętnych soli NO i B2.

Wcześniej zaznaczano, że stosowane pary jonowe w rozpuszczalnikach o średniej polarności są częściowo zdysocjowane [52]. Stopień dysocjacji zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej. W przypadku układów fotoinicjujących zawierających oba koinicjatory w postaci pary jonowej, zwiększenie ich ilości powoduje wzrost stężenia niezdysocjowanej soli. W takim układzie procesy fotochemiczne zachodzą zgodnie z dolną ścieżką na schemacie 27 [53]. Dlatego reakcje następcze prowadzące do otrzymania wolnych rodników zachodzą w trójskładnikowym kompleksie spotkaniowym.

Największe szybkości inicjowania polimeryzacji przez trójskładnikowe układy zawierające barwnik hemicyjaninowy, anion *n*-butylotrifenyloboranowy i kation N-alkoksy-4-fenylopirydyniowy obserwuje się, gdy oba koinicjatory istnieją jako para jonowa.

Zmniejszenie intensywności światła emitowanego przez laser z 50 do 15 mW·0,785 cm^{-2} nie ma dużego wpływu na szybkość inicjowania polimeryzacji przez trójskładnikowe układy fotoinicjujące (rys. 56) [136].

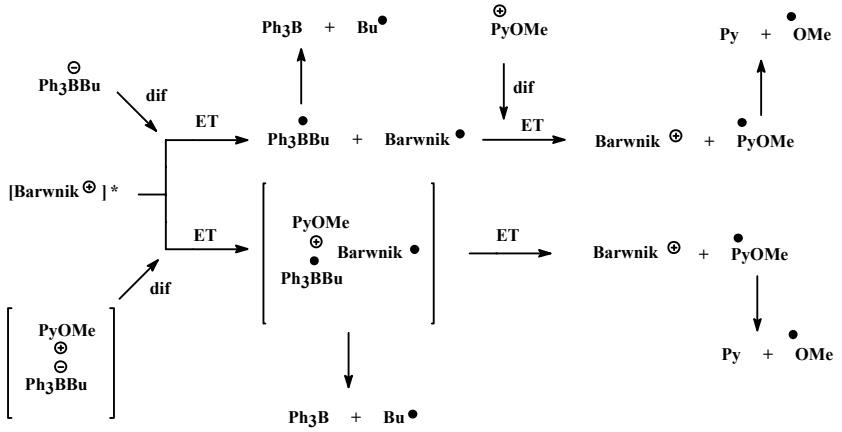


Rys. 56. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez etylosiarczan 6-bromo-3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XVIC**), (1×10^{-3} M) w obecności odpowiednio B2 + NO oraz NOB2. Stężenie obu koinicjatorów wynosiło 1×10^{-2} M, I_a = 64 mW·cm^{-2} (wklejka I_a = 19 mW·cm^{-2}) (opracowano na podstawie [136])

Właściwości badanych układów fotoredoks:

- dwuskładnikowe układy zawierające barwnik i sól N-alkoksypirydyniową nie inicjują polimeryzacji wolnorodnikowej,
- szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez trójskładnikowy układ zawierający sól boranową barwnika cyjaninowego oraz sól N-alkoksypirydyniową jest większa niż dwuskładnikowego układu zawierającego sól boranową barwnika cyjaninowego [53].

Takie specyficzne właściwości układów trójskładnikowych można wyjaśnić, zakładając, że istnieją dodatkowe czynniki mające wpływ na szybkość inicjowania polimeryzacji. Obserwowane różnice w szybkościach inicjowania przez układy trójskładnikowe są wynikiem specyficznego przestrzennego uporządkowania (rozmieszczenia) wszystkich składników tego układu. Na podstawie właściwości fotochemicznych anionu boranowego [9, 10] i kationu N-alkoksypirydyniowego [190, 205] oraz wyników otrzymanych za pomocą nanosekundowej fotolizy błyskowej zaproponowano mechanizm procesów pierwotnych i wtórnych zachodzących w trójskładnikowych układach (schemat 27) [9, 50, 63, 205, 207, 208].



Schemat 27. Procesy pierwotne i wtórne zachodzące po absorpcji światła przez trójskładnikowy układ fotoinicjujący: barwnik polimetinowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/sól N-alkoksypirydyniowa (opracowano na podstawie [53, 60])

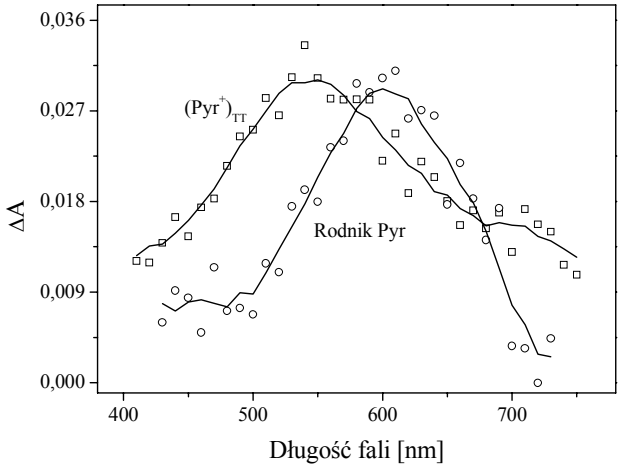
Istnieją dwa mechanizmy tworzenia wolnych rodników. Pierwszy (górna ścieżka) przedstawia procesy zachodzące w trójskładnikowym układzie, w którym wszystkie składniki występują w postaci soli zawierających przeciwjony fotochemicznie obojętne. Po to, aby przeniesienie elektronu było efektywne, po wzbudzeniu elektronowym barwnika donor i akceptor elektronu muszą dodyfundować do siebie w celu utworzenia kompleksu spotkaniowego. Następnie zachodzi przeniesienie elektronu, w wyniku którego powstaje rodnik boranylowy ulegający fragmentacji na trifenylobor i rodnik butylowy [9, 10, 208]. Drugi produkt przeniesienia elektronu, rodnik barwnika cyjaninowego, może wziąć udział w kolejnym procesie przeniesienia elektronu do znajdującej się w stanie podstawowym soli N-alkoksypirydyniowej. Prowadzi to do otrzymania rodnika N-alkoksypirydylowego, który w wyniku rozerwania wiązania N-O daje drugi rodnik, mogący zainicjować reakcję polimeryzacji [53]. Szybkość wygaszania rodnika cyjaninowego przez sól N-alkoksypirydyniową można wyrazić równaniem (25),

$$k_{obs} = \tau_T^{-1} + k_q[NO^+] \tag{25}$$

w którym τ_T jest czasem życia rodnika barwnika cyjaninowego w nieobecności kationu N-alkoksypirydyniowego (NO^+). Stężenie kationu N-alkoksypirydyniowego, gdy występuje on w postaci soli tetrafluoroboranowej, jest równomierne w całej objętości mieszaniny polimeryzującej. Sytuacja zmienia się, gdy oba koinicjatory występują w postaci pary jonowej. Po wzbudzeniu elektronowym barwnik i para jonowa utworzona z koinicjatorów dyfundują do siebie, dając kompleks spotkaniowy. Po przeniesieniu elektronu od anionu boranowego otrzymuje się rodnik boranylowy i rodnik barwnika. Jednak w tym przypadku jon boranowy wygaszający stan wzbudzony barwnika znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie drugiego koinicjatora. To pozornie zwiększa stężenie kationu N-alkoksypirydyniowego w bezpośrednim sąsiedztwie rodnika sensybilizatora, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia szybkości wygaszania rodników cyjaninowych. Wynikiem tego jest obserwowane zwiększenie szybkości polimeryzacji wolnorodnikowej.

Mechanizm reakcji zachodzących w trójskładnikowym układzie: barwnik cyjaninowy/sól boranowa/sól N-alkoksypirydyniowa ustalono na podstawie wyników laserowej fotolizy błyskowej. Jako związek modelowy do badań wybrano chlorek N-(9--metylopuryn-6-ylo)pirydyniowy. Z prac Marciniaka, Skalskiego i współpracowników [209, 210] znana jest dokładnie charakterystyka stanów wzbudzonych tego związku. Związek ten został wybrany również z powodu dodatniego ładunku chromoforu. Ponadto potencjał redukcji kationu Pyr^+ równy – 0,57 V jest zbliżony do potencjału redukcji tetrafluoroboranu N-metoksy-4-fenylopirydyniowego (-0,67 V) [205]. Zastosowanie tego związku daje możliwość badania wygaszania wzbudzonego stanu singletowego w obecności soli *n*-butylotrifenyloboranowej i N-metoksypirydyniowej.

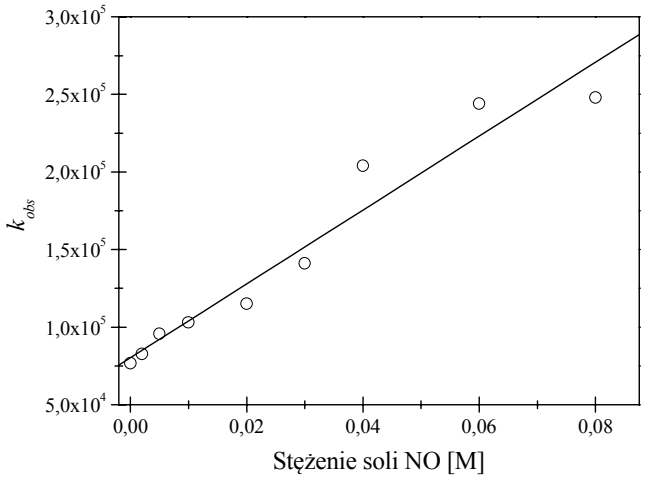
Widma absorpcji przejściowej chlorku N-(9-metylopuryn-6-ylo)pirydyniowego (Pyr) oraz tego chlorku w obecności soli boranowej (B2) przedstawia rysunek 57 [53, 63].



Rys. 57. Widma absorpcji przejściowej chlorku N-(9-metylopuryn-6-ylo)pirydyniowego w roztworze acetonitrylu zarejestrowane 100 ns po impulsie lasera (kwadraty) oraz chlorku N-(9-metylopuryn-6-ylo)pirydyniowego w obecności *n*-butylotrifenyloboranu (B2) (5×10^{-3} M) zarejestrowane 500 ns po impulsie lasera (kółka). Stężenie Pyr^+ wynosiło 2×10^{-4} M (opracowano na podstawie [53])

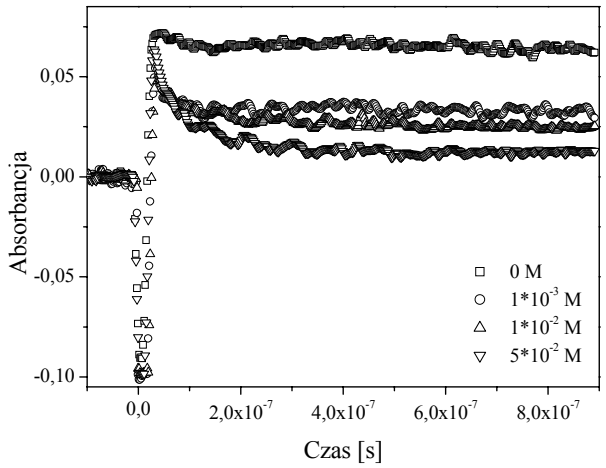
Wzbudzony stan trypletowy chlorku N-(9-metylopuryn-6-ylo)pirydyniowego posiada pasmo absorpcji z maksimum przy długości fali 550 nm. W obecności soli boranowej następuje jego wygaszanie. Produkt redukcji, rodnik N-(9-metylopuryn-6--ylo)pirydylowy ($Pyr^{\bullet}$), daje nowe pasmo absorpcji przy długości fali 610 nm [194]. Czas życia rodnika $Pyr^{\bullet}$ w roztworze MeCN wynosi około 10 μs i ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem stężenia soli N-alkoksypirydyniowej NO^+.

Zależność Sterna-Volmera, otrzymaną z pomiaru czasu życia rodnika pirydylowego $Pyr^{\bullet}$ dla różnych stężeń wygaszacza, przedstawia rysunek 58.



Rys. 58. Zależność Sterna-Volmera dla wygaszania rodnika Pyr$^{\bullet}$ przez sól N-alkoksypirydyniową (NO) w roztworze acetonitrylu (opracowano na podstawie [53])

Wartość stałej szybkości wygaszania wynosi $3{,}94\times10^{10}$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$ i jest zbliżona do szybkości procesu kontrolowanego przez dyfuzję. W układzie dwuskładnikowym chlorek N-(9-metylopuryn-6-ylo)pirydyniowy/sól N-metoksy-4-fenylopirydyniowa przeniesienie elektronu nie zachodzi. W zakresie wysokich stężeń soli boranowej (B2) następuje całkowite wygaszenie wzbudzonego stanu trypletowego Pyr^{+} i utworzenie rodnika N-(9-metylopuryn-6-ylo)pirydylowego (Pyr$^{\bullet}$) (λ_{max} = 610 nm). Biorąc pod uwagę przedstawiony mechanizm reakcji (schemat 27) można zauważyć, że dodatek kationu N-metoksypirydyniowego powinien powodować wygaszanie otrzymanych rodników. Na rysunku 59 przedstawiono krzywe zaniku rodnika pirydylowego dla różnych stężeń kationu N-metoksy-4-fenylopirydyniowego.



Rys. 59. Krzywe zaniku rodnika pirydylowego Pyr$^{\bullet}$ obserwowane przy długości fali 610 nm dla różnych stężeń kationu N-metoksy-4-fenylopirydyniowego. Stężenie wygaszacza podano na rysunku (opracowano na podstawie [53])

Badania za pomocą nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej potwierdziły zachodzenie redukcji kationu N-alkoksypirydyniowego w obecności rodnika barwnika cyjaninowego. Reakcja ta prowadzi do otrzymania kationu barwnika i rodnika N-alkoksypirydylowego, w którym wiązanie N-O ulega rozerwaniu, dając cząsteczkę pirydyny i rodnik alkoksylowy.

Jak zaznaczono w podpunkcie 4.1.4.3, egzotermiczność przeniesienia elektronu wymaga, aby potencjał redukcji donora elektronu był mniejszy (bardziej ujemny) od potencjału redukcji kationu N-alkoksypirydyniowego [190]. Badane barwniki ulegają redukcji odpowiednio przy -1,06 V (**XIVC**) i przy około -0,73 V (**XIVJ**). Potencjał redukcji soli N-alkoksypirydyniowej wyznaczony metodą cyklowoltamperometryczną wynosi -0,67 V. W obecności soli N-alkoksypirydyniowej jedynie barwnik (**XIVC**) może inicjować polimeryzację, ponieważ tylko dla tego barwnika przeniesienie elektronu jest procesem egzotermicznym. Uwagę zwraca wartość energii zgromadzonej w parze rodnik barwnika/sól N-alkoksypirydyniowa. Dla procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu pomiędzy donorem i akceptorem elektronu energia zgromadzona w parze jonowej definiowana jest jako różnica pomiędzy potencjałem utleniania donora i potencjałem redukcji akceptora elektronu (określana również jako energia redoks). Powszechnie zakłada się, że potencjał utleniania rodnika barwnika cyjaninowego równy jest potencjałowi redukcji kationu barwnika. Potencjały utleniania rodnika badanych barwników hemicyjaninowych wynoszą odpowiednio -1,06 V (**XIVC**) i -0,73 V (**XIVJ**). Stąd siła napędowa dla procesu przeniesienia elektronu pomiędzy rodnikiem barwnika a kationem N-metoksy-4-fenylopirydyniowym wynosi odpowiednio: -0,42 eV (-40,5 $kJ \cdot mol^{-1}$) dla barwnika (**XIVC**) i -0,06 eV (-5,8 $kJ \cdot mol^{-1}$) dla barwnika (**XIVJ**). Ujemna wartość zmiany energii swobodnej wskazuje, że przeniesienie elektronu pomiędzy rodnikiem barwnika a kationem N-metoksy-4-fenylopirydyniowym z termodynamicznego punktu widzenia jest możliwe [53, 205].

Wybór odpowiedniego układu fotoinicjującego powinien być dokonany na podstawie dwóch głównych kryteriów:

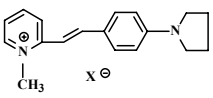
- reakcja pomiędzy barwnikiem we wzbudzonym stanie singletowym a solą *n*-butylotrifenyloboranową (B2) musi zachodzić z dużą wydajnością tworzenia rodników inicjujących proces polimeryzacji,
- reakcja pomiędzy rodnikiem barwnika a solą N-alkoksypirydyniową w stanie podstawowym musi również zachodzić z dużą wydajnością tworzenia rodników inicjujących proces polimeryzacji [136].

Opierając się na wynikach otrzymanych dla układów trójskładnikowych, podjęto próbę wyeliminowania procesu zmniejszającego szybkość inicjowania polimeryzacji poprzez poprawę efektywności inicjowania polimeryzacji przez układy dwuskładnikowe. Na podstawie schematu 27 można wnioskować, że w przypadku układów, w których generowany jest wzbudzony stan singletowy barwnika, procesy dyfuzji poszczególnych składników tego układu oraz powrotnego przeniesienia elektronu wpływają na całkowitą szybkość inicjowania polimeryzacji. Najprostszym sposobem eliminacji wpływu dyfuzji jest kowalencyjne połączenie barwnika z donorem lub akceptorem elektronu. W tym celu otrzymano trzy barwniki: metylosiarczany N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy, N-metoksy-2-(*m*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy, N-metoksy-2-(*o*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy ((**XVIIIA**), (**XVIIIB**), (**XVIIIC**)) [53].

Związki te w jednej cząsteczce zawierają układ chromoforowy barwnika hemicyjaninowego połączony z akceptorem elektronu w stanie podstawowym. Zgodnie

z hipotezą przedstawioną przez Goulda i współpracowników [205], takie barwniki (E_{red} = -0,955 V) powinny być słabymi inicjatorami. Badania kinetyczne w pełni potwierdziły tę hipotezę. Jednak w obecności soli *n*-butylotrifenyloboranowej metylosiarczan N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy (**XVIIIA**) jest bardzo efektywnym układem fotoinicjującym polimeryzację wolnorodnikową. Efektywność inicjowania polimeryzacji jest porównywalna z opisanymi przez Neckersa i innych układami zawierającymi barwniki ksantenowe [53, 211].

Chociaż mieszanina N-alkoksypodstawionego barwnika i soli boranowej B2 jest mniej efektywna niż układ zawierający N-alkilopodstawiony barwnik i parę jonową $NO^{+}B2^{-}$, oba układy są bardzo dobrymi inicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej. Różnica w efektywności inicjowania przez układy: jodek 3-etylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)benzotiazolu (**XIVJ**)/*n*-butylotrifenyloboran N-metoksy-4-fenylopirydyniowy (układ I) oraz metylosiarczan N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy (**XVIIIA**)/*n*-butylotrifenyloboran (układ II) może być wynikiem różnej zdolności inicjowania polimeryzacji samych sensybilizatorów. Badanie kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej przy zastosowaniu jodku 3-etylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)benzotiazolu (**XIVJ**) oraz jodku N-metylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego (**L**) w obecności soli *n*-butylotrifenyloboranowej pokazuje, że szybkość inicjowania przez układ I (**XIVJ B2**) jest o jeden rząd wielkości większa w stosunku do układu (**L B2**) (rys. 53 i 60) [53].

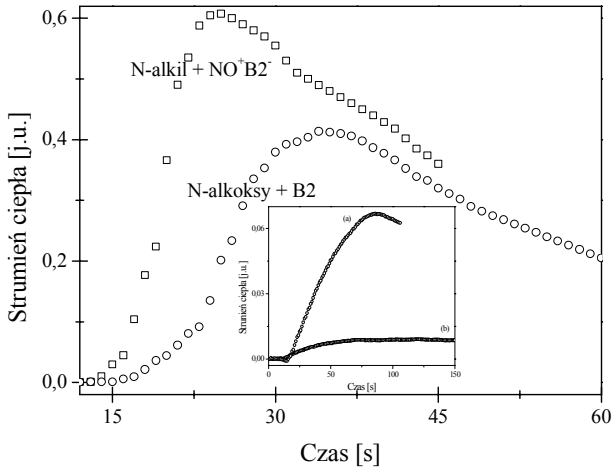


(L)

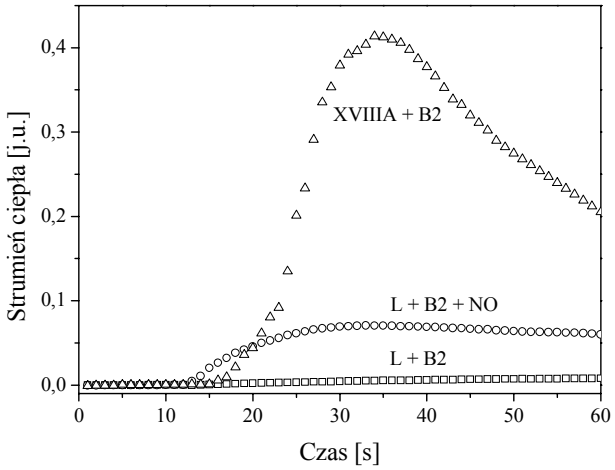
Wynika stąd, że rodzaj sensybilizatora ma wpływ na efektywność inicjowania polimeryzacji.

Można sądzić, że metylosiarczan N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy (**XVIIIA**) w układzie z *n*-butylotrifenyloboranem tetrametyloamoniowym jest bardzo efektywnym inicjatorem, w którym po absorpcji jednego kwantu światła nie obserwuje się tworzenia dwóch rodników. Postulat ten zweryfikowano, porównując efektywności inicjowania przez układy zawierające barwniki: metylosiarczan N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy (**XVIIIA**) oraz jodek N-metylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo) pirydyniowy **(L)** (rys. 60 i 61) [53].

Widać wyraźną różnicę pomiędzy układem fotoinicjującym zawierającym (i) barwnik (**L**) pełniący rolę akceptora elektronu i sól boranową B2 jako donor elektronu, (ii) barwnik (**L**) i dwa koinicjatory B2 (donor elektronu) oraz NO (akceptor elektronu w stanie podstawowym) oraz (iii) barwnik (**XVIIIA**) w obecności B2. Otrzymane wyniki potwierdzają mechanizm przedstawiony na schemacie 27, na którym uwzględniono wpływ dyfuzji składników układu fotoinicjującego na jego szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej.



Rys. 60. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez (**XIVJ**) (1×10^{-3} M) w obecności (1) NO^+B2^- (5×10^{-2} M) oraz (**XVIIIA**) (1×10^{-3} M) w obecności B2 (5×10^{-2} M). Wklejka: krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP inicjowanej odpowiednio przez barwniki: (**XIVJ**) (a) i (**L**) (b) w obecności soli boranowej B2 (5×10^{-2} M) (opracowano na podstawie [53])

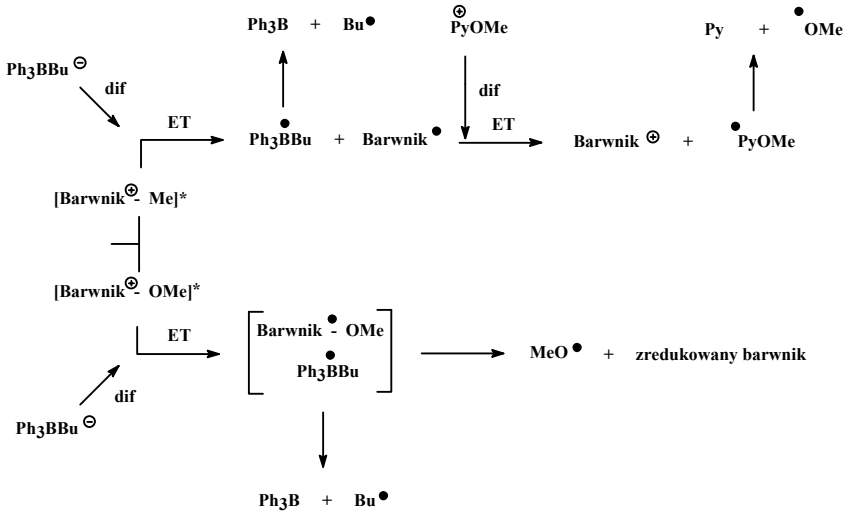


Rys. 61. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez metylosiarczan N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy (**XVIIIA**) oraz jodek N-metylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy (**L**). Skład układu zaznaczono na rysunku (opracowano na podstawie [53])

Efektywność przeniesienia elektronu w układzie zawierającym barwnik (**L**) oraz sole B2 i NO zależy od wzajemnej odległości wszystkich trzech składników. Po przeniesieniu elektronu rodnik barwnika i sól NO muszą zbliżyć się do siebie, aby utworzyć kompleks spotkaniowy. W przypadku jodku N-metylo-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowego (**L**) nie obserwuje się tworzenia produktów przejściowych w skali nanose-

kundowej, dlatego jest oczywiste, że wszystkie procesy zachodzą w warunkach kontrolowanych przez dyfuzję. Wynika stąd, że wyeliminowanie tylko jednego etapu reakcji zależnego od szybkości dyfuzji powinno wyraźnie zwiększyć całkowitą szybkość reakcji. Można to zaobserwować dla układu zawierającego metylosiarczan N-metoksy-2-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy (**XVIIIA**) oraz sól boranową B2, w którym po absorpcji światła barwnik w stanie wzbudzonym i anion soli boranowej tworzą kompleks spotkaniowy (proces kontrolowany przez dyfuzję) w celu zwiększenia efektywności przeniesienia elektronu.

Wzrost szybkości polimeryzacji może być wyjaśniony następująco: otrzymany w wyniku przeniesienia elektronu rodnik boranylowy ulega rozpadowi, dając rodnik *n*-butylowy (pierwszy rodnik inicjujący) i trifenylobor. Drugim produktem przeniesienia elektronu jest nietrwały rodnik zlokalizowany na atomie azotu w grupie pirydyniowej metylosiarczanu N-metoksy-2-(*p*-pirolidyno)styrylowego, którego fragmentacja prowadzi do otrzymania rodnika metoksylowego (drugi rodnik inicjujący) i 1-(*p*-pirolidynofenylo)-2-(2-pirydyno)etenu. Szybkość rozpadu powstałego rodnika nie zależy od szybkości dyfuzji, dlatego zastosowanie układów fotoinicjujących zawierających barwnik z grupą alkoksylową przy czwartorzędowym atomie azotu i anion alkilotrifenyloboranowy pozwala na wyeliminowanie jednego z czynników wpływających na szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej (schemat 28) [53].



Schemat 28. Tworzenie rodników inicjujących polimeryzację w dwu- i trójskładnikowych układach, w których sensybilizatorem jest barwnik z grupą metylową i metoksylową przy czwartorzędowym atomie azotu (opracowano na podstawie [53])

Można zauważyć jeszcze jedną właściwość, która może wyraźnie zwiększać wydajność tworzenia wolnych rodników. Reakcja pomiędzy barwnikiem (**XVIII**) i solą B2 zachodzi w stanie singletowym. W takim przypadku powrotne przeniesienie elektronu może być bardzo efektywne. Najprostszą metodą utraty energii jest znalezienie konkurencyjnych kanałów tworzenia wolnych rodników, np. w wyniku rozerwania wiązań. W przypadku barwnika (**XVIII**) rozerwanie wiązania azot-tlen konkuruje z powrotnym przeniesieniem elektronu [53].

4.2.2. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/ *n*-butylotrifenyloboran/sól N,N'-dialkoksy-2,2'-bipirydylowa

Oprócz soli N-alkoksypirydyniowych jako akceptory elektronu można zastosować inne związki N-alkoksyheterocykliczne, które w wyniku jednoelektronowej redukcji tworzą rodniki alkoksylowe inicjujące polimeryzację wolnorodnikową [205, 212]. Opierając się na pracach Schustera i współpracowników [207] dotyczących przeniesienia elektronu pomiędzy węglowodorem aromatycznym a kationem N,N'-dialkoksy-2,2'-bipirydylowym, interesującym wydawało się zastosowanie soli N,N'-dimetoksy- i N,N'-dietoksy-2,2'-bipirydylowych (**XXXIII**) jako koinicjatorów w procesach polimeryzacji wolnorodnikowej.

Kinetykę polimeryzacji badano dla układów zawierających pięć różnych barwników hemicyjaninowych (6-bromo-3-etylo-2-(*p*-alkiloaminostyrylo)benzotiazolu) (**XVI**) jako soli *n*-butylotrifenyloboranowych oraz drugi koinicjator w postaci soli tetrafluoroboranowej. Naświetlanie światłem widzialnym tego typu układów prowadzi do otrzymania rodników: *n*-butylowego, metoksylowego lub etoksylowego, które mogą inicjować polimeryzację wolnorodnikową trójfunkcyjnego monomeru [136]. W takim przypadku szybkość polimeryzacji zależy od:

- szybkości przeniesienia elektronu,
- szybkości rozerwania wiązań węgiel-bor i azot-tlen,
- reaktywności wolnych rodników,
- struktury sensybilizatora,
- struktury koinicjatora.

Badania kinetyczne wykazały, że rozpad rodnika *n*-butylotrifenyloboranylowego zachodzi z większą szybkością niż dekompozycja rodników N,N'-dietoksy-2,2'-bipirydylowych. Stąd trwałość rodników powstałych w wyniku przeniesienia elektronu zmienia się w kolejności: N,N'-dietoksy-2,2'-bipirydylowy > N-metoksy-4-fenylopirydylowy > *n*-butylotrifenyloboranylowy [136].

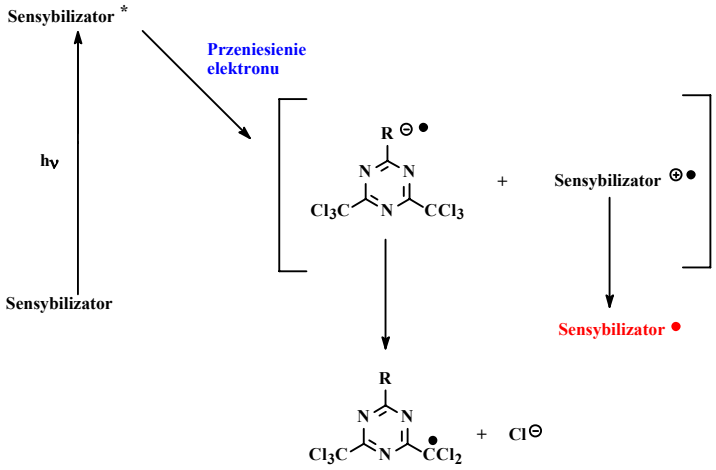
Dwuskładnikowe układy zawierające barwnik hemicyjaninowy i pochodną N,N'-dialkoksybipirydylową nie inicjują polimeryzacji wolnorodnikowej.

4.2.3. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/ *n*-butylotrifenyloboran/pochodna 1,3,5-triazyny

Wśród licznych przykładów fotoinicjatorów z zakresu światła widzialnego można znaleźć pochodną 2,4-bis(trichlorometylo)-1,3,5-triazyny, która jest często wymieniana w literaturze patentowej zarówno jako jednoskładnikowy układ fotoinicjujący, jak i w obecności sensybilizatorów i/lub koinicjatorów, takich jak tytanocen, nadtlenek/amina czy merkaptan [46, 213]. Jednak przeważająca liczba patentów dotyczących pochodnych triazyny jako fotoinicjatorów kontrastuje z bardzo małą liczbą artykułów opisujących właściwości fotochemiczne układów fotoinicjujących zawierających pochodną 1,3,5-triazyny [46, 90, 214, 215].

Zaproponowano kilka mechanizmów inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez tego rodzaju fotoinicjatory [45]. Często w wyniku naświetlania światłem widzialnym układu sensybilizator/1,3,5-triazyna następuje przeniesienie elektronu od sensybilizatora w stanie wzbudzonym do triazyny w stanie podstawowym. Następnie, w wyni-

ku rozerwania wiązania C-Cl, w powstałym anionorodniku triazynylowym powstają rodniki triazynylowe (inicjujące polimeryzację) i anion chlorkowy (schemat 29) [90].



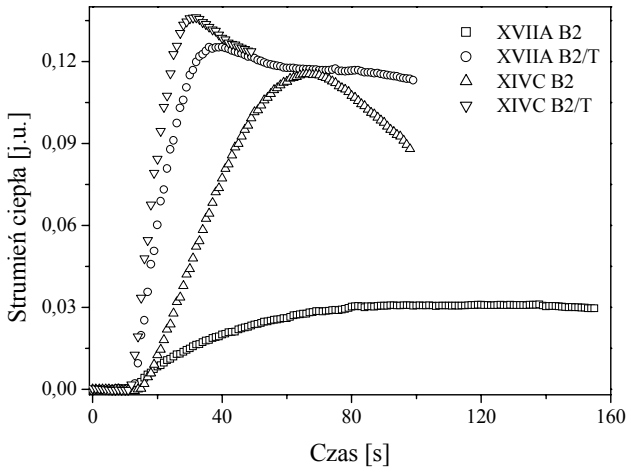
Schemat 29. Reakcje pierwotna i wtórne zachodzące w układzie: barwnik/pochodna 1,3,5-triazyny

Po przeniesieniu elektronu otrzymuje się dwa rodniki: triazyny i barwnika. Pierwszy wykorzystywany jest do inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej, zaś rodnik barwnika bierze udział w zakończaniu rosnącego łańcucha polimerowego, co wpływa na zmniejszenie szybkości polimeryzacji. Dlatego często do takiego bimolekularnego układu dodaje się trzeci składnik, zdolny do utlenienia rodnika barwnika. W rezultacie otrzymuje się barwnik w stanie podstawowym i drugi rodnik mogący inicjować polimeryzację.

Trójskładnikowymi układami fotoinicjującymi są badane przez Grotzinger i współpracowników [46] i opisane w podrozdziale 1.2 układy: róż bengalski/aminy trzeciorzędowe/pochodne 1,3,5-triazyny oraz eozyna/aminy trzeciorzędowe/pochodne 1,3,5-triazyny.

Określono efektywność inicjowania polimeryzacji przez trójskładnikowe układy: barwnik polimetinowy/*n*-butylotrifenyloboran/2,4,6-tris(chlorodifluorometylo)-1,3,5--triazyna (T1). Jako sensybilizatory stosowano jodki: N,N'-dietylooksokarbocyjaniny (**XXIVB**), N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**), 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC**) oraz 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)chinoliny (**XVIIA**).

Przykładowe wartości parametrów kinetycznych opisujących polimeryzację inicjowaną przez wybrane trójskładnikowe układy przedstawiają rysunek 62 i tabela 4.



Rys. 62. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez barwniki hemicyjaninowe w obecności różnych koinicjatorów zaznaczonych na rysunku. Stężenia barwników i koinicjatorów wynosiły odpowiednio 1×10^{-3} M oraz $4{,}5\times10^{-2}$ M dla pochodnej 1,3,5-triazyny (opracowano na podstawie [137])

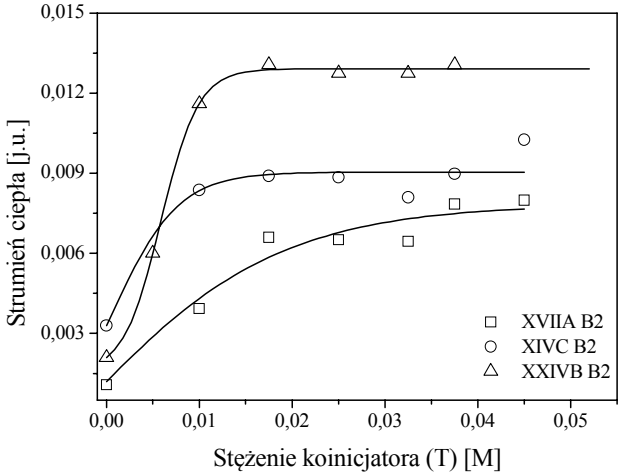
Tabela 4. Wyniki opisujące proces polimeryzacji wolnorodnikowej

Układ fotoinicjujący	**Szybkość polimeryzacji [μmol·s^{-1}]**	**Względna szybkość polimeryzacji***
XXIVA B2	5,66	1
XXIV/NO	2,60	0,40
XXIVA/Bp	2,29	0,40
XXIVA/T1	0,94	0,16
XXIVA B2/NO	9,44	1,67
XXIVA B2/Bp	8,03	1,42
XXIVA B2/T1	37,78	6,67
XXIVA/B2/NO	42,50	7,51
XXIVA/B2/Bp	113,33	20,02
XXIVA/B2/T1	23,6	4,20

* w stosunku do szybkości polimeryzacji inicjowanej przez układ **XXIVA B2**, stężenie koinicjatora 3×10^{-3} M

Układy dwuskładnikowe, zawierające barwnik polimetinowy i pochodną 1,3,5--triazyny nie inicjują polimeryzacji wolnorodnikowej lub inicjują ją z bardzo małą szybkością.

Dodatek 1,3,5-triazyny jako drugiego koinicjatora do układu fotoinicjującego zawierającego barwnik cyjaninowy i sól boranową ma synergiczny wpływ na szybkość polimeryzacji (rys. 62 i 63), która jest około 4÷6-krotnie większa w porównaniu z układami dwuskładnikowymi i zależy od stężenia drugiego koinicjatora (rys. 63) [137].



Rys. 63. Wpływ stężenia 2,4,6-tris(chlorodifluorometylo)-1,3,5-triazyny (T1) na szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez trójskładnikowy układ. Stężenie barwnika 1×10^{-3} M. Intensywność światła I_a = 64 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [137])

Stężenie pochodnej 1,3,5-triazyny wpływa na szybkość polimeryzacji tylko do wartości około 1×10^{-2} M. Dalsze jego zwiększanie nie zmienia już szybkości procesu.

Szybkość inicjowania polimeryzacji przez trójskładnikowy układ: barwnik polimetinowy/sól boranowa/pochodna 1,3,5-triazyny nie jest wielkością addytywną szybkości inicjowania polimeryzacji przez działające oddzielnie układy dwuskładnikowe: barwnik/sól boranowa lub barwnik/1,3,5-triazyna. Stąd obserwowany wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji przez trójskładnikowy układ: barwnik/boran/triazyna w porównaniu z dwuskładnikowym układem: barwnik cyjaninowy/sól boranowa jest wynikiem reakcji następczych pomiędzy pochodną 1,3,5-triazyny i produktami otrzymanymi w procesie pierwotnym, na przykład w reakcji pomiędzy barwnikiem w stanie wzbudzonym a solą boranową.

Dla badanych układów możliwe są następujące procesy pierwotne (równania (26)÷(28)):

$$\text{Barwnik}^{*} + \text{B2} \longrightarrow \text{Barwnik}^{\bullet} + \text{B2}^{\bullet} \tag{26}$$

$$\text{Barwnik}^{*} + \text{T} \longrightarrow \text{Barwnik}^{\oplus\bullet} + \text{T}^{\ominus\bullet} \tag{27}$$

$$\text{Barwnik}^{*} + \text{T} \longrightarrow \text{Barwnik}^{\bullet} + \text{T}^{\oplus\bullet} \tag{28}$$

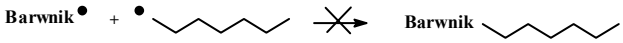
W równaniach tych Barwnik* jest stanem wzbudzonym sensybilizatora, B2 jest solą *n*-butylotrifenyloboranową, a T – pochodną 1,3,5-triazyny.

Wyznaczone wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesów przeniesienia elektronu (równania (26)-(28)) mieszczą się w zakresie od -0,592 do 0,33 eV (od -57,12 do 31,84 kJ·mol^{-1}) [137]. Wyniki te wskazują, że przeniesienie elektronu pomiędzy barwnikiem w stanie wzbudzonym a 1,3,5-triazyną jest dozwolone i prowadzi do utlenienia barwnika i redukcji pochodnej 1,3,5-triazyny. Procesem następczym jest rozerwanie wiązania C-Cl i utworzenie wolnych rodników oraz anionu chlorkowego [46].

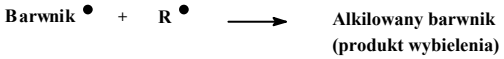
Dwuskładnikowe układy barwnik cyjaninowy/pochodna 1,3,5-triazyny nie inicjują polimeryzacji wolnorodnikowej lub inicjują ją z bardzo małą szybkością, dlatego reakcja (27) nie ma znaczącego wpływu na inicjowanie procesu polimeryzacji.

Istnieją co najmniej dwa wyjaśnienia obserwowanego zjawiska.

Liniowa zależność pomiędzy szybkością polimeryzacji a pierwiastkiem kwadratowym z natężenia światła wskazuje, że fotoinicjowana polimeryzacja zachodzi w wyniku tradycyjnego mechanizmu, w którym w procesie terminacji biorą udział dwa makrorodniki. Rodniki cyjaninowe nie biorą więc udziału w terminacji rosnącego łańcucha polimerowego, natomiast reagują one z rodnikami alkilowymi, co zmniejsza stężenie rodników inicjujących polimeryzację (równania (29) i (30)) [50, 51, 55].



(29)

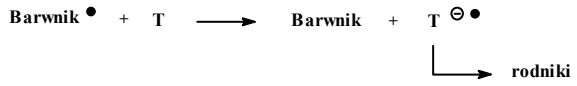


(30)

Gdyby reakcja opisana równaniem (29) miała miejsce, mogłaby ona zmniejszać obserwowaną szybkość polimeryzacji. Przyczyną obserwowanego synergicznego wpływu trójskładnikowego układu jest oddziaływanie rodników barwnika z pochodną 1,3,5-triazyny. Podobne reakcje były wcześniej opisane dla rodnika barwnika i kationu N-metoksypirydyniowego [53].

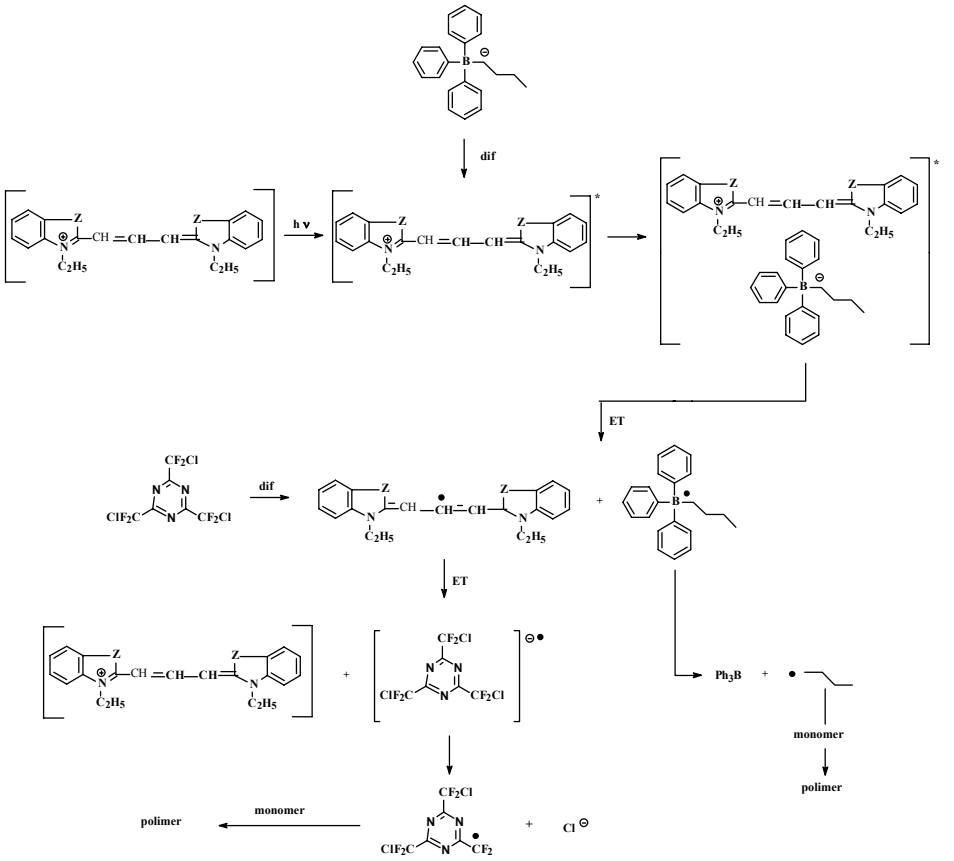
Drugie wyjaśnienie uwzględnia powrotne przeniesienie elektronu pomiędzy rodnikiem barwnika a anionorodnikiem 1,3,5-triazynylowym. Reakcja ta utrudnia tworzenie rodników w wyniku dekompozycji anionorodnika 1,3,5-triazynylowego. Powrotne przeniesienie elektronu było obserwowane dla niektórych par jonowych zawierających barwnik cyjaninowy i sól boranową [9, 10].

Wzajemne oddziaływanie pomiędzy rodnikiem barwnika a pochodną 1,3,5--triazyny prowadzi do powstania nowych rodników inicjujących polimeryzację (równanie (31)) [46, 53].



(31)

Proces tworzenia wolnych rodników przedstawiono na schemacie 30.



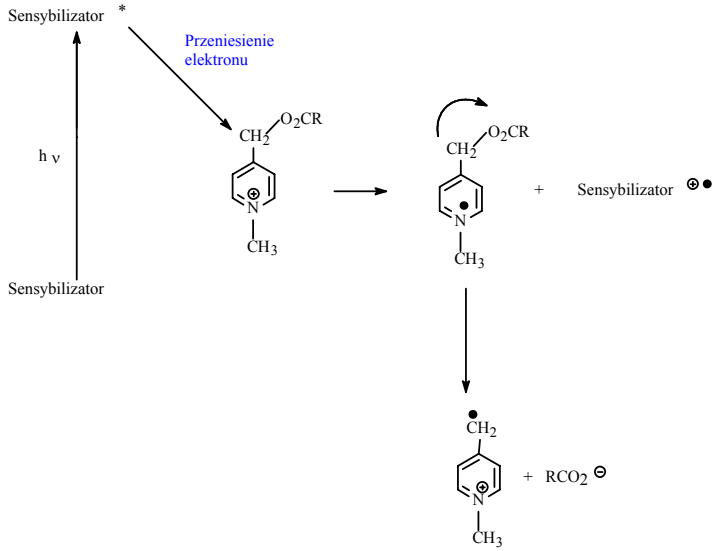
Schemat 30. Reakcje pierwotna i wtórne zachodzące pomiędzy barwnikiem cyjaninowym w stanie elektronowo wzbudzonym, solą *n*-butylotrifenyloboranową i pochodną 1,3,5--triazyny (opracowano na podstawie [137])

Wzbudzona elektronowo cząsteczka barwnika tworzy kompleks spotkaniowy z anionem *n*-butylotrifenyloboranowym. Następnie jeden elektron od anionu boranowego przenoszony jest do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym, tworząc rodnik boranylowy i rodnik cyjaninowy. W kolejnym etapie zachodzi przeniesienie elektronu od rodnika cyjaninowego do pochodnej 1,3,5-triazyny. Reakcja ta prowadzi do regeneracji barwnika i utworzenia anionorodnika 1,3,5-triazynylowego, który ulega szybkiemu rozkładowi dając anion halogenkowy i rodnik triazynylowy. Obok rodników butylowych również rodniki triazynylowe inicjują proces polimeryzacji [137].

4.2.4. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/ *n*-butylotrifenyloboran/ester N-alkilopikoliny

N-Metylowe pochodne estrów pikoliny jako akceptory elektronu w obecności takich fotosensybilizatorów jak: N,N,N',N'-tetrametylobenzydyna, 9-metylokarbazol, piren i trifenyloamina były opisane przez Sundararajana i Falveya [216-218]. Badania za pomocą laserowej fotolizy błyskowej potwierdziły tworzenie nietrwałego rodnika

pikolinowego, który ulega rozkładowi na kwas karboksylowy i rodnik N-metylo-4--pirydynometylowy [216-218]. Obserwowane duże wydajności kwantowe tworzenia wolnych rodników, zależne od rodzaju sensybilizatora, dały możliwość zastosowania estrów N-metylopikoliny jako koinicjatorów w układach fotoinicjujących. Są one przykładem fotoinicjatorów, w których fragmentacji ulega wiązanie C-O [216-218]. Mechanizm reakcji zachodzących w tych układach przedstawiono na schemacie 31.

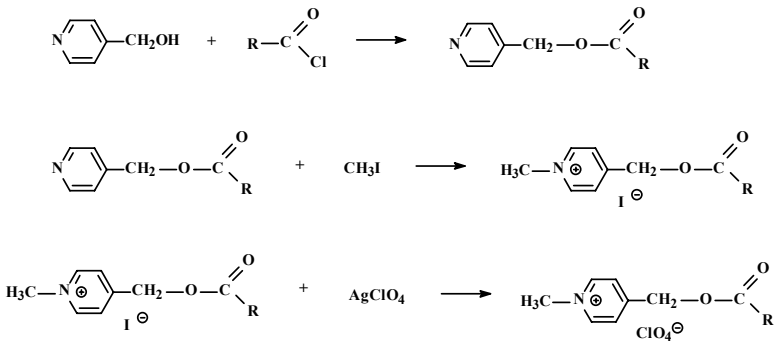


Schemat 31. Sensybilizowana fotoredukcja estru N-metylopikoliny (opracowano na podstawie [31])

W procesie inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej zastosowano pięć pochodnych N-metylopikoliny (**XXXVI-XL**) jako koinicjatory [219]. Związki te zsyntezowano według metody opisanej przez Sundararajana i Falveya [216-218], polegającej na reakcji 4-pirydynokarbinolu z chlorkami kwasów karboksylowych w roztworze benzenu w obecności trietyloaminy lub 4-pirydynokarbinolu z odpowiednim kwasem karboksylowym w roztworze dichlorometanu w obecności dicykloheksylokarbodiimidu (schemat 32) [219].

Synteza pochodnych N-metylopikoliny obejmowała trzy etapy:

- reakcję 4-pirydynokarbinolu z kwasem karboksylowym lub jego pochodną, prowadzącą do otrzymania odpowiedniej pochodnej pikoliny,
- reakcję alkilowania pochodnej pikoliny za pomocą jodku metylu, prowadzącą do otrzymania odpowiedniego jodku N-metylopikoliny,
- reakcję jodku N-metylopikoliny z nadchloranem srebra(I), w której następowała wymiana jonu jodkowego na nadchloranowy [219].



Schemat 32. Synteza pochodnych N-metylopikoliny (opracowano na podstawie [219])

Pochodne pikoliny otrzymane w pierwszym etapie poddano alkilowaniu za pomocą jodku metylu. Sole N-metylopikoliny charakteryzują się występowaniem pasma *CT* w obszarze około 350-400 nm, które jest wynikiem tworzenia pary jonowej pikolina/jodek. Z powodu występowania pasma *CT* w obszarze absorpcji sensybilizatora konieczna była wymiana jonu jodkowego na nadchloranowy. Maksimum absorpcji soli nadchloranowych występuje poniżej 320 nm [219].

Analizując trójskładnikowe układy barwnik polimetinowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/pochodna N-metylopikoliny należy rozpatrzyć wszystkie możliwe procesy utleniania i redukcji jakim mogą ulegać składniki układu. Pod uwagę należy wziąć reakcje zachodzące między wszystkimi reagentami, a także wszystkie możliwe reakcje pomiędzy składnikami układu w stanie podstawowym z krótko żyjącymi produktami przejściowymi otrzymanymi w procesie przeniesienia elektronu.

Badania stosowanego sensybilizatora (jodek N-etylooksokarbocyjaninowy (**XXIVB**)) przeprowadzone za pomocą cyklowoltamperometrii inwersyjnej ukazały, że nie ulega on procesowi utleniania, tylko redukcji. Dlatego nie będzie on pełnił roli donora elektronu w dwuskładnikowym układzie barwnik polimetinowy/pochodna N-metylopikoliny. Wynika stąd, że taki układ nie będzie inicjować polimeryzacji [219].

Kolejną możliwą reakcją jest proces zachodzący pomiędzy pochodną N-metylopikoliny a anionem boranowym. Znając potencjały utleniania boranu (1,16 V) i redukcji pochodnych N-metylopikoliny (w zakresie od -0,94 do -0,60 V), wyznaczono wartości zmiany energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu pomiędzy anionem boranowym a pochodną N-metylopikoliny. Dla stosowanych par fotoredoks wartości te mieszczą się w zakresie od 1,760 do 2,10 eV (tj. od 169,81 do 202,62 kJ·mol^{-1}). Patrząc z perspektywy termodynamiki, taka reakcja nie może zachodzić.

Trzecią możliwością jest reakcja pomiędzy rodnikiem barwnika ($E_{ox}^{\bullet}$) a pochodną N-metylopikoliny znajdującą się w stanie podstawowym. Wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu zależą od struktury pochodnej N-metylopikoliny i zmieniają się w zakresie od -42,45 do -9,65 kJ·mol^{-1}. Ujemne wartości ΔG_{el} dla tego procesu wskazują, że procesem następczym będzie reakcja pomiędzy rodnikiem barwnika cyjaninowego a pochodną N-metylopikoliny w stanie podstawowym.

Z badań cyklowoltamperometrycznych wiadomo, że proces elektrochemicznej redukcji sensybilizatora jest w pełni odwracalny, natomiast redukcja pochodnych N-metylopikoliny nie jest odwracalna [219]. W wyniku redukcji kationu barwnika powstaje rodnik, który może łatwo ulegać powrotnemu przeniesieniu elektronu (utlenie-

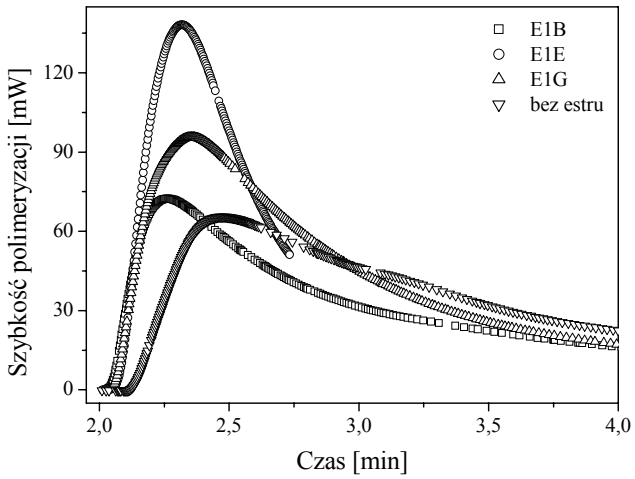
niu, może być efektywnym reduktorem). Z drugiej strony, powstały rodnik N-metylopikolinowy nie ulega powrotnemu przeniesieniu elektronu, z powodu szybkiego i nieodwracalnego rozpadu w wyniku którego powstają rodnik pirydynometylowy i anion kwasu karboksylowego [216, 217].

W badaniach kinetycznych zastosowano trójskładnikowe układy zawierające barwniki: N,N'-dietylotiokarbocyjaninowy (**XXIVA**), N,N'-dietylooksokarbocyjaninowy (**XXIVB**) oraz 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolowy **(XIVC**) jako sensybilizator z różnymi koinicjatorami (sól *n*-butylotrifenyloboranowa i pochodne N-metylopikoliny).

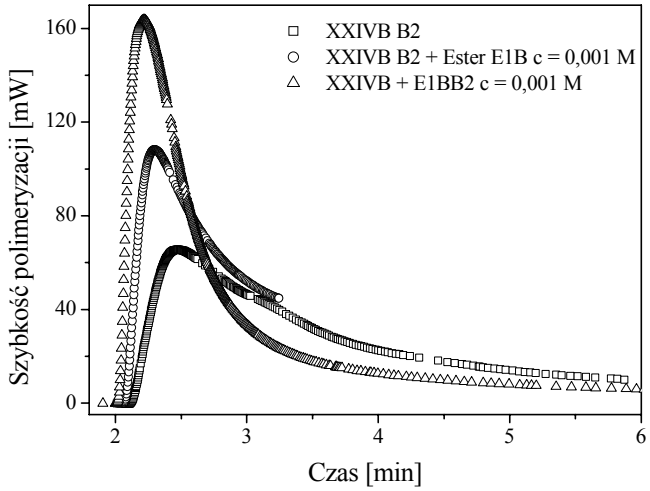
Oba koinicjatory były stosowane odpowiednio jako sole: tetrametyloamoniowa i nadchloranowa oraz w postaci pary jonowej zawierającej kation estru N-(metylopirydyno) metylowego kwasu difenylooctowego i anion *n*-butylotrifenyloboranowy (**E1BB2**) (**XLI**). Para jonowa boran/ester została zsyntezowana według opisanej przez Schustera i współpracowników [9, 10] metody otrzymywania soli boranowych barwników cyjaninowych.

Rysunki 64 i 65 przedstawiają wpływ drugiego koinicjatora na szybkość polimeryzacji inicjowanej przez trójskładnikowy układ fotoinicjujący [219]. Na rysunku 65 dodatkowo przedstawiono krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez:

- sól *n*-butylotrifenyloboranową barwnika N,N'-dietylooksokarbocyjaninowego (**XXIVB B2**),
- sól *n*-butylotrifenyloboranową barwnika N,N'-dietylooksokarbocyjaninowego (**XXIVB B2**) w obecności równomolowych ilości *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego i nadchloranu estru N-(metylopirydyno) metylowego kwasu difenylooctowego,
- barwnik N,N'-dietylooksokarbocyjaninowy (**XXIVB**) w obecności pary jonowej *n*-butylotrifenyloboran estru N-(metylopirydyno) metylowego kwasu difenylooctowego.



Rys. 64. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez *n*-butylotrifenyloboran N,N'-dietylooksokarbocyjaniny (**XXIVB B2**) (5×10^{-3} M) w obecności nadchloranów estrów N-metylopikoliny, I_a = 102 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [219])



Rys. 65. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez (**XXIVB B2**) (5×10^{-3} M) w obecności estru N-metylopikoliny, I_a = 102 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [219])

Sól boranowa barwnika cyjaninowego inicjuje polimeryzację wolnorodnikową z szybkością mniejszą niż układ trójskładnikowy boran barwnika cyjaninowego/pochodna N-metylopikoliny. Efektywność inicjowania zależy od struktury pochodnej N-metylopikoliny i zmienia się w kolejności pochodnych:

alkilowa > fosforanowa > L-seryny

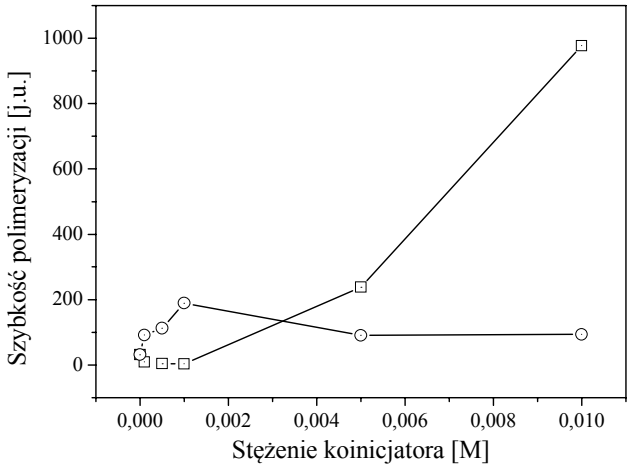
Obserwowany wzrost szybkości polimeryzacji (około 3÷4-krotnie) dla układów trójskładnikowych nie jest jednak tak wyraźny, jak w przypadku układów trójskładnikowych zawierających sól N-alkoksypirydyniową, czy pochodną 1,3,5-triazyny [219]. Wynika to prawdopodobnie z dużo większych stałych szybkości addycji rodników alkilowych i metoksylowych do wiązań podwójnych w metakrylanie w porównaniu z podobną reakcją dla rodników benzylowych lub metylopikolinowych. Fischer i Radom [220] podali, że stała szybkości addycji rodnika alkilowego (rodnika metylowego) do wiązania podwójnego w akrylanie ($3{,}4\times10^5$ M^{-1}·s^{-1}) jest o około trzy rzędy wielkości większa w porównaniu ze stałą szybkości addycji rodnika benzylowego do wiązania podwójnego monomeru (430 M^{-1}·s^{-1}). Powodem tej różnicy jest stabilizujący wpływu pierścienia fenylowego. Ponadto największą szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej obserwuje się, gdy oba koinicjatory (boran i ester) występują w postaci pary jonowej.

Na szybkość inicjowania polimeryzacji przez trójskładnikowe układy zawierające oba koinicjatory w postaci odrębnych soli lub pary jonowej wpływa ich stężenie (rys. 66).

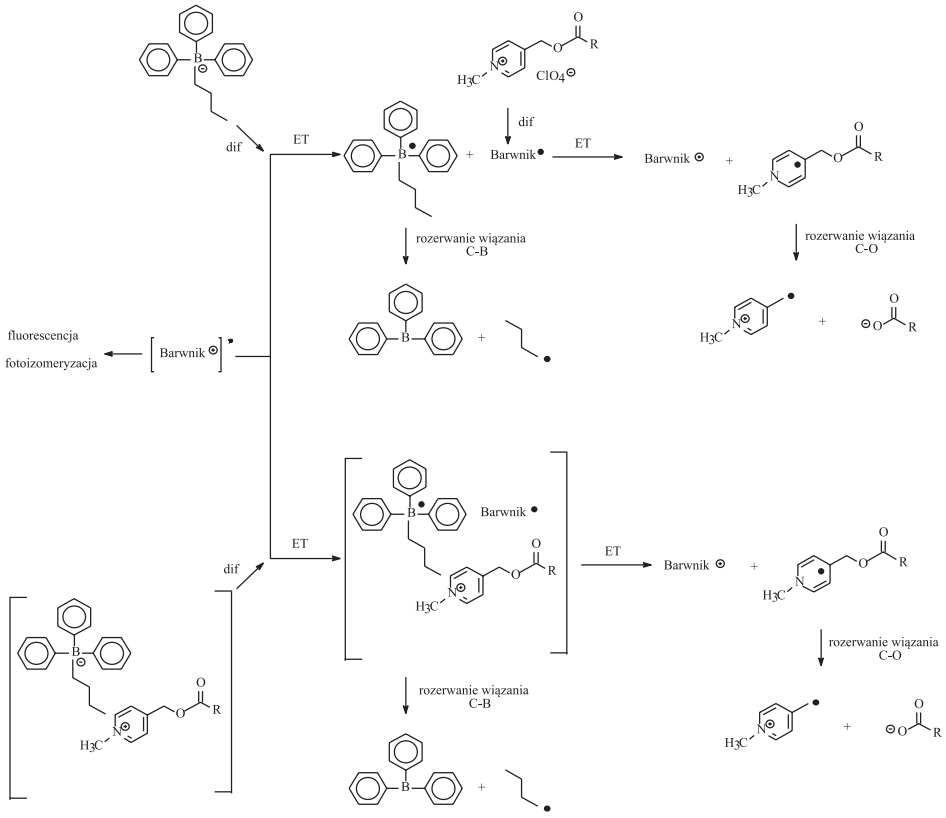
Wzrost stężenia pary jonowej, utworzonej z obu koinicjatorów, powoduje wzrost stężenia soli w postaci niezdysocjowanej, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu szybkości inicjowania polimeryzacji (schemat 33, dolna ścieżka).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- dwuskładnikowe układy barwnik polimetinowy/pochodna N-metylopikoliny nie inicjują polimeryzacji wolnorodnikowej,
- układy zawierające parę jonową złożoną z obu koinicjatorów inicjują polimeryzację z większą szybkością niż układy dwuskładnikowe zawierające parę jonową soli boranowej barwnika cyjaninowego.



Rys. 66. Zależność szybkości polimeryzacji od stężenia koinicjatora. Barwnik hemicyjaninowy w obecności: mieszaniny soli obu koinicjatorów (B2 i E1B) (kółka) oraz pary jonowej (E1BB2) (kwadraty) (opracowano na podstawie [219])



Schemat 33. Procesy pierwotne i wtórne zachodzące po absorpcji kwantu światła przez trójskładnikowy układ fotoinicjujący zawierający barwnik polimetinowy, sól boranową i pochodną N-metylopikoliny (opracowano na podstawie [219])

Takie zachowanie trójskładnikowego układu, podobnie jak układów zawierających sól N-alkoksypirydyniową wynika ze wzajemnej przestrzennej orientacji wszystkich komponentów układu.

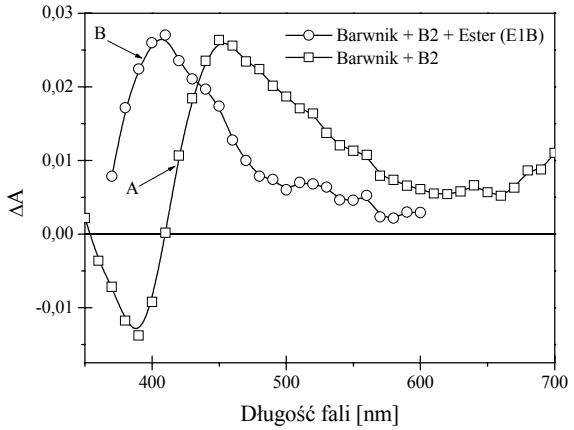
Na podstawie właściwości fotochemicznych i fotofizycznych soli alkilotrifenyloboranowych, estrów N-alkilopikoliny i wynikach nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej zaproponowano mechanizm reakcji zachodzących w trójskładnikowych układach barwnik polimetinowy/sól boranowa/ester N-metylopikoliny (schemat 33).

Możliwe są dwa mechanizmy tworzenia wolnych rodników. Powyżej przedstawiono procesy zachodzące w układzie trójskładnikowym, w którym wszystkie składniki obecne są w postaci obojętnych fotochemicznie soli. Po to, aby przeniesienie elektronu było możliwe, wszystkie trzy komponenty muszą zbliżyć się do siebie w celu utworzenia kompleksu spotkaniowego. W wyniku naświetlania światłem widzialnym trójskładnikowego układu powstaje wzbudzony stan singletowy chromoforu. Dezaktywacja stanu wzbudzonego barwnika zachodzi w wyniku fluorescencji, fotoizomeryzacji lub przeniesienia elektronu. Podobnie jak w poprzednio opisanych układach barwnik cyjaninowy w obecności soli boranowej ulega jednoelektronowej redukcji. W procesie tym powstają: rodnik barwnika i rodnik boranylowy, który w wyniku rozerwania wiązania C-B daje rodnik alkilowy inicjujący polimeryzację wolnorodnikową. Rodnik barwnika w obecności estru N-alkilopikoliny bierze udział w kolejnym procesie przeniesienia elektronu. Produktami tej reakcji są kation barwnika i rodnik N-alkilopikolinowy, który następnie ulega fragmentacji, dając rodnik pirydynometylenowy mogący zainicjować polimeryzację.

Mechanizm reakcji ustalono za pomocą nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej. Badania prowadzono dla barwnika karbocyjaninowego w obecności:

- *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego,
- nadchloranu estru N-metylopikolinowego,
- *n*-butylotrifenyloboranu barwnika cyjaninowego i nadchloranu estru N-metylopikolinowego.

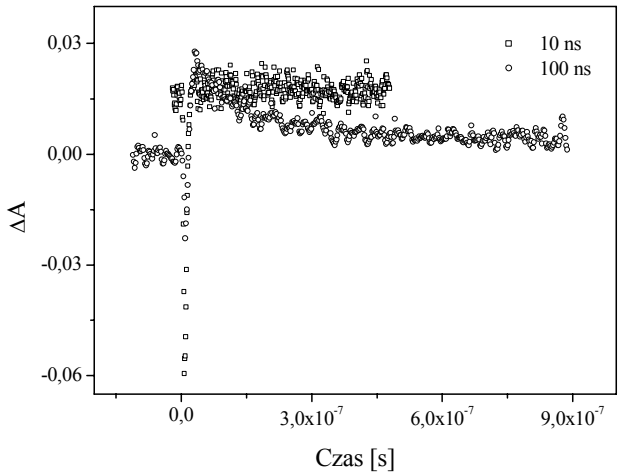
Przykładowe widma absorpcji przejściowej barwnika cyjaninowego w obecności wymienionych koinicjatorów przedstawia rysunek 67 [219].



Rys. 67. Widma absorpcji przejściowej (A) barwnika cyjaninowego w obecności soli boranowej (B2) zarejestrowane 50 ns po impulsie lasera (kwadraty) oraz (B) barwnika cyjaninowego w obecności równomolowych ilości *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego i nadchloranu estru N-metylopikoliny (E1B) zarejestrowane 100 ns po impulsie lasera (kółka) (stężenia koinicjatorów 2×10^{-3} M) w roztworze acetonitrylu. Stężenie barwnika 2×10^{-5} M (opracowano na podstawie [219])

Pasmo absorpcji przy długości fali 430 nm przypisane jest rodnikowi barwnika powstałemu w procesie przeniesienia elektronu z anionu boranowego [9, 10, 54]. Pasma tego nie obserwuje się w przypadku układu dwuskładnikowego barwnik/ester. Laserowa fotoliza błyskowa dla układu trójskładnikowego barwnik cyjaninowy/sól boranowa/ester N-metylopikoliny w roztworze acetonitrylu (stężenie 2×10^{-3} M) daje nowe pasmo absorpcyjne z maksimum przy 410 nm przy jednoczesnym zaniku pasma przy 430 nm. Obserwacje te są zgodne z opisanymi przez Sundararajana i Falveya [216-218] dla układów zawierających barwnik i ester N-alkilopikoliny. Pasmo absorpcji przy 410 nm odpowiada produktowi redukcji estru N-metylopikoliny.

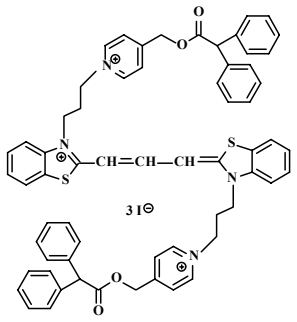
Opierając się na wynikach badań dla układów barwnik/ester opisanych przez Sundararajana i Falveya można wnioskować, że dodatek estru N-metylopikoliny do układu barwnik cyjaninowy/sól boranowa powoduje wygaszanie utworzonego w procesie pierwotnym rodnika cyjaninowego. Tworzenie rodnika estru jako produktu przeniesienia elektronu od rodnika cyjaninowego zachodzi w czasie około 15 ns, podczas gdy jego zanikanie trwa około 170 ns (rys. 68) [219].



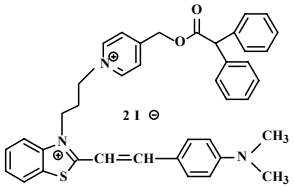
Rys. 68. Krzywe tworzenia (10 ns) i zaniku (100 ns) zarejestrowane przy długości fali 410 nm dla układu trójskładnikowego barwnik cyjaninowy/sól boranowa/ester N-metylopikoliny. Stężenia: barwnika 2×10^{-5} M, soli boranowej i estru 2×10^{-3} M (opracowano na podstawie [219])

Na podstawie otrzymanych wyników wiadomo, że ester N-metylopikolinowy ulega redukcji w obecności rodnika barwnika cyjaninowego. Proces ten prowadzi do powstania kationu barwnika i rodnika estru N-metylopikolinowego, w którym zachodzi fragmentacja wiązania C-O, dając kwas karboksylowy i rodnik (N-metylopirydyno) metylenowy.

Podobnie jak w podrozdziale 4.2.1 w celu wyeliminowania wpływu dyfuzji na szybkość polimeryzacji zsyntezowano barwniki o zmodyfikowanej strukturze zawierające kowalencyjnie przyłączoną grupę estru N-(pirydyno) metylowego kwasu difenylooctowego pełniącą rolę akceptora elektronu (**LI**) i (**LII**) [221].

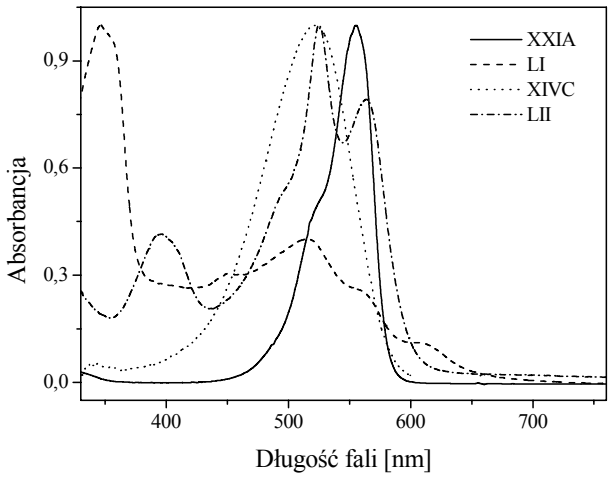


(LI)



(LII)

Wprowadzenie grupy pirydyniowej do cząsteczki barwnika polimetinowego powoduje wyraźne zmiany w jego widmie absorpcji (rys. 69).



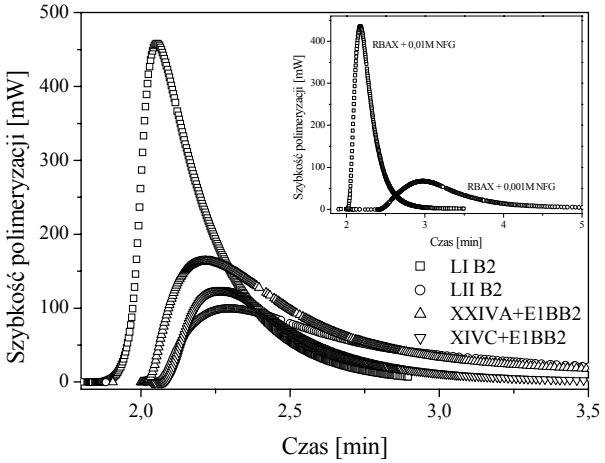
Rys. 69. Elektronowe widma absorpcji stosowanych sensybilizatorów w acetonitrylu (opracowano na podstawie [221])

Obserwuje się pojawienie nowego pasma absorpcji *CT* przy długości fali 350 nm i około 400 nm odpowiednio dla symetrycznego i niesymetrycznego barwnika. Jest ono wynikiem tworzenia się pary jonowej pikolina/jon jodkowy. Pozycja pasma *CT* zależy od polarności rozpuszczalnika [216, 217, 221].

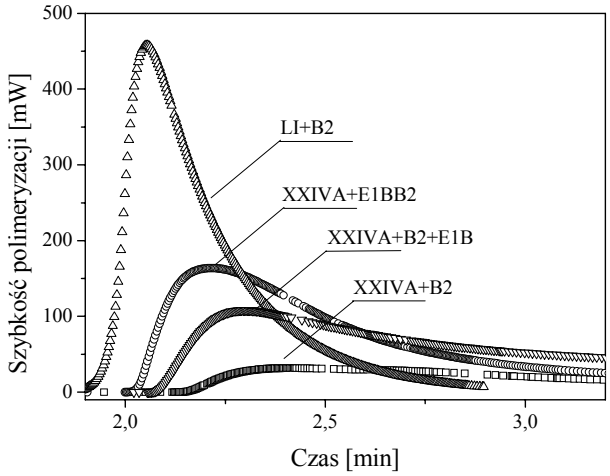
Barwniki o zmodyfikowanej strukturze w parze jonowej z solą *n*-butylotrifenyloboranową są bardzo dobrymi singletowymi inicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej. Ich zdolności fotoinicjujące są podobne do układów zawierających barwniki ksantenowe tworzące wzbudzony stan trypletowy (rys. 70) [221].

Chociaż para jonowa składająca się z barwnika o zmodyfikowanej strukturze (**LII**) i soli *n*-butylotrifenyloboranowej wolniej inicjuje polimeryzację, w porównaniu z układem barwnik hemicyjaninowy/para jonowa E1BB2, jest ona nadal bardzo dobrym inicjatorem polimeryzacji. Obserwowane różnice w szybkościach polimeryzacji inicjowanej przez powyższe układy wynikają z różnej zdolności inicjowania przez stosowane sensybilizatory. Sól *n*-butylotrifenyloboranowa barwnika cyjaninowego inicjuje polime-

ryzację z szybkością 5-krotnie większą niż ta sama sól barwnika hemicyjaninowego. Stąd rodzaj chromoforu jest przyczyną zmniejszenia szybkości inicjowania pary fotoredoks (**LII B2**) w porównaniu z układem (**LI B2**). Wpływ składu układu fotoinicjującego na szybkość polimeryzacji przedstawia rysunek 71.

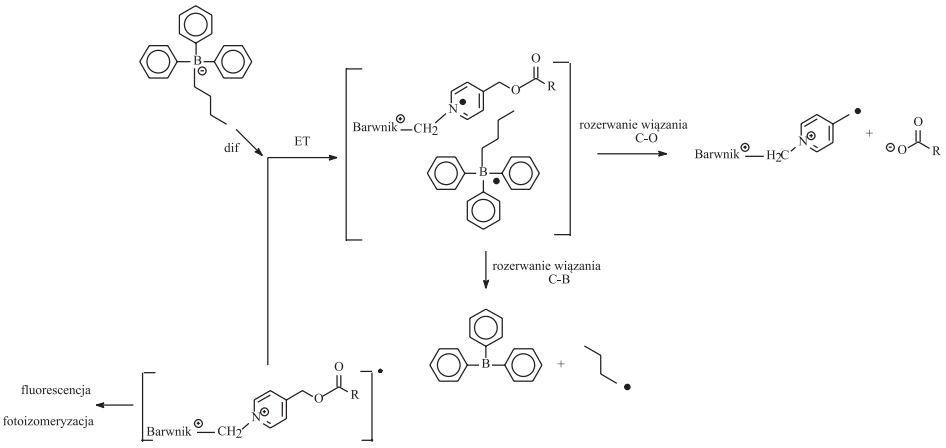


Rys. 70. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez barwniki: jodek N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**) i jodek 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC**) (1×10^{-3} M) w obecności pary jonowej E1BB2 (1×10^{-2} M) i soli *n*-butylotrifenyloboranowych barwników o zmodyfikowanej strukturze (**LI B2**) i (**LII B2**) (5×10^{-3} M). Wklejka: szybkość inicjowania polimeryzacji przez dwuskładnikowy układ fotoinicjujący **RBAX**/**NFG** (1×10^{-2} M/1×10^{-3} M), **RBAX** (fotoinicjator trypletowy) (opracowano na podstawie [221])



Rys. 71. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji inicjowanej przez układ zawierający barwnik (**XXIVA**) i barwnik (**LI**) o zmodyfikowanej strukturze. Układ fotoinicjujący zaznaczono na rysunku (opracowano na podstawie [221])

Dla barwników o zmodyfikowanej strukturze zaproponowano następujący schemat procesów zachodzących w badanym układzie fotoinicjującym po absorpcji światła (schemat 34) [221].



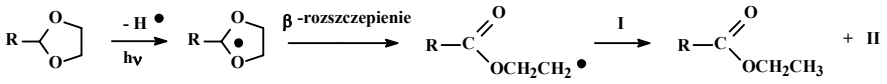
Schemat 34. Procesy pierwotne i wtórne zachodzące w dwuskładnikowym układzie fotoinicjującym, zawierającym jako sensybilizator barwnik z przyłączoną grupą estru N-metylopikoliny (opracowano na podstawie [221])

Jak pokazano powyżej, wyeliminowanie jednego z etapów zależnych od dyfuzji powoduje wzrost ogólnej szybkości reakcji. Jest to możliwe przez zastosowanie soli *n*-butylotrifenyloboranowych barwników z kowalencyjnie przyłączoną grupą estru N-(pirydyno) metylowego kwasu difenylooctowego, który po absorpcji kwantu światła tworzy kompleks spotkaniowy (proces kontrolowany przez dyfuzję) w celu efektywnego przeniesienia elektronu. Produktem tej reakcji jest rodnik *n*-butylotrifenyloboranylowy, który ulega rozpadowi na rodnik butylowy (pierwszy rodnik) i trifenylobor. Drugi produkt przeniesienia elektronu – nietrwały rodnik barwnika karbocyjaninowego z przyłączoną grupą estrową – ulega szybkiemu rozpadowi, dając rodnik N-[3-(4--pirydynometylo)propylo]okarbocyjaniny (drugi rodnik) i anion kwasu difenylooctowego. Rozerwanie wiązań w powstałym rodniku nie zależy od szybkości dyfuzji. Wynika stąd, że stosując barwniki z kowalencyjnie przyłączoną grupą estru N-(pirydyno) metylowego kwasu difenylooctowego w parze jonowej z anionem *n*-butylotrifenyloboranowym eliminuje się jeden z etapów wpływających na szybkość polimeryzacji. Wpływa to na zwiększenie szybkości inicjowania polimeryzacji o jeden rząd wielkości, w porównaniu z układem zawierającym oba koinicjatory w postaci obojętnych soli [221].

4.2.5. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/*n*-butylotrifenyloboran/cykliczny acetal

Cykliczne acetale są przykładem inicjatorów, w których zachodzi proces przeniesienia atomu wodoru [222, 223]. Rodnik monoestru utworzony po absorpcji światła przez cykliczny acetal wykorzystuje się do inicjowania polimeryzacji monomerów winylowych i metakrylanu metylu [222, 224]. Opisana przez Mosca i współpracowników [225] reakcja przeniesienia atomu wodoru od 2-alkilo-1,3-dioksolanu do benzofenonu we wzbudzonym

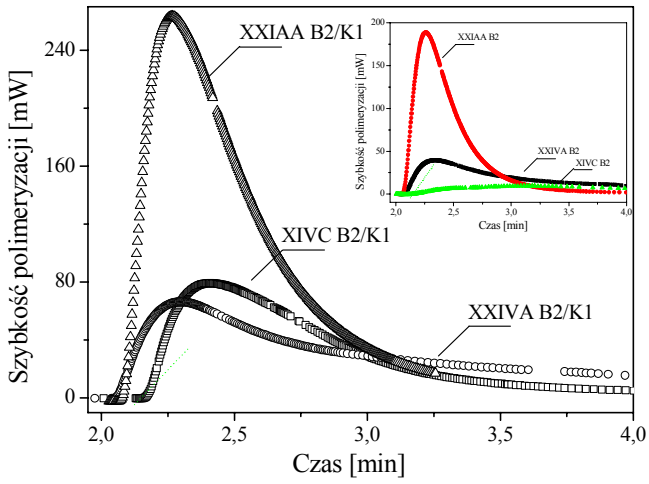
stanie trypletowym prowadzi do otrzymania rodników 1,3-dioksolan-2-ylowych [222, 225]. Shi i współpracownicy [223, 226] opisali zastosowanie cyklicznych acetali jako donorów atomu wodoru w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących, np. obojętny 1,3--benzodioksolan był stosowany zamiast powszechnie używanych amin w kompozycjach dentystycznych. Aktywny atom wodoru pomiędzy dwiema grupami alkoksylowymi w cyklicznych acetalach może ulec oderwaniu tworząc rodnik, dlatego Elad i Yousseyfyeh [227] zaproponowali mechanizm fotochemicznego przegrupowania 1,3-dioksolanu prowadzącego do otrzymania estrów (schemat 35).



Schemat 35. Mechanizm fotochemicznego przegrupowania w cząsteczce 1,3-dioksolanu (opracowano na podstawie [227])

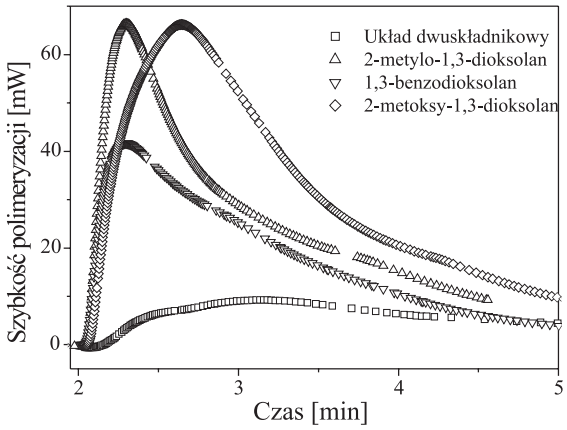
Cztery cykliczne acetale (2-metylo-1,3-dioksolan, 2-metoksy-1,3-dioksolan, 1,3--benzodioksolan, 2-fenylo-1,3-dioksolan) oraz mieszaninę zawierającą 40% 4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu i 60% 5-hydroksy-1,3-dioksolanu) zastosowano jako drugi koinicjator w trójskładnikowych układach fotoinicjujących ((**XLII**)-(**XLVI**)). Sensybilizatorami były: jodek N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**), jodek N-etylo-2-(*p*--N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC**) oraz tribromek N,N'-(3-pirydyno)-propylotiokarbocyjaniny (**XXIAA**).

Przykładowe krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej przez trójskładnikowy układ zawierający barwnik polimetinowy/*n*--butylotrifenyloboran/cykliczny acetal przedstawia rysunek 72.



Rys. 72. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez trójskładnikowe układy zawierające sole *n*-butylotrifenyloboranowe barwników polimetinowych w obecności 2-metylo-1,3-dioksolanu. Stężenie acetalu 1×10^{-2} M, $I_a = 102$ mW·cm^{-2}. Wklejka: dwuskładnikowy układ sól *n*-butylotrifenyloboranowa barwnika polimetinowego (opracowano na podstawie [221])

Układy zawierające cykliczny acetal jako drugi koinicjator inicjują polimeryzację wolnorodnikową średnio od 1,5- do 2-krotnie szybciej niż dwuskładnikowe układy zawierające sole *n*-butylotrifenyloboranowe barwników polimetinowych. Najsłabszym układem jest sól *n*-butylotrifenyloboranowa N-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC B2**). Dodatek do tego układu fotoinicjującego 2-metylo-1,3-dioksolanu powoduje 7-krotny wzrost szybkości procesu. Szybkość polimeryzacji zależy od stężenia obu koinicjatorów, jak również od budowy cyklicznego acetalu (rys. 73). Wzrost stężenia acetalu w zakresie od 0 do 0,1 M powoduje średnio dwukrotny wzrost obserwowanej szybkości polimeryzacji.



Rys. 73. Wpływ budowy cyklicznego acetalu na szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez trójskładnikowe układy fotoinicjujące zawierające sól *n*-butylotrifenyloboranową barwnika polimetinowego i cykliczny acetal (opracowano na podstawie [221])

Względna szybkość oderwania atomu wodoru przez utworzone rodniki w procesie fotochemicznym z cyklicznych estrów, acetali lub ortomrówczanów została wyznaczona za pomocą spektroskopii EPR [223, 228]. Na szybkość oderwania atomu wodoru od atomu węgla w cyklicznym acetalu wpływa rodzaj podstawnika. Grupa metylowa przyłączona do atomu węgla w acetalu ma wyraźny wpływ na szybkość oderwania atomu wodoru. Aktywujący wpływ grupy fenylowej jest mniejszy niż grupy metylowej, co prawdopodobnie powoduje delokalizację wolnej pary elektronowej w grupie nienasyconej i utworzenie koplanarnej struktury acetalowego atomu węgla [223, 229]. Obok czynników stereoelektronowych również konformacja cząsteczki ma wpływ na szybkość oderwania atomu wodoru. Według Malatesty i Ingolda [228] pięcioczłonowe cykliczne acetale charakteryzują się większymi szybkościami oderwania atomu wodoru niż acetale sześcioczłonowe. Według Ouchi i Hamady [224] naprężenia występujące w pierścieniach acetali mogą także mieć wpływ na zdolność inicjowania polimeryzacji. Obserwowane szybkości polimeryzacji dla 2-metylo-1,3-dioksolanu są większe niż dla 2-fenylo-1,3-dioksolanu. Jest to zgodne z opisanymi wyżej szybkościami oderwania atomu wodoru z cyklicznego acetalu. Koinicjator zawierający 60% sześcioczłonowego acetalu wykazuje mniejszą reaktywność. 1,3-Dioksolan jest efektywnym koinicjatorem dla procesu polimeryzacji.

Podsumowując, dodatek cyklicznego acetalu do dwuskładnikowego układu ma wpływ na szybkość inicjowania polimeryzacji. Szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez trójskładnikowy układ fotoinicjujący zawierający barwnik polimetinowy/sól *n*-butylotrifenyloboranową/cykliczny acetal nie jest wielkością addytywną szybkości inicjowania przez dwuskładnikowe układy: barwnik/sól *n*-butylotrifenyloboranowa (**B2**) oraz barwnik/cykliczny acetal (**K**). Należy więc oczekiwać, że poprawa szybkości inicjowania przez układ trójskładnikowy jest wynikiem reakcji następczych zachodzących pomiędzy acetalem a produktami otrzymanymi w pierwszym etapie reakcji, na przykład w reakcji przeniesienia elektronu pomiędzy solą boranową a barwnikiem we wzbudzonym stanie singletowym.

Dla opisanego trójskładnikowego układu możliwe są następujące procesy pierwotne:

$$\text{Barwnik}^{*} + \text{B2} \longrightarrow \text{Barwnik}^{\bullet} + \text{B2}^{\bullet} \tag{32}$$

$$\text{Barwnik}^{*} + \text{K} \longrightarrow \text{Barwnik}^{\oplus\bullet} + \text{K}^{\ominus\bullet} \tag{33}$$

$$\text{Barwnik}^{*} + \text{K} \longrightarrow \text{Barwnik}^{\bullet} + \text{K}^{\oplus\bullet} \tag{34}$$

Wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesów przeniesienia elektronu opisanych równaniami (32)÷(34) wynoszą od -0,02 do 0,094 eV (tj. od -1,93 do 9,07 $kJ \cdot mol^{-1}$). W badanych układach fotoinicjujących procesem pierwotnym jest przeniesienie elektronu od anionu boranowego do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym. Otrzymane wyniki pokazują, że występuje wzajemne oddziaływanie pomiędzy cyklicznym acetalem a produktami otrzymanymi w procesie pierwotnym (rodnik barwnika, rodnik boranylowy). Jeżeli miałoby miejsce przeniesienie elektronu od cyklicznego acetalu do barwnika w stanie wzbudzonym prowadzące do otrzymania rodników inicjujących, powinno się obserwować polimeryzację wolnorodnikową mieszaniny TMPTA/MP w obecności tego dwuskładnikowego układu. Jednak w tym przypadku nie obserwuje się tworzenia rodników inicjujących polimeryzację. Dlatego proces ten nie odgrywa roli w inicjowaniu polimeryzacji.

Jedną z hipotez tłumaczących synergiczny efekt trójskładnikowego układu: barwnik polimetinowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/cykliczny acetal jest reakcja redoks pomiędzy rodnikiem barwnika, rodnikiem boranylowym lub rodnikiem *n*-butylowym (produkt dekompozycji rodnika boranylowego) a cyklicznym acetalem. Podobne reakcje były opisane dla układów zawierających sole N-alkoksypirydyniowe lub estry N-metylopikoliny.

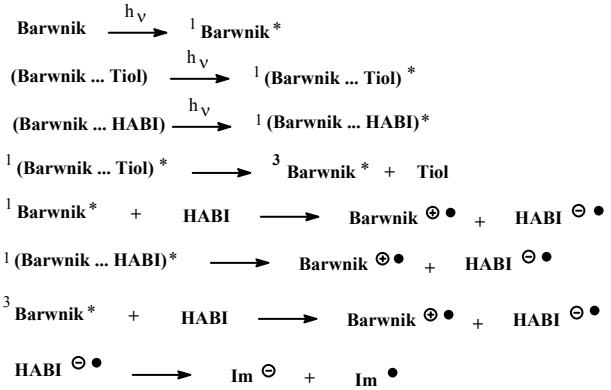
Innym wyjaśnieniem może być oderwanie atomu wodoru z cyklicznego acetalu przez rodnik cyjaninowy, rodnik boranylowy lub rodnik butylowy. Podobne reakcje były opisane dla układu zawierającego barwnik cyjaninowy/1,3,5-triazynę/merkaptan [230].

4.2.6. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/*n*-butylotrifenyloboran/merkaptan

Jako donor atomu wodoru może być stosowany 2-merkaptobenzoksazol (używany również jako czynnik przenoszący łańcuch kinetyczny polimeryzacji).

Szybkość fotoindukowanego przeniesienia atomu wodoru zależy od energii potrzebnej do rozerwania wiązania wodór-węgiel w cząsteczce będącej donorem atomu wodoru oraz od charakteru akceptora atomu wodoru [36].

Suzuki i współpracownicy [113] opisali reakcje fotochemiczne zachodzące w trójskładnikowym układzie fotoinicjującym zawierającym barwnik aminostyrylowy (HABI), pochodną bis-imidazolu oraz merkaptan. Mechanizm reakcji przedstawiający tworzenie wolnych rodników przedstawiono na schemacie 36.

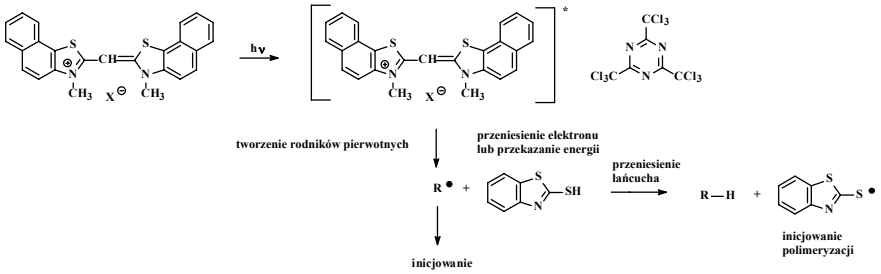


Schemat 36. Procesy pierwotne i wtórne w układzie: barwnik/bis-imidazol/merkaptan po absorpcji kwantu światła (opracowano na podstawie [113])

Przeniesienie elektronu od barwnika aminostyrylowego we wzbudzonym stanie singletowym i trypletowym do pochodnej imidazolu powoduje wzrost szybkości polimeryzacji [113].

Innym bardzo efektywnym układem fotoinicjującym działającym w zakresie promieniowania o długości fali 488 nm jest połączenie barwnika cyjaninowego, barwnika merocyjaninowego lub pochodnej 3,3'-karbonylobis(kumaryny) [105, 231, 232]. W układach tych heteroaromatyczny merkaptan (2-merkaptobenzotiazol lub 2-merkaptobenzimidazol) pełni rolę czynnika przenoszącego łańcuch, co wyraźnie zwiększa efektywność stosowanych układów fotoinicjujących. Wzbudzony inicjator ulega dysocjacji, dając rodniki, które w kolejnym etapie reakcji odrywają atom wodoru z merkaptanu. Polimeryzacja inicjowana jest głównie przez rodniki zlokalizowane na atomie siarki. Merkaptany mogą również pełnić rolę koinicjatora w obecności barwnika w stanie elektronowo wzbudzonym.

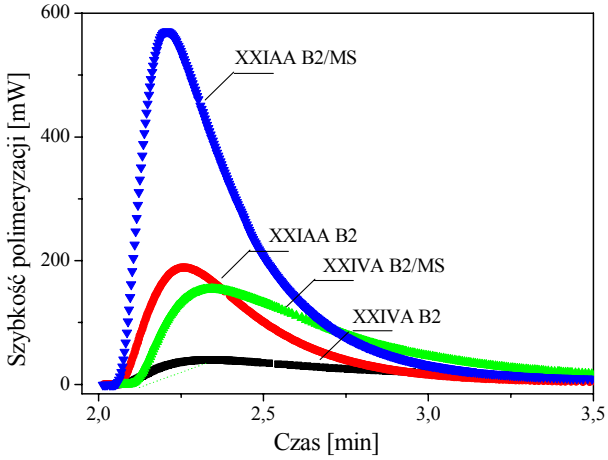
Jeden z mechanizmów reakcji zachodzących w trójskładnikowych układach przedstawia schemat 37 [230].



Schemat 37. Mechanizm reakcji w trójskładnikowym układzie fotoinicjującym barwnik polimetinowy/tiol/pochodna 1,3,5-triazyny (opracowano na podstawie [105])

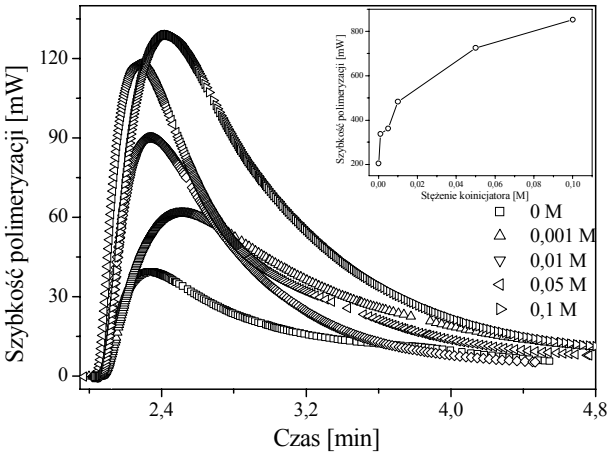
Trzy heteroaromatyczne tiole (2-merkaptobenzotiazol, 2-merkaptobenzoksazol oraz 2-merkaptobenzimidazol) (**XLVII-XLIX**) zastosowano jako koinicjatory w układach fotoinicjujących. Sensybilizatorami były barwniki: jodek N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**), jodek N-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloaminostyrylo)benzotiazolu (**XIVC**) oraz tribromek bis[N,N'-(3-pirydyno)propylotiokarbocyjaniny] (**XXIAA**).

Wprowadzenie merkaptanu do układu zawierającego sól *n*-butylotrifenyloboranową barwnika polimetinowego zwiększa szybkość polimeryzacji 2÷8-krotnie w porównaniu z układem dwuskładnikowym (rys. 74) [233].



Rys. 74. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez trójskładnikowy układ fotoinicjujący zawierający sól *n*-butylotrifenyloboranową barwnika polimetinowego w obecności merkaptanu. Stężenie merkaptanu 5×10^{-2} M, $I_a = 102$ mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [233])

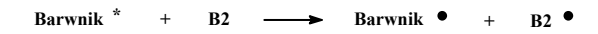
Budowa i stężenie merkaptanu mają wpływ na szybkość polimeryzacji (rys. 75).



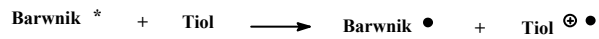
Rys. 75. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sól *n*-butylotrifenyloboranową N,N'-dietylooksokarbocyjaniny (**XXIVB B2**) w obecności 2-merkaptobenzotiazolu o różnych stężeniach (podane na rysunku). Wklejka: wpływ stężenia 2-merkaptobenzotiazolu (**MS**) na szybkość polimeryzacji (opracowano na podstawie [233])

W odróżnieniu od poprzednio opisanych trójskładnikowych układów zastosowany sensybilizator w obecności merkaptanów inicjuje polimeryzację wolnorodnikową mieszaniny TMPTA/MP. Obserwowane szybkości tego procesu nie są duże (patrz podpunkt 4.2.7).

Dla badanych układów teoretycznie możliwe są dwa procesy pierwotne:



(35)



(36)

Wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu (równania (35) i (36)) mieszczą się w zakresie od -0,454 do 0,094 eV (tj. od -43,80 do 9,07 kJ·mol^{-1}) (tabela 5). Dlatego przeniesienie elektronu od merkaptanu do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym prowadzące do redukcji barwnika i utlenienia merkaptanu, patrząc z perspektywy termodynamiki jest bardziej prawdopodobne niż proces opisany równaniem (35).

Tabela 5. Obliczone na podstawie równania Rehma-Wellera wartości zmiany energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu pomiędzy barwnikiem polimetinowym w stanie wzbudzonym elektronowo a solą *n*-butylotrifenyloboranową i heteroaromatycznymi merkaptanami (opracowano na podstawie [233])

Barwnik	Utlenienie B2 (ΔG_{el}) [eV]	Utlenienie MS (ΔG_{el}) [kJ·mol^{-1}]	Utlenienie MO (ΔG_{el}) [kJ·mol^{-1}]	Utlenienie MI (ΔG_{el}) [kJ·mol^{-1}]
XXIVA	-0,02	-0,004	-0,13	0,08
XIVC	0,094	-0,25	-0,376	-0,166
XXIAA	-0,016	-0,328	-0,454	-0,244

Obliczone na podstawie: $\Delta G_{el} = E_{ox}$ (Tiol lub B2) - E_{red} (dye) - E_{00}

Dla dwuskładnikowych układów fotoinicjujących zawierających barwnik polimetinowy i heteroaromatyczny merkaptan wydajność kwantowa tworzenia rodników tiylowych, a zatem inicjowanie polimeryzacji zależy od szybkości przeniesienia elektronu od merkaptanu do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym.

W trójskładnikowych układach barwnik polimetinowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/merkaptan, wskutek wzbudzenia, możliwe są dwa procesy przeniesienia elektronu:

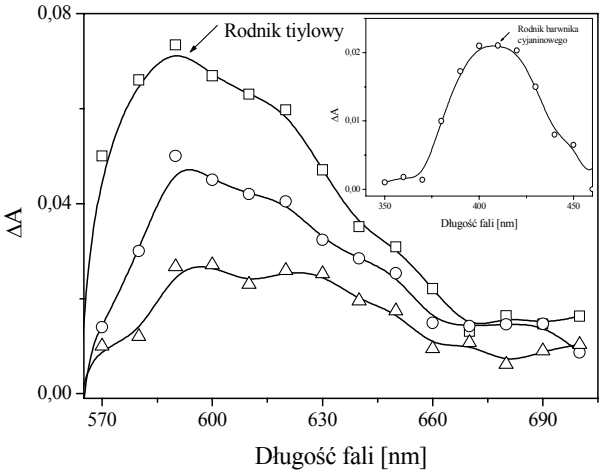
- od anionu boranowego do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym,
- od merkaptanu w stanie podstawowym do barwnika w stanie wzbudzonym.

Następnie zachodzi oderwanie atomu wodoru i utworzenie rodników tiylowych [113, 234, 235]. Rodniki te inicjują proces polimeryzacji.

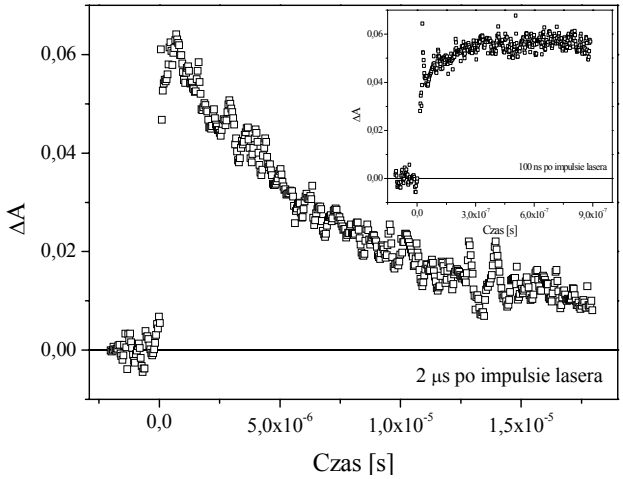
Mechanizm reakcji zachodzących w trójskładnikowych układach barwnik polimetinowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/heteroaromatyczny merkaptan ustalono na podstawie nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej. Naświetlenie barwnika tiokarbocyjaninowego promieniowaniem o długości fali 355 nm w obecności merkaptanu w roztworze acetonitrylu daje widmo absorpcji przejściowej z dwoma charakterystycznymi pasmami przy długościach fali 420 i 600 nm (rys. 76).

Barwnik we wzbudzonym stanie singletowym może ulec dezaktywacji w wyniku przeniesienia elektronu od heteroaromatycznego merkaptanu. Pasmo absorpcji przejściowej przy długości fali 420 nm odpowiada rodnikowi barwnika powstałemu w wyniku przeniesienia elektronu [9, 10]. W widmie absorpcji przejściowej dla roztworu zawierającego barwnik cyjaninowy i 2-merkaptobenzotiazol (1×10^{-2} M) obserwowane jest drugie pasmo

absorpcji przy długości fali 600 nm. Podobne wyniki były opisane przez Andrzejewską i innych [235] dla układów zawierających kamforochinon i 2-merkaptobenzotiazol. Na podstawie literatury pasmo to zostało przypisane obecności produktu utlenienia merkaptanu (rodnikowi tiylowemu) [235]. Krzywe kinetyczne ilustrujące tworzenie rodnika tiylowego w wyniku przeniesienia elektronu pomiędzy barwnikiem i merkaptanem oraz jego zanik w czasie około 10 μs przedstawiono poniżej (rys. 77).

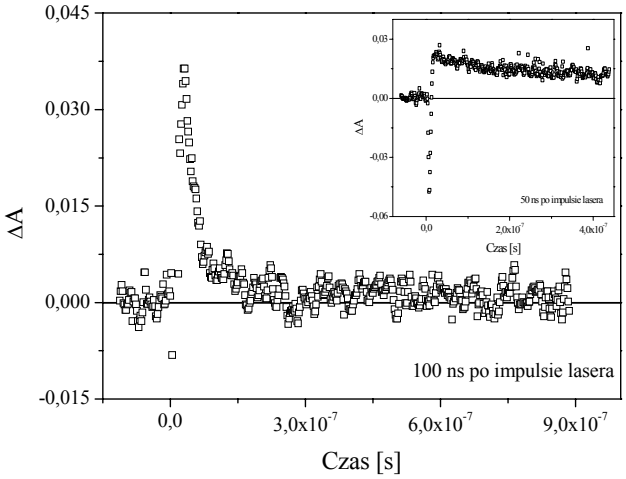


Rys. 76. Widma absorpcji przejściowej barwnika cyjaninowego (2×10^{-4} M) w obecności 2-merkaptobenzotiazolu (**MS**) (1×10^{-2} M) zarejestrowane: 1 μs (kwadraty), 4 μs (kółka) i 10 μs (trójkąty) po impulsie lasera. Wklejka: widmo absorpcji przejściowej barwnika cyjaninowego w obecności 2-merkaptobenzotiazolu zarejestrowane 100 ns po impulsie lasera (kółka) w roztworze acetonitrylu (opracowano na podstawie [233])



Rys. 77. Krzywe kinetyczne obserwowane przy długości fali 600 nm dla różnych czasów opóźnienia (100 ns (wklejka)) i 2 μs dla dwuskładnikowego układu: jodek N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**)/2-merkaptobenzotiazol. Stężenie barwnika 5×10^{-4} M, stężenie 2-merkaptobenzotiazolu 1×10^{-2} M (opracowano na podstawie [233])

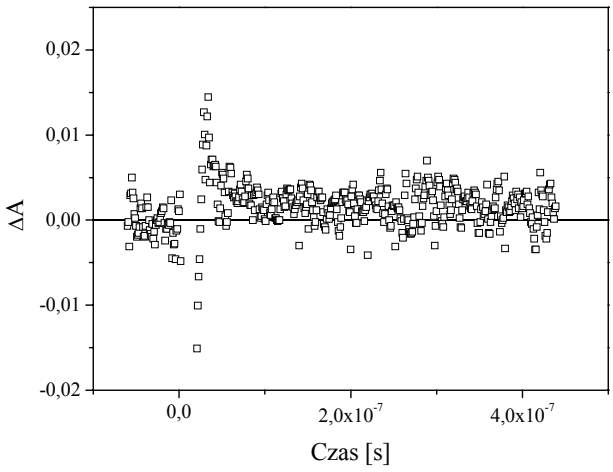
Tworzenie i zanik rodnika barwnika w układzie barwnik cyjaninowy/2-merkaptobenzoksazol obserwuje się, mierząc zmiany intensywności pasma absorpcji przy długości fali 420 nm (rys. 78).



Rys. 78. Krzywe kinetyczne obserwowane przy długości fali 420 nm dla różnych czasów opóźnienia (50 ns (wklejka) i 100 ns) dla dwuskładnikowego układu jodek N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**)/2-merkaptobenzoksazol. Stężenie barwnika 5×10^{-4} M, stężenie 2-merkaptobenzoksazolu 2×10^{-2} M (opracowano na podstawie [233])

W dwuskładnikowym układzie barwnik cyjaninowy/heteroaromatyczny merkaptan zachodzi przeniesienie elektronu (sensybilizator jest akceptorem elektronu).

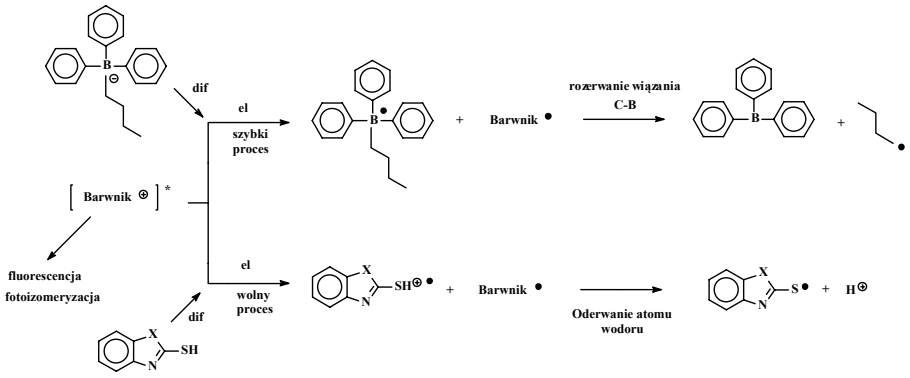
Krzywe kinetyczne zaniku rodnika barwnika w trójskładnikowym układzie barwnik/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/heteroaromatyczny merkaptan pokazano na rysunku 79.



Rys. 79. Krzywa zaniku obserwowana przy długości fali 420 nm 100 ns po impulsie lasera dla trójskładnikowego układu: barwnik cyjaninowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/merkaptan. Stężenie barwnika 2×10^{-5} M, stężenia soli boranowej i merkaptanu 1×10^{-2} M (opracowano na podstawie [233])

W opisanych w tym punkcie układach fotoinicjujących wzbudzony stan singletowy sensybilizatora ulega redukcji przez sól *n*-butylotrifenyloboranową oraz heteroaromatyczny merkaptan. Reakcje te prowadzą do otrzymania rodnika barwnika, rodnika tiylowego oraz rodnika boranylowego, który w czasie 250 fs tworzy rodnik butylowy i trifenylobor.

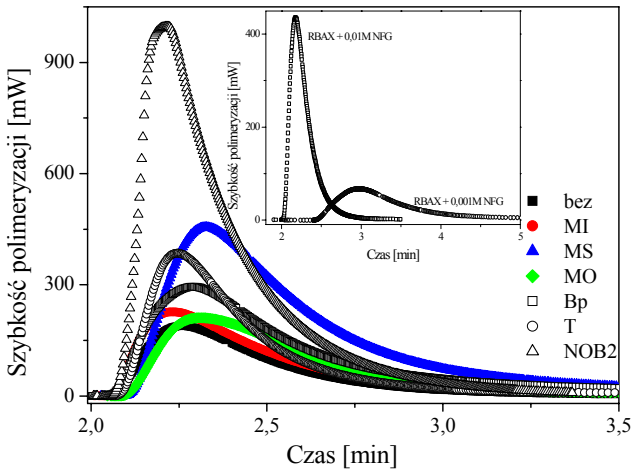
Mechanizm procesów pierwotnych i wtórnych zachodzących w trójskładnikowym układzie barwnik polimetinowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/merkaptan przedstawiono na schemacie 38 [233].



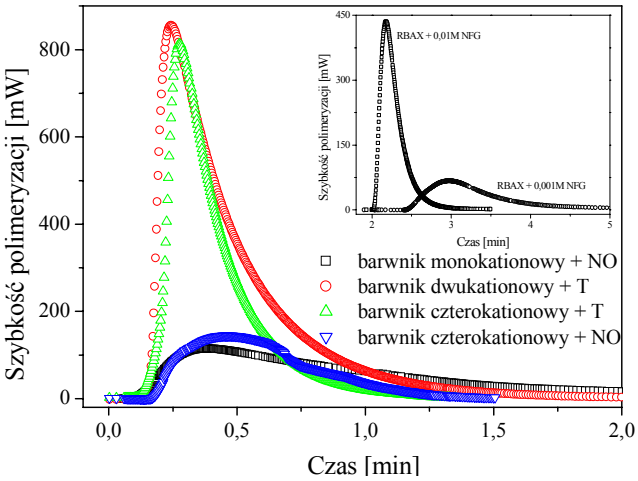
Schemat 38. Mechanizm procesów pierwotnych i wtórnych jakim ulega trójskładnikowy układ fotoinicjujący barwnik polimetinowy/sól *n*-butylotrifenyloboranowa/merkaptan po absorpcji kwantu światła (opracowano na podstawie [233])

W wyniku naświetlania światłem widzialnym trójskładnikowego układu tworzy się wzbudzony stan singletowy sensybilizatora. Dezaktywacja stanu wzbudzonego następuje w wyniku fluorescencji, fotoizomeryzacji lub przeniesienia elektronu. W obecności soli *n*-butylotrifenyloboranowej barwnik ulega jednoelektronowej redukcji. Tworzą się rodnik barwnika i rodnik boranylowy. Następnie wiązanie C-B w rodniku boranylowym ulega rozerwaniu i powstaje rodnik butylowy, który inicjuje polimeryzację. Z drugiej strony, w obecności merkaptanów barwnik w stanie wzbudzonym również ulega dezaktywacji w wyniku przeniesienia elektronu. Szybkość tego procesu jest o około dwa rzędy wielkości mniejsza niż dla układu barwnik/boran. W procesie tym powstają rodnik barwnika i kationorodnik tiylowy. W kolejnym etapie zachodzi oderwanie atomu wodoru od kationorodnika tiylowego i utworzenie rodnika tiylowego, który inicjuje polimeryzację wolnorodnikową.

Podsumowując, wprowadzenie do dwuskładnikowego układu fotoinicjującego zawierającego barwnik polimetinowy w parze jonowej z anionem boranowym drugiego koinicjatora, zdolnego do reakcji z rodnikami barwnika powstałymi w wyniku przeniesienia elektronu od anionu boranowego do barwnika w stanie wzbudzonym lub do reakcji z barwnikiem w stanie wzbudzonym elektronowo, powoduje zwiększenie szybkości polimeryzacji. Dobrą ilustracją są krzywe kinetyczne otrzymane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP fotoinicjowanej przez trójskładnikowe układy zawierające sól boranową trójkationowego barwnika karbocyjaninowego (**XXIA B2**) oraz wielokationowe barwniki monometinowe (**XIII B2**) w obecności różnych koinicjatorów przedstawione na rysunkach 80 i 81.



Rys. 80. Krzywe kinetyczne otrzymane w czasie wolnorodnikowej polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) fotoinicjowanej przez sól boranową trójkationowego barwnika cyjaninowego (**XXIAA B2**) ($7{,}5\times10^{-4}$ M) w obecności różnych koinicjatorów ($5{,}0\times10^{-3}$ M). Wklejka: porównanie zdolności fotoinicjującej układu: **RBAX-NFG** dla stężeń N-fenyloglicyny $1{,}0\times10^{-2}$ i $1{,}0\times10^{-3}$ M (opracowano na podstawie [131])



Rys. 81. Krzywe kinetyczne zarejestrowane jako strumień wydzielającego się ciepła w czasie wolnorodnikowej polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sól boranową mono- (**XXIII B2**), dwu- (**XIIAA B2**) i czterokationowego barwnika monometinowego (**XIIIA B2** i **XIIID B2**) ($5{,}0\times10^{-3}$ M) w obecności różnych koinicjatorów ($5{,}0\times10^{-2}$ M). Wklejka: porównanie zdolności fotoinicjującej układu **RBAX-NFG** dla stężeń N-fenyloglicyny $1{,}0\times10^{-2}$ i $1{,}0\times10^{-3}$ M (opracowano na podstawie [236])

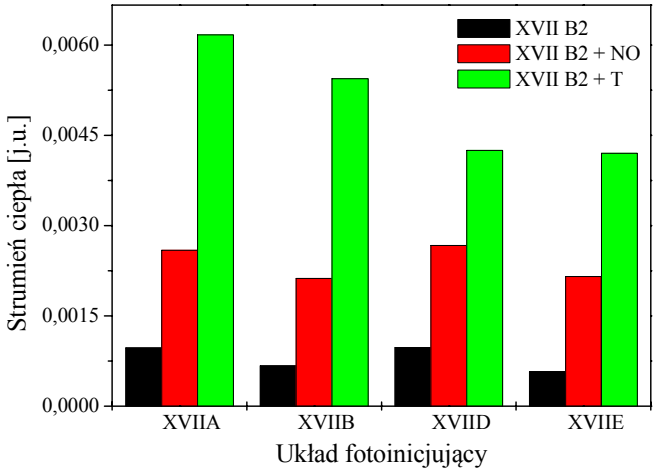
Aktywność koinicjatorów w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP fotoinicjowanej przez trójskładnikowy układ zawierający barwnik trójkationowy zmienia się w kolejności:

NOB2 (12,80 $\mu mol\cdot s^{-1}$) > **MS** (5,87 $\mu mol\cdot s^{-1}$) > **T** (5,0 $\mu mol\cdot s^{-1}$) > **Bp** (3,82 $\mu mol\cdot s^{-1}$) > **MI** (2,93 $\mu mol\cdot s^{-1}$) > **MO** (2,71 $\mu mol\cdot s^{-1}$) ≈ 2,94 $\mu mol\cdot s^{-1}$ (układ dwuskładnikowy) [131].

Szybkość inicjowania polimeryzacji przez sole boranowe trójkationowych barwników cyjaninowych (**XXI B2**) oraz wielokationowych barwników monometinowych (**XIII B2**) w obecności drugiego koinicjatora jest większa niż obserwowana dla układu **RBAX/NFG** (rys. 80 i 81).

Wprowadzenie soli N-alkoksypirydyniowej, pochodnej 1,3,5-triazyny, estru N-metylopikoliny, cyklicznego acetalu lub heteroaromatycznego merkaptanu jako drugiego koinicjatora do układu barwnik cyjaninowy/sól boranowa wywołuje synergiczny efekt zwiększenia szybkości polimeryzacji (2÷500-krotnie w porównaniu z układami dwuskładnikowymi) [63].

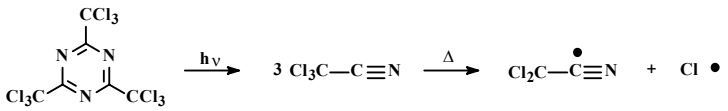
Szybkość polimeryzacji zależy głównie od struktury i stężenia drugiego koinicjatora, a także od struktury sensybilizatora (rys. 82).



Rys. 82. Porównanie zdolności fotoinicjujących różnych dwu- i trójskładnikowych układów fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową TMPTA. Fotoinicjator zawiera różne monokationowe barwniki styrylochinolinowe (opracowano na podstawie [92])

4.2.7. Trójskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik polimetinowy/ pochodna 1,3,5-triazyny/heteroaromatyczny merkaptan

Trichlorometylopodstawione pochodne 1,3,5-triazyny ulegają rozkładowi pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. W drugim etapie reakcji produkty pierwotne dysocjują, dając wolne rodniki wskutek rozerwania wiązania węgiel-chlor (schemat 39) [237].



Schemat 39. Fotoliza pochodnej 1,3,5-triazyny (opracowano na podstawie [237])

Jednym z ważniejszych zastosowań podstawionych pochodnych trichlorometylo-1,3,5-triazyny jest połączenie ich z odpowiednimi sensybilizatorami. W procesie sensybilizacji zachodzą dwa procesy: przeniesienia energii i przeniesienia elektronu.

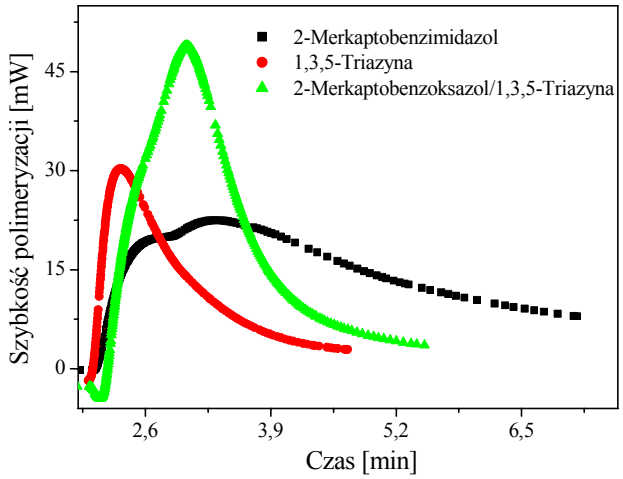
Przykładem układów, w których rodniki inicjujące polimeryzację wolnorodnikową tworzą się poprzez oderwanie atomu wodoru z donora elektronu, są diaryloketony tworzące długo żyjący wzbudzony stan trypletowy [238, 239]. W takich układach fotoinicjujących zachodzi reakcja pomiędzy wzbudzonym ketonem i koinicjatorem prowadząca do redukcji grupy karbonylowej do hydroksylowej. Przykładem są izopropylotioksanton i kamforochinon stosowane w wypełnieniach dentystycznych. W celu otrzymania wolnych rodników powszechnie są one stosowane z aromatycznymi aminami. Układy takie wykazują szereg wad, między innymi właściwości mutagenne i wpływanie na procesy korozji materiału. Stąd poszukiwane są nowe koinicjatory dla izopropylotioksantonu i kamforochinonu. Przykładem takich koinicjatorów mogą być opisywane przez Andrzejewską i innych [235] heteroaromatyczne merkaptany. Obecność merkaptanów powoduje wygaszanie wzbudzonego stanu trypletowego ketonu, w następstwie czego powstają rodniki tiylowe inicjujące polimeryzację wolnorodnikową. Tworzenie rodników tiylowych jest możliwe dzięki stosunkowo niskiej wartości energii dysocjacji wiązania S-H w merkaptanach (87 kcal·mol^{-1}) [240].

Jak opisano w podpunkcie 4.2.6 merkaptany stosowane są również jako koinicjatory dla pochodnych heksaarylobis-imidazoli (HABI) [113, 241]. Mechanizm procesów zachodzących w układzie trójskładnikowym został przedstawiony na schemacie 36.

Takimoto i współpracownicy [242] oraz Allonas i inni [105] opisali bardzo efektywne układy fotoinicjujące polimeryzację tetraakrylanu pentaerytrytolu, zawierające 9-fenyloakrydynę i 2-merkaptobenzimidazol.

Badane układy zawierały: jodek N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**), 2,4-bis(trichlorometylo)-6-(4-metoksy)fenylo-1,3,5-triazynę oraz **MS**, **MO** lub **MI**.

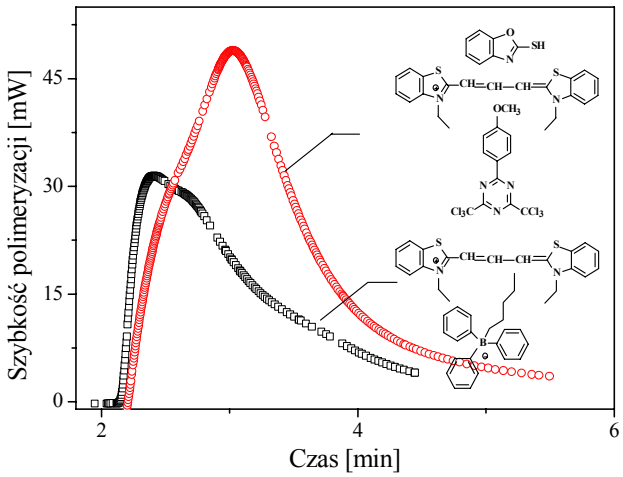
Krzywą kinetyczną otrzymaną w czasie polimeryzacji inicjowanej przez trójskładnikowy układ przedstawiono na rysunku 83. Dla porównania zostały pokazane również krzywe kinetyczne polimeryzacji fotoinicjowanej przez układy dwuskładnikowe.



Rys. 83. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez barwnik N,N'-dietylotiokarbocyjaninowy (**XXIVA**) w obecności różnych koinicjatorów (zaznaczone na rysunku). Stężenie barwnika cyjaninowego i koinicjatorów wynosiło odpowiednio 1×10^{-3} i 5×10^{-2} M, I_a = 102 mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [243])

Zarówno pochodna 1,3,5-triazyny, jak i heteroaromatyczne merkaptany pełnią rolę koinicjatora w dwuskładnikowym układzie zawierającym jodek N,N'-dietylotiokarbocyjaniny. Największe szybkości polimeryzacji zaobserwowano dla układu trójskładnikowego: barwnik/pochodna 1,3,5-triazyny/2-merkaptobenzoksazol. Szybkość inicjowania polimeryzacji jest większa w porównaniu z szybkością inicjowania przez układ zawierający sól *n*-butylotrifenyloboranową N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA B2**) (rys. 84) [243].

Proces inicjowania polimeryzacji zależy głównie od stałej szybkości wygaszania wzbudzonego stanu singletowego sensybilizatora przez koinicjator (pochodna 1,3,5--triazyny i merkaptan), monomer, a także od wydajności kwantowej tworzenia wolnych rodników.



Rys. 84. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny TMPTA/MP (9:1) inicjowanej przez sól (**XXIVA B2**) oraz (**XXIVA**) w obecności pochodnej 1,3,5-triazyny i merkaptanu. Stężenie barwnika i koinicjatorów wynosiło odpowiednio 1×10^{-3} i 5×10^{-2} M, $I_a = 102$ mW·cm^{-2} (opracowano na podstawie [243])

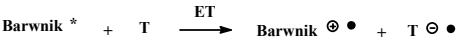
Z badań przeprowadzonych przez Andrzejewską i Andrzejewskiego [244] dla dwuskładnikowych układów zawierających kamforochinon i heteroaromatyczny merkaptan wiadomo, że wydajność kwantowa tworzenia rodnika tiylowego zależy od struktury merkaptanu i zmienia się w zakresie od 0,015 do 0,053. Większa szybkość inicjowania polimeryzacji przez układy zawierające 2-merkaptobenzoksazol jest wynikiem dużej wydajności kwantowej tworzenia wolnych rodników, w układzie barwnik/triazyna/merkaptan i/lub dużej reaktywności rodników tiylowych utworzonych z 2-merkaptobenzoksazolu. Tworzenie wolnych rodników w układach: barwnik/1,3,5--triazyna, barwnik/merkaptan i barwnik/1,3,5-triazyna/merkaptan może zachodzić w wyniku przeniesienia elektronu.

Dla badanych układów prawdopodobne są następujące procesy pierwotne:

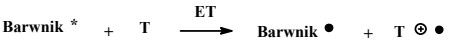
- w przypadku układu barwnik/tiol tworzenie wolnych rodników może następować w wyniku przeniesienia elektronu i następnie przeniesienia atomu wodoru,

$$\text{Barwnik}^{*} + \text{R—SH} \xrightarrow{\text{ET}} [\text{Barwnik}^{\bullet} \cdots \text{R—SH}^{\oplus\bullet}] \longrightarrow \text{Barwnik}^{\bullet} + \text{R—S}^{\bullet} + \text{H}^{\oplus} \qquad (37)$$

- w przypadku układu barwnik/1,3,5-triazyna tworzenie wolnych rodników może następować w wyniku przeniesienia elektronu.



(38)



(39)

Wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesów przeniesienia elektronu zostały wyznaczone na podstawie równania Rehma-Wellera dla następujących przypadków:

- przeniesienia elektronu od merkaptanu w stanie podstawowym do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym wykorzystując potencjał utleniania merkaptanu, potencjał redukcji sensybilizatora (-1,30 V) i wartość energii stanu wzbudzonego (2,10 V), proces ten prowadzi do utworzenia rodników tiylowych w wyniku oderwania atomu wodoru (równanie (37)),
- przeniesienia elektronu od barwnika we wzbudzonym stanie singletowym do pochodnej 1,3,5-triazyny w stanie podstawowym, biorąc potencjały redukcji pochodnej 1,3,5-triazyny (-0,84 V) i utleniania jodku N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**) (1,00 V) (równanie (38)).

Obliczone wartości ΔG_{el} przedstawia tabela 6.

Tabela 6. Potencjały utleniania koinicjatorów, wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu PET (ΔG_{el}) oraz stałe szybkości wygaszania fluorescencji jodku N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**) przez merkaptany lub pochodną 1,3,5-triazyny w roztworze octan etylu/1-metylo-2-pirolidon (4:1)

Koinicjator	**Parametr**		
	E_{ox} **[V]**	ΔG_{el} **[kJ·mol^{-1}]**	k_q **[M^{-1}s^{-1}]**
MS	0,816	-0,39	$2{,}92\times10^{10}$
MO	0,69	-12,54	$2{,}44\times10^{10}$
MI	0,90	7,72	$2{,}78\times10^{10}$
T	1,27	-27,02	$1{,}97\times10^{10}$

Dla układu dwuskładnikowego barwnik/tiol wydajność tworzenia rodników tiylowych, a następnie inicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej zależą od obserwowanej wydajności przeniesienia elektronu od merkaptanu do sensybilizatora we wzbudzonym stanie singletowym. Dla takich układów wartość ΔG_{el} zmienia się w zakresie od -12,54 do 7,72 kJ·mol^{-1}. Wartość zmiany energii swobodnej dla przeniesienia elektronu od barwnika w stanie wzbudzonym do pochodnej 1,3,5-triazyny w stanie podstawowym jest mniejsza od zera (-27,02 kJ·mol^{-1}). Proces odwrotny charakteryzuje wysoka wartość ΔG_{el} równa 43,42 kJ·mol^{-1}. Użyty w badaniach sensybilizator ulega procesom redukcji i utleniania, dlatego dwuskładnikowy układ: barwnik/pochodna 1,3,5-triazyny może być również inicjatorem procesu polimeryzacji wolnorodnikowej, co potwierdziły badania kinetyczne.

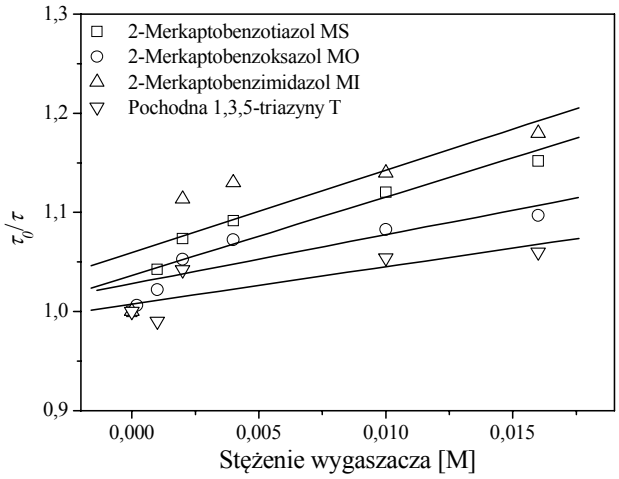
W opisanych układach fotoinicjujących zachodzą dwa procesy przeniesienia elektronu (mechanizm utleniająco-redukujący):

- przeniesienie elektronu od merkaptanu w stanie podstawowym do barwnika tiokarbocyjaninowego we wzbudzonym stanie singletowym,

- przeniesienie elektronu od barwnika w stanie wzbudzonym do pochodnej 1,3,5--triazyny w stanie podstawowym.

Procesem następczym po drugim przeniesieniu elektronu jest rozerwanie wiązania C-Cl, w wyniku którego powstają anion chlorkowy i rodnik triazynylowy inicjujący proces polimeryzacji (rys. 83) [46].

Wygaszanie fluorescencji sensybilizatora przez stosowane koinicjatory potwierdza, że pierwotnym procesem fotochemicznym jest reakcja pomiędzy merkaptanem a barwnikiem lub reakcja barwnika z pochodną 1,3,5-triazyny. We wszystkich badanych układach koinicjator powoduje skrócenie czasu życia wzbudzonego stanu singletowego barwnika (rys. 85).



Rys. 85. Zależność Sterna-Volmera dla procesu wygaszania fluorescencji jodku N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**) przez heteroaromatyczne merkaptany i pochodną 1,3,5-triazyny (opracowano na podstawie [243])

Stałe szybkości wygaszania wzbudzonego stanu singletowego barwnika tiokarbocyjaninowego wynoszą około 10^{10} $M^{-1} \cdot s^{-1}$. Wygaszanie wzbudzonego stanu singletowego sensybilizatora w obecności heteroaromatycznych merkaptanów zachodzi szybciej niż w obecności pochodnej 1,3,5-triazyny.

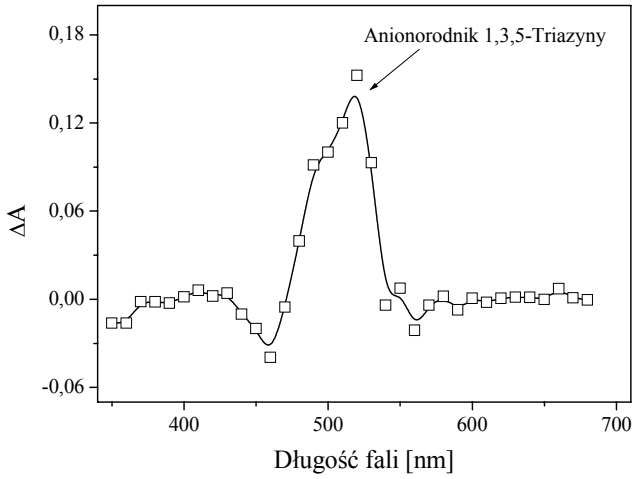
W trójskładnikowym układzie barwnik cyjaninowy/merkaptan/pochodna 1,3,5--triazyny zachodzą dwa konkurencyjne procesy przeniesienia elektronu: od merkaptanu do barwnika w stanie wzbudzonym i od barwnika w stanie wzbudzonym do pochodnej 1,3,5-triazyny w stanie podstawowym. Rodniki inicjujące polimeryzację wolnorodnikową pochodzą zarówno od merkaptanu, jak i pochodnej 1,3,5-triazyny.

W wyniku dekompozycji badanych merkaptanów powstają różne rodniki, dlatego można wnioskować, że szybkość inicjowania polimeryzacji zależy zarówno od ich reaktywności, jak również od wydajności kwantowej ich tworzenia.

Mechanizm procesów zachodzących w badanych układach został ustalony za pomocą nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej. Jak opisano w podpunkcie 4.2.6, naświetlanie układu zawierającego barwnik tiokarbocyjaninowy w obecności 2-merkaptobenzotiazolu powoduje powstanie dwóch pasm w widmie absorpcji przejściowej (rys. 76). Pasmo przy długości fali 420 nm (rys. 76 – wklejka) odpowiada rodnikowi

barwnika tiokarbocyjaninowego powstałemu w procesie przeniesienia elektronu [9, 10]. Nie jest ono obserwowane dla układu zawierającego barwnik tiokarbocyjaninowy w obecności pochodnej 1,3,5-triazyny. Pasmo w widmie absorpcji przejściowej przy długości fali 600 nm przypisane jest obecności produktu utlenienia merkaptanu, czyli rodnikowi tiylowemu [113]. Zarówno laserowa fotoliza błyskowa (rys. 76-78), jak również obliczone wartości zmiany potencjału termodynamicznego aktywacji PET potwierdzają przeniesienie elektronu od merkaptanu w stanie podstawowym do barwnika tiokarbocyjaninowego we wzbudzonym stanie singletowym.

Widmo absorpcji przejściowej dla układu zawierającego barwnik tiokarbocyjaninowy i pochodną 1,3,5-triazyny w roztworze acetonitrylu przedstawia tworzenie anionorodnika triazynowego. Natomiast nie obseruje się rodnika barwnika cyjaninowego (rys. 86).



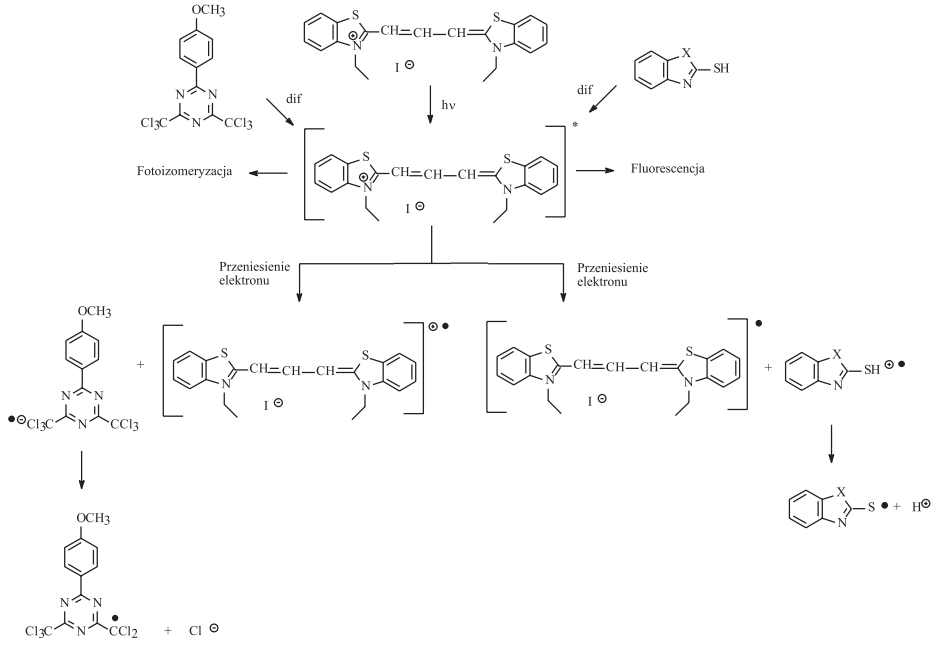
Rys. 86. Widmo absorpcji przejściowej barwnika tiokarbocyjaninowego w obecności 2,4--bis(trichlorometylo)-6-(4-metoksy)fenylo-1,3,5-triazyny (**T**) zarejestrowane 50 ns po impulsie lasera w roztworze acetonitrylu. Stężenia pochodnej 1,3,5-triazyny i barwnika odpowiednio 2×10^{-2} oraz 5×10^{-4} M (opracowano na podstawie [243])

Pasmo przy długości fali 510 nm również obserwowali Grotzinger i inni [46] dla trójskładnikowych układów zawierających róż bengalski i pochodną 1,3,5-triazyny. Zostało ono przypisane produktowi redukcji pochodnej 1,3,5-triazyny. Przez analogię można wnioskować, że w dwuskładnikowym układzie barwnik karbocyjaninowy/2,4-bis(trichlorometylo)-6-(4-metoksy)fenylo-1,3,5-triazyna sensybilizator jest donorem elektronu.

W układzie trójskładnikowym wzbudzony stan singletowy barwnika tiokarbocyjaninowego ulega redukcji przez merkaptan lub utlenieniu przez pochodną 1,3,5-triazyny. W wyniku tych reakcji powstają: rodnik barwnika i rodnik tiylowy, a także kationorodnik barwnika i anionorodnik pochodnej 1,3,5-triazyny, w którym ulega rozerwaniu wiązanie C-Cl, prowadząc do utworzenia rodnika 1,3,5-triazynylowego i anionu chlorkowego.

Wyniki laserowej fotolizy błyskowej i analiza termodynamiczna pozwalają na wyjaśnienie mechanizmu procesów pierwotnych i następczych dla sensybilizowanego tworzenia wolnych rodników. Po naświetleniu światłem widzialnym trójskładnikowego układu zawierającego barwnik tiokarbocyjaninowy, heteroaromatyczny merkaptan i 2,4-bis(trichlorometylo)-6-(4-metoksy)fenylo-1,3,5-triazynę tworzy się wzbudzony stan singletowy barwnika. W obecności heteroaromatycznego merkaptanu barwnik ule-

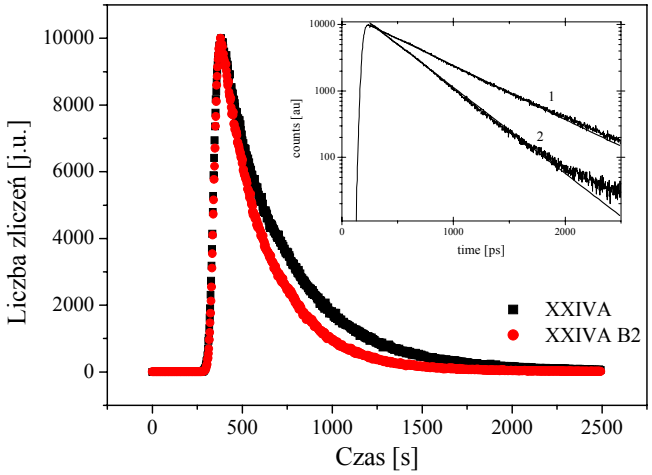
ga jednoelektronowej redukcji. Powstaje rodnik barwnika i kationorodnik tiylowy. Oderwanie atomu wodoru z kationorodnika tiylowego powoduje utworzenie rodnika tiylowego, który inicjuje polimeryzację wolnorodnikową. W obecności 2,4-bis(trichlorometylo)-6-(4-metoksy)fenylo-1,3,5-triazyny zachodzi konkurencyjny proces przeniesienia elektronu od barwnika w stanie wzbudzonym do pochodnej 1,3,5-triazyny prowadzący do otrzymania kationorodnika barwnika i anionorodnika pochodnej 1,3,5-triazyny. Powstały anionorodnik ulega dekompozycji, dając rodnik triazynylometylenowy (inicjujący polimeryzację) i anion chlorkowy (schemat 40).



Schemat 40. Procesy zachodzące w trójskładnikowym układzie zawierającym barwnik polimetinowy/pochodną 1,3,5-triazyny/heteroaromatyczny merkaptan po absorpcji światła (opracowano na podstawie [243])

4.3. CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW ZACHODZĄCYCH WE WZBUDZONYM STANIE SINGLETOWYM BARWNIKÓW POLIMETINOWYCH W TRÓJSKŁADNIKOWYCH UKŁADACH FOTOINICJUJĄCYCH

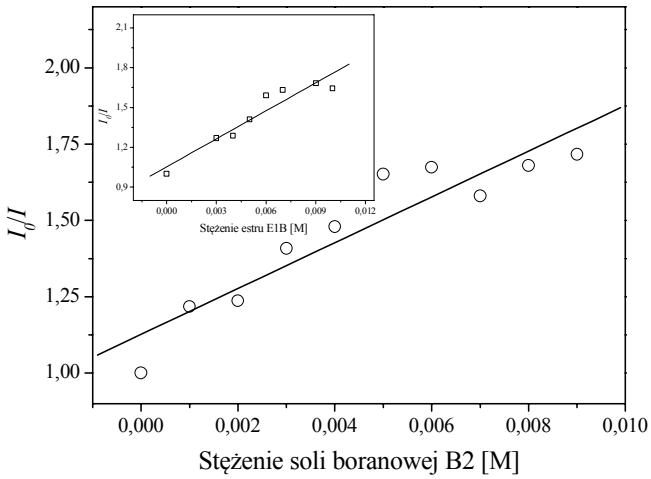
W celu wyjaśnienia roli soli *n*-butylotrifenyloboranowej (B2), soli N-alkoksypirydyniowej, pochodnej 1,3,5-triazyny, estru N-metylopikoliny oraz heteroaromatycznego merkaptanu w trójskładnikowych układach fotoinicjujących badano wygaszanie fluorescencji sensybilizatora w zależności od stężenia koinicjatora. Na szybkość zaniku fluorescencji istotny wpływ ma obecność soli *n*-butylotrifenyloboranowej (rys. 87), co sugeruje, że procesem pierwotnym, jakiemu ulega barwnik, jest przeniesienie elektronu od anionu boranowego.



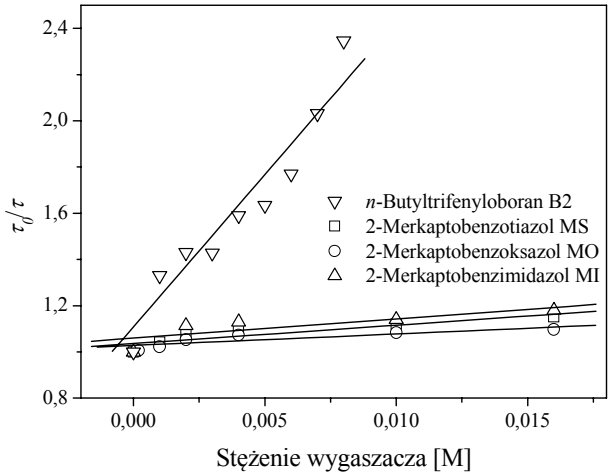
Rys. 87. Wpływ *n*-butylotrifenyloboranu na zanik fluorescencji jodku N,N'-dietylotiokarbocyjaniny (**XXIVA**) w roztworze MP-EtAc (1:9). Wklejka: krzywe zaniku stanu wzbudzonego barwnika (opracowano na podstawie [131])

Wygaszanie fluorescencji jodku N,N'-dietylooksokarbocyjaniny (**XXIVB**) w obecności soli boranowej (B2), estru N-metylopikoliny oraz merkaptanów przedstawiają rysunki 88 i 89.

Wartości $k_q\tau$ (k_q – stała szybkości wygaszania, τ – czas życia stanu wzbudzonego barwnika) dla wszystkich badanych koinicjatorów, mieszczą się w zakresie od 5,01 M^{-1} dla pochodnej 1,3,5-triazyny do 11,78 M^{-1} dla soli *n*-butylotrifenyloboranowej. Dla układu barwnik/sól boranowa wartości te są dużo większe niż dla pozostałych koinicjatorów.



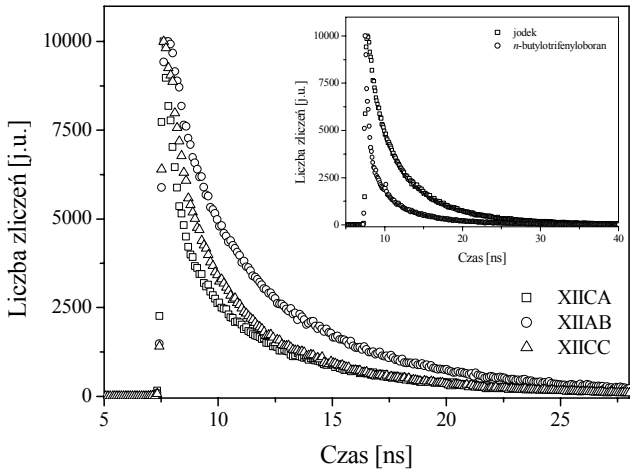
Rys. 88. Zależność Sterna-Volmera dla procesu wygaszania fluorescencji barwnika monokationowego: jodku N,N'-dietylooksokarbocyjaniny (**XXIVB**) przez sól boranową (**B2**) i ester N-metylopikoliny (**E1B**) (opracowano na podstawie [221])



Rys. 89. Zależność Sterna-Volmera dla procesu wygaszania fluorescencji barwnika monokationowego: jodku N,N'-dietylooksokarbocyjaniny (**XXIVB**) przez sól boranową (**B2**) i merkaptany (**MS**, **MO**, **MI**) (opracowano na podstawie [236])

Można więc wnioskować, że procesem pierwotnym w trójskładnikowym układzie fotoinicjującym barwnik cyjaninowy/sól boranowa/drugi koinicjator jest reakcja pomiędzy solą boranową a barwnikiem w stanie wzbudzonym. Czas życia fluorescencji jodku N,N'--dietylooksokarbocyjaniny (**XXIVB**) w mieszaninie octan etylu:1-metylo-2-pirolidon (9:1) wynosi 95 ps. Dodatek soli *n*-butylotrifenyloboranowej w ilości 1×10^{-4} M powoduje skrócenie czasu życia stanu wzbudzonego barwnika do 62 ps.

Czasy życia fluorescencji trójkationowych barwników karbocyjaninowych oraz wielokationowych barwników monometinowych przedstawiono na rysunku 90 [132].



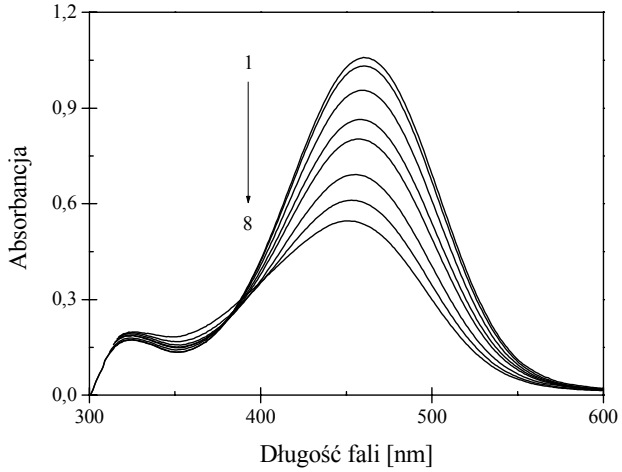
Rys. 90. Wpływ budowy barwnika monometinowego (**XII**) na czas życia fluorescencji. Zanik fluorescencji mierzono w roztworze 1-metylo-2-pirolidon/octan etylu (1:4). Wklejka: wpływ anionu *n*-butylotrifenyloboranowego na czas życia fluorescencji barwnika trójkationowego (**XXIAA**) (opracowano na podstawie [132])

Czas życia stanu wzbudzonego sensybilizatora zależy od jego struktury. W przypadku trójkationowych barwników tiokarbocyjaninowych mieści się w zakresie od 200 do 1440 ps. Czasy życia fluorescencji barwników oksokarbocyjaninowych są krótsze. Krzywe zaniku fluorescencji barwników monometinowych są zależnościami wieloeksponencjalnymi. Najkrótsze czasy życia wynoszą około 0,5 ns, natomiast najdłuższe od 6 do 9 ns. Udział konformeru o najkrótszym czasie życia fluorescencji wynosi od 5 do 10%. Aby wyjaśnić wpływ donora elektronu (anionu *n*-butylotrifenyloboranowego) na absorbujący światło barwnik wyznaczono zależności zmian czasu życia fluorescencji barwnika od stężenia koinicjatora (zależności Sterna-Volmera) (równanie (5)).

Wyznaczone stałe szybkości wygaszania k_q wzbudzonego stanu singletowego barwnika cyjaninowego przez drugi koinicjator są rzędu 10^{10} $M^{-1}\cdot s^{-1}$ (proces kontrolowany przez dyfuzję). Stałe szybkości wygaszania k_q przez anion boranowy wynoszą odpowiednio dla monokationowych barwników około 10^{12} $M^{-1}\cdot s^{-1}$, około 2×10^{11} $M^{-1}\cdot s^{-1}$ dla trójkationowych barwników karbocyjaninowych, natomiast dla barwników monometinowych około 1×10^{11} $M^{-1}\cdot s^{-1}$ [131]. Stałe szybkości wygaszania dla pary jonowej barwnik/boran są większe niż powszechnie obserwowane dla procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu, gdyż tworzenie pary jonowej eliminuje ograniczenie spowodowane przez proces dyfuzji. Stałe szybkości wygaszania wzbudzonego stanu singletowego barwnika przez pozostałe koinicjatory (pochodną 1,3,5-triazyny, sól N-alkoksypirydyniową lub ester N-metylopikoliny) są o jeden rząd wielkości mniejsze niż w przypadku soli boranowej [53, 219, 233, 236].

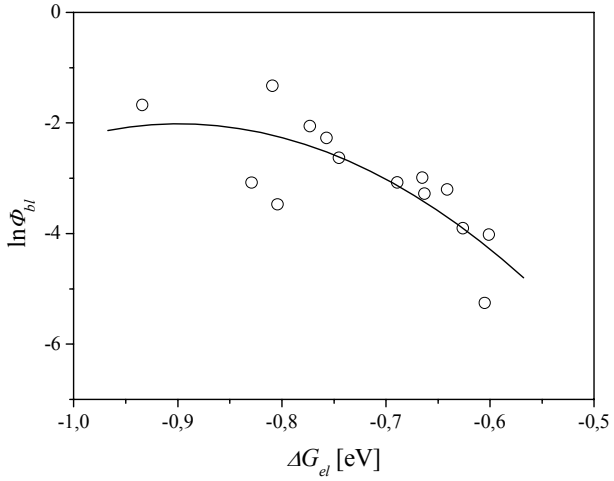
4.4. WPŁYW PROCESU WYBIELANIA SENSYBILIZATORA NA SZYBKOŚĆ POLIMERYZACJI

Produkty przeniesienia elektronu w badanych układach oprócz inicjowania polimeryzacji mogą powodować również fotowybielanie barwnika (rys. 91) [29].

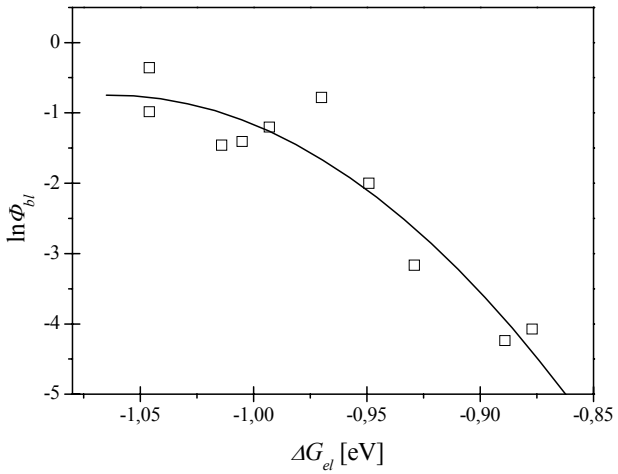


Rys. 91. Zmiany w elektronowym widmie absorpcji soli *sec*-butylotrifenyloboranowej barwnika 3-etylo-2-(*p*-N,N-dimetyloamino-2-metylostyrylo)benzoksazolu (**XVC B3**) w trakcie naświetlania laserem argonowym w roztworze octanu etylu. Czasy naświetlania: (1) 0 s, (2) 2 s, (3) 20 s, (4) 50 s, (5) 90 s, (6) 210 s, (7) 510 s, (8) 1 110 s (opracowano na podstawie [29])

Proces fotoredukcji barwnika zachodzący bez udziału monomeru powinien także pokazywać charakterystyczną zależność pomiędzy szybkością przeniesienia elektronu a wydajnością kwantową wybielania (rys. 92 i 93) [30, 48].



Rys. 92. Zależność pomiędzy wydajnością kwantową procesu wybielania barwników hemicyjaninowych w obecności soli *n*-butylotrifenyloboranowej a wartością potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu w roztworze octanu etylu (opracowano na podstawie [48])

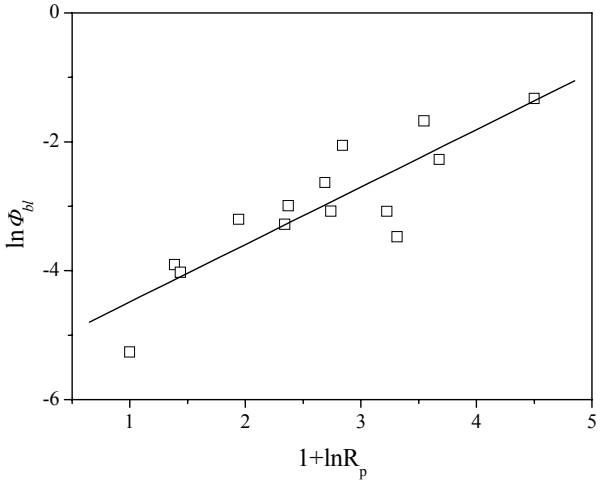


Rys. 93. Zależność pomiędzy wydajnością kwantową procesu wybielania barwników hemicyjaninowych w obecności soli *sec*-butylotrifenyloboranowej a wartością potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu w roztworze octanu etylu (opracowano na podstawie [30])

Wydajność kwantowa wybielania może być opisana za pomocą zależności Marcusa. Na podstawie mechanizmu reakcji zachodzących w dwuskładnikowych układach po absorpcji światła (schemat 4) wiadomo, że produkt wybielania tworzy się w wyniku re-

akcji pomiędzy rodnikami barwnika a alkilowymi, powstałymi zarówno z donora jak i akceptora elektronu. Reakcja ta może zmniejszać szybkość inicjowania polimeryzacji. Wydajności kwantowe wybielania mieszczą się w zakresie od 0,014 do 0,85 [30, 48]. W przypadku niektórych układów fotoinicjujących wydajność kwantowa tego procesu zbliżona jest do wartości wydajności kwantowej tworzenia wolnych rodników (Φ = 1 dla *n*-butylowych, 0,78 – *sec*-butylowych) [30, 55]. Można zatem wnioskować, że wybielanie barwnika może współzawodniczyć z procesem inicjowania i w konsekwencji zmniejszać szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej.

Jednak dla niektórych układów fotoinicjujących posiadających duże wartości wydajności kwantowej wybielania szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej jest większa niż dla układów charakteryzujących się małą wydajnością kwantową procesu fotowybielania. W tym przypadku szybkość polimeryzacji jest proporcjonalna do wydajności kwantowej tego procesu (rys. 94) [48].



Rys. 94. Zależność logarytmu naturalnego z szybkości polimeryzacji mieszaniny TMPTA/MP od wydajności kwantowej wybielania dla soli *n*-butylotrifenyloboranowych barwników hemicyjaninowych (opracowano na podstawie [48])

4.5. TERMODYNAMIKA PROCESU TWORZENIA WOLNYCH RODNIKÓW I ZASTOSOWANIE TEORII MARCUSA DO OPISU KINETYKI POLIMERYZACJI WOLNORODNIKOWEJ WIELOFUNKCYJNYCH AKRYLANÓW

Jak wspomniano wcześniej, tworzenie wolnych rodników w badanych układach fotoinicjujących jest wynikiem przeniesienia elektronu (PET). Dyskusja nad fotochemią soli boranowych barwników polimetinowych powinna więc uwzględniać oszacowanie termodynamicznej siły napędowej procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu. Warunkiem spontanicznego przeniesienia elektronu jest ujemna wartość potencjału termodynamicznego aktywacji tego procesu (równanie Rehma-Wellera) (równanie (40)) [245].

$$\Delta G_{el}=E_{ox}\,(D^{\bullet+}/D) - E_{red}\,(A/\,A^{\bullet-}) - Ze^2/\varepsilon a - E_{00} \qquad (40)$$

gdzie E_{ox} ($D^{\bullet+}$/D) oznacza potencjał utleniania donora elektronu, E_{red} (A/ $A^{\bullet-}$) – potencjał redukcji akceptora elektronu, $Ze^2/\varepsilon a$ jest energią oddziaływań Coulombowskich (pomijana w rozpuszczalnikach o dużej stałej dielektrycznej), zaś E_{00} to energia przejścia $0 \rightarrow 0$ sensybilizatora.

Przeniesienie elektronu współzawodniczy z pozostałymi procesami dezaktywacji stanu wzbudzonego. O efektywności tego procesu decyduje jego egzotermiczność.

Wartość potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu obliczono dla dwóch przypadków:

- przeniesienia elektronu od anionu boranowego do barwnika w stanie wzbudzonym przy użyciu potencjałów utleniania koinicjatora (1,16 V oraz 0,78 V odpowiednio soli *n*- i *sec*-butylotrifenyloboranowej) oraz redukcji sensybilizatora; ten szybki i nieodwracalny proces prowadzi do otrzymania rodników butylowych jako produktów rozpadu rodnika boranylowego,
- przeniesienia elektronu od barwnika w stanie wzbudzonym do koinicjatora stosując potencjały redukcji drugiego koinicjatora (E_{red}) oraz utleniania stanu wzbudzonego barwnika (E_{ox}^*).

W przypadku dwuskładnikowych układów zawierających sól boranową barwnika polimetinowego wydajność tworzenia rodników butylowych, a w konsekwencji, szybkość polimeryzacji zależą od obserwowanej szybkości przeniesienia elektronu od anionu boranowego do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym.

Jeśli przeniesienie elektronu nie zależy od dyfuzji, jego szybkość determinuje szybkość polimeryzacji. W takim przypadku szybkość polimeryzacji wzrasta ze wzrostem wartości $-\Delta G_{el}$, aż do osiągnięcia wartości kontrolowanej przez dyfuzję. W obszarze tym szybkość przeniesienia elektronu nie wpływa na szybkość polimeryzacji (nie zależy od ΔG_{el}). Wtedy na szybkość tego procesu wpływają inne czynniki (na przykład reaktywność pierwotnych rodników) [235, 246]. Efektywność przeniesienia elektronu zmniejsza się, gdy zwiększa się lepkość mieszaniny polimeryzującej. Dlatego tworzenie wolnych rodników w wyniku przeniesienia elektronu jest efektywne tylko w początkowym okresie polimeryzacji.

Marcus [39] zaproponował prostą metodę pozwalającą przewidzieć kinetykę procesu przeniesienia elektronu na podstawie termodynamicznych i spektroskopowych właściwości donora i akceptora elektronu [50, 59].

Użycie soli boranowych barwników polimetinowych daje możliwość zastosowania tej teorii do opisu kinetyki polimeryzacji inicjowanej w wyniku wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu. W przypadku takich układów fotoinicjujących zmiana energii swobodnej procesu przeniesienia elektronu nie ma wpływu na rodzaj tworzących się wolnych rodników.

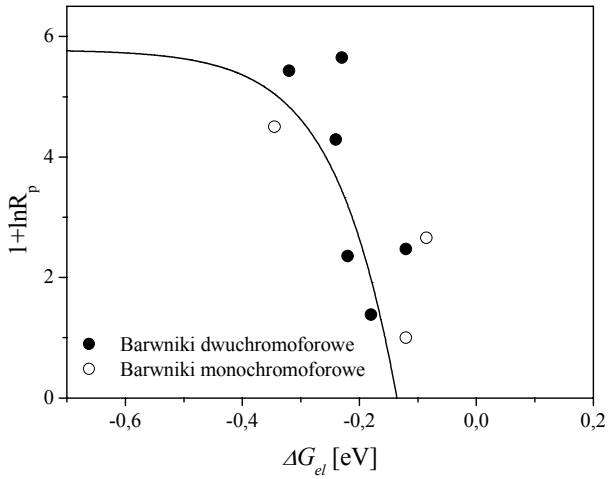
Gdy proces polimeryzacji zachodzi w mieszaninie o bardzo dużej lepkości, jej szybkość wyraża się za pomocą poniższego równania [247, 248]:

$$\ln R_p = A - \left(\frac{\lambda + \Delta G_{el}}{8\lambda RT} \right)^2 \tag{41}$$

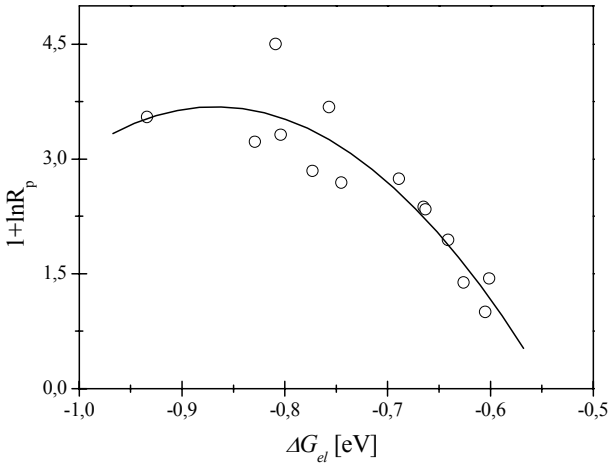
gdzie A dla początkowego czasu polimeryzacji jest sumą: $\ln k_p - 0{,}5 k_t + 1{,}5 \ln[M] + 0{,}5 \ln I_a$ (k_p, k_t są odpowiednio stałymi szybkości procesu propagacji i terminacji, $[M]$ jest stężeniem monomeru, I_a jest natężeniem zaabsorbowanego światła), λ to energia reorganizacji niezbędna do osiągnięcia zmian we wzbudzonej cząsteczce i cząsteczkach rozpuszczalnika.

Jeżeli szybkość polimeryzacji zależy od szybkości procesu pierwotnego, tj. przeniesienia elektronu, obserwuje się paraboliczną zależność pomiędzy logarytmem z szybkości polimeryzacji a zmianą energii swobodnej ΔG_{el}.

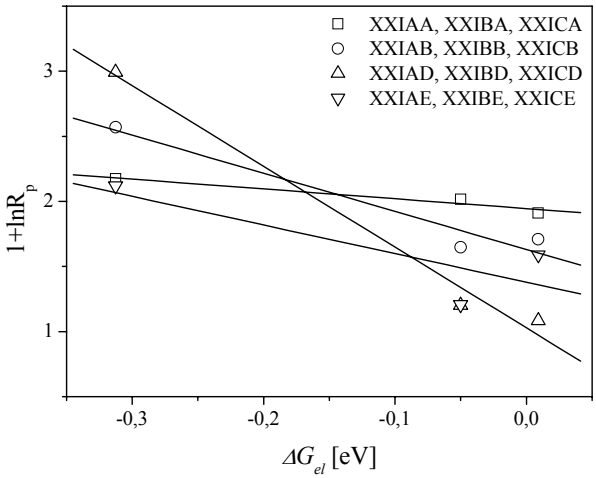
Dla wybranych układów fotoinicjujących zależność tę pokazują rysunki 95÷97 [48, 129, 131].



Rys. 95. Szybkość polimeryzacji R_p mieszaniny TMPTA/MP (9:1) jako funkcja potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu od anionu boranowego do sensybilizatora we wzbudzonym stanie singletowym (opracowano podstawie [129])



Rys. 96. Zależność Marcusa dla soli *n*-butylotrifenyloboranowych wybranych barwników hemicyjaninowych (opracowano na podstawie [48])



Rys. 97. Zależność szybkości polimeryzacji od wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu od anionu *n*-butylotrifenyloboranowego do trójkationowych barwników karbocyjaninowych we wzbudzonym stanie singletowym (**XXI**) posiadających różne chromofory oraz ten sam kation organiczny przyłączony do pierścienia heterocyklicznego (opracowano na podstawie [131])

Dla większości badanych układów obserwuje się wzrost szybkości polimeryzacji wolnorodnikowej wraz ze wzrostem siły napędowej przeniesienia elektronu [30, 249, 250].

Różne współczynniki kierunkowe liniowych zależności otrzymanych dla soli boranowych trójkationowych barwników karbocyjaninowych (**XXI B2**) posiadających ten sam organiczny kation przyłączony poprzez łańcuch alifatyczny do atomu azotu pierścienia heterocyklicznego spowodowane są prawdopodobnie różnym stopniem dysocjacji soli boranowych kowalencyjnie połączonych z chromoforem. Dla tych układów fotoinicjujących stężenie anionu boranowego w bezpośrednim sąsiedztwie chromoforu jest różne, co wpływa na różną efektywność inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej [131].

Energie reorganizacji λ dla badanych barwników dwuchromoforowych oraz hemicyjaninowych wynoszą odpowiednio około -0,3 eV (-29 kJ·mol^{-1}) oraz około -0,8 eV (80 kJ·mol^{-1}). Wartości te są podobne do otrzymanych przez Schustera i współpracowników [9, 10] i potwierdzają postulat, że w wyniku przeniesienia elektronu powstają wolne rodniki, które mogą zainicjować proces polimeryzacji [55].

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zbadano efektywność dwu- i trójskładnikowych układów fotoinicjujących, w których jako sensybilizatory zastosowano nowe zsyntezowane barwniki polimetinowe.

Opracowano i wykonano syntezy kilkudziesięciu nowych barwników polimetinowych – pochodnych 2-metylobenzotiazolu, 2-metylobenzoksazolu, 2,3,3-trimetyloindoleniny zarówno o strukturze niesymetrycznej (hemicyjaniny), jak i symetrycznej (cyjaniny). Ponadto otrzymano również grupę mono- i wielokationowych barwników monometinowych.

Proste metody syntezy barwników polimetinowych dały możliwość modyfikacji ich budowy chemicznej i właściwości w żądanym kierunku. W pracy opisano właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne zsyntezowanych związków.

Barwniki polimetinowe w połączeniu z różnymi koinicjatorami (alkilotrifenyloboranem, aromatycznymi aminokwasami, kwasami tiokarboksylowymi, kwasami karboksylowymi, solami N-alkoksypirydyniowymi, solami N,N'-dialkoksybipirydylowymi, pochodnymi 1,3,5-triazyny, estrami N-metylopikoliny, heteroaromatycznymi merkaptanami czy cyklicznymi acetalami) mogą być stosowane jako sensybilizatory w komercyjnych bardzo efektywnych dwu- i wieloskładnikowych układach fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową monomerów wielofunkcyjnych w zakresie światła widzialnego.

W dwuskładnikowych układach fotoinicjujących, w których rolę koinicjatora pełnią sole alkilotrifenyloboranowe, inicjowanie polimeryzacji jest wynikiem przeniesienia elektronu od anionu boranowego do barwnika polimetinowego w stanie wzbudzonym. Rodniki alkilowe inicjujące polimeryzację powstają w wyniku rozerwania wiązania C-B w produkcie reakcji przeniesienia elektronu.

Na szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej monomerów wielofunkcyjnych, przez układy fotoinicjujące, zawierające barwnik polimetinowy/sól *n*-butylotrifenyloboranową istotny wpływ mają:

- struktura sensybilizatora,
- stężenie fotoinicjatora,
- stężenie koinicjatora.

W mieszaninie polimeryzującej sole *n*-butylotrifenyloboranowe barwników monokationowych są prawie całkowicie zdysocjowane. Tylko około 20% soli tworzy parę jonową, natomiast stopień dysocjacji soli *n*-butylotrifenyloboranowych barwników wielokationowych jest znacznie mniejszy i wynosi około 40% [49].

Wśród układów dwuskładnikowych najlepszymi fotoinicjatorami są pary jonowe utworzone z barwnika polimetinowego posiadającego ugrupowanie benzotiazolowe i anionu *n*-butylotrifenyloboranowego. Modyfikacja struktury barwnika, polegająca na wprowadzeniu podstawnika elektronodonorowego do ugrupowania styryliowego lub ciężkiego atomu do pierścienia fenylowego w ugrupowaniu benzotiazolowym, powoduje wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej.

Jednak szybkość inicjowania polimeryzacji przez takie dwuskładnikowe układy fotoinicjujące jest mniejsza niż obserwowana dla barwnikowych układów fotoinicjujących, w których w wyniku absorpcji promieniowania z zakresu światła widzialnego, generowany jest długo żyjący wzbudzony stan trypletowy sensybilizatora.

Poprawę efektywności inicjowania polimeryzacji przez sole boranowe barwników polimetinowych osiągnięto przez modyfikację struktury sensybilizatora lub/i składników układu fotoinicjującego.

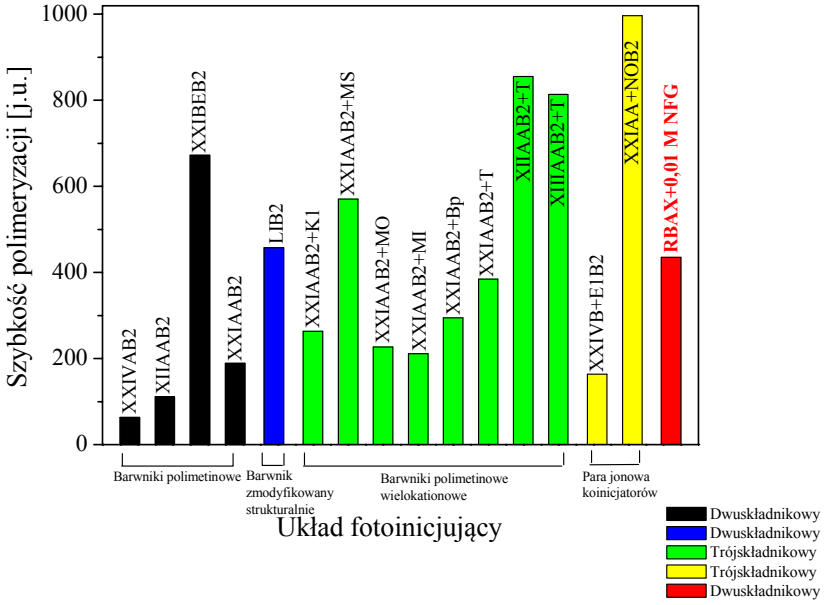
Opracowano kilka metod zwiększenia szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej poprzez:

- **modyfikację struktury barwnika przez wprowadzenie ugrupowania zawierającego drugi czwartorzędowy atom azotu, tj. syntezę wielokationowych monochromoforowych barwników polimetinowych lub zastosowanie wielochromoforowych barwników polimetinowych**. Przyłączenie dodatkowej grupy obdarzonej ładunkiem dodatnim do barwnika monokationowego powoduje zwiększenie stężenia donora elektronu w bezpośrednim sąsiedztwie chromoforu, a tym samym, zmniejszenie stopnia dysocjacji o około jeden rząd wielkości. Otrzymane wielokationowe sensybilizatory w parze jonowej z anionem boranowym wyraźnie zwiększają szybkość fotoinicjowania polimeryzacji w porównaniu z barwnikami monokationowymi; szybkość polimeryzacji jest porównywalna z szybkością inicjowania przez układy fotoinicjujące, w których sensybilizatorem jest barwnik tworzący wzbudzony stan trypletowy (róż bengalski/N-fenyloglicyna). Trójkationowe barwniki karbocyjaninowe w parze jonowej z anionami *n*-butylotrifenyloboranowymi są bardziej efektywnymi inicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej niż monokationowe barwniki karbocyjaninowe,
- **tworzenie dwóch różnych rodników inicjujących proces polimeryzacji.** Jest to możliwe poprzez **wprowadzenie drugiego koinicjatora do dwuskładnikowego układu fotoinicjującego**. Zastosowane układy trójskładnikowe zawierały barwnik polimetinowy (sensybilizator), anion *n*-butylotrifenyloboranowy (donor elektronu) i drugi koinicjator (kation N-alkoksypirydyniowy, pochodną 1,3,5-triazyny, N-alkilowy ester pikoliny, cykliczny acetal (akceptory elektronu w stanie podstawowym) lub merkaptan (donor atomu wodoru)). W trójskładnikowych układach fotoinicjujących donor i akceptor elektronu mogą występować w postaci obojętnych soli lub w parze jonowej. Zastosowanie par jonowych donor-akceptor elektronu dodatkowo zwiększa szybkość tworzenia wolnych rodników, co prawdopodobnie jest spowodowane częściowym wyeliminowaniem procesu dyfuzji, mającego wpływ na wydajność tworzenia wolnych rodników.

Dwa rodniki inicjujące polimeryzację można również otrzymać przez zastosowanie dwuskładnikowych układów fotoinicjujących, zawierających **barwnik polimetinowy z przyłączoną grupą alkoksylową lub grupą estru N-(pirydyno) metylowego kwasu difenylooctowego** przy czwartorzędowym atomie azotu pierścienia heterocyklicznego oraz sól *n*-butylotrifenyloboranową jako koinicjator. W pierwszym przypadku, w wyniku reakcji przeniesienia elektronu od anionu boranowego do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym, powstaje rodnik zlokalizowany na atomie azotu w ugrupowaniu pirydyniowym. Rodnik ten w bardzo krótkim czasie ulega fragmentacji, dając rodnik alkoksylowy. Dlatego też, podobnie jak w układzie trójskładnikowym, w mieszaninie polimeryzującej obok otrzymanych po procesie przeniesienia elektronu od anionu boranowego do sensybilizatora w stanie wzbudzonym rodników *n*-butylowych, istnieją inne rodniki zdolne do inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA. Zaletą barwników polimetinowych posiadających grupę alkoksylową przy czwartorzędowym atomie azotu jest to, że zastosowanie ich w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących eliminuje wpływ procesu dyfuzji na szybkość inicjowania poli-

meryzacji. Zastosowanie układu fotoinicjującego zawierającego barwnik o zmodyfikowanej strukturze, na przykład metylosiarczan N-metoksy-3-(*p*-pirolidynostyrylo)pirydyniowy oraz sól boranową B2, zwiększa szybkość polimeryzacji w porównaniu z niektórymi układami fotoinicjującymi zawierającymi niezmodyfikowany strukturalnie barwnik hemicyjaninowy/sól boranową. Modyfikacja barwnika hemicyjaninowego przez wprowadzenie do jego struktury grupy alkoksylowej zamiast grupy alkilowej powoduje 300-500-krotny wzrost szybkości polimeryzacji inicjowanej przez dwuskładnikowy układ fotoinicjujący: barwnik hemicyjaninowy/sól boranowa.

Uogólnione porównanie szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA przez wybrane układy fotoinicjujące przedstawia poniższy rysunek:



Szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez badane układy fotoinicjujące zależy od zmiany energii swobodnej procesu przeniesienia elektronu pomiędzy donorem a akceptorem elektronu, a także od reaktywności wolnych rodników tworzących się w wyniku procesów następczych, zachodzących po fotoindukowanym przeniesieniu elektronu.

Wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji przez pary jonowe barwnik polimetinowy/anion boranowy, w obecności drugiego koinicjatora, wynika ze specyficznej przestrzennej organizacji wszystkich składników układu fotoinicjującego. W trójskładnikowym kompleksie spotkaniowym, w wyniku reakcji następczych, powstają wolne rodniki mogące zainicjować proces polimeryzacji. Mechanizm procesów pierwotnych i wtórnych zachodzących w układach trójskładnikowych został ustalony na podstawie wyników laserowej fotolizy błyskowej.

Naświetlanie światłem widzialnym trójskładnikowego układu zawierającego: barwnik polimetinowy/*n*-butylotrifenyloboran/II koinicjator powoduje utworzenie wzbudzonego stanu singletowego sensybilizatora. Dezaktywacja stanu wzbudzonego zachodzi w wyniku fluorescencji, fotoizomeryzacji lub procesu przeniesienia elektronu. W obec-

ności soli alkilotrifenyloboranowej barwnik ulega jednoelektronowej redukcji. Produktami tego procesu są rodnik barwnika cyjaninowego i rodnik boranylowy. W kolejnym etapie rozerwaniu ulega wiązanie C-B i powstają rodniki alkilowe inicjujące polimeryzację wolnorodnikową. Z kolei powstałe w procesie przeniesienia elektronu rodniki barwnika cyjaninowego w obecności drugiego koinicjatora mogą wziąć udział w kolejnym procesie przeniesienia elektronu. W reakcji wtórnej powstają kation sensybilizatora oraz produkt redukcji drugiego koinicjatora, który ulega dekompozycji, tworząc wolne rodniki inicjujące polimeryzację wolnorodnikową.

Odmienny mechanizm procesów pierwotnych i wtórnych ustalono dla trójskładnikowego układu fotoinicjującego zawierającego barwnik polimetinowy, sól *n*-butylotrifenyloboranową i heteroaromatyczny merkaptan. Na podstawie obliczonych wartości zmiany energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu i laserowej fotolizy błyskowej stwierdzono, że w takim układzie zachodzą dwa konkurencyjne procesy przeniesienia elektronu. Stałe szybkości wygaszania wzbudzonego stanu singletowego barwnika polimetinowego przez merkaptan zależą od szybkości dyfuzji i są o jeden rząd wielkości mniejsze niż dla układu zawierającego sól *n*-butylotrifenyloboranową. Proces przeniesienia elektronu od heteroaromatycznego merkaptanu do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym powoduje wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe barwników polimetinowych w obecności heteroaromatycznych merkaptanów.

Podsumowując, połączenie soli N-alkoksypirydyniowej, pochodnej 1,3,5-triazyny, N-alkilowej pochodnej estru pikoliny, cyklicznego acetalu lub merkaptanu oraz soli alkilotrifenyloboranowej z barwnikiem polimetinowym o odpowiedniej strukturze daje barwnikowy układ fotoinicjujący, który w wyniku absorpcji jednego kwantu światła tworzy dwa różne rodniki inicjujące polimeryzację, co znacznie zwiększa szybkość tego procesu. Na szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej istotny wpływ ma budowa drugiego koinicjatora, który w wyniku rozpadu produktu powstałego w procesie następczym (przeniesienie elektronu od rodnika barwnika) daje rodniki inicjujące polimeryzację.

Największy wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji obserwowany jest w przypadku pochodnych 1,3,5-triazyny i soli N-alkoksypirydyniowych stosowanych, jako drugi koinicjator, w trójskładnikowych układach fotoinicjujących. Szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez sole boranowe trójkationowych barwników cyjaninowych oraz wielokationowych barwników monometinowych w obecności drugiego koinicjatora jest większa niż obserwowana szybkość polimeryzacji inicjowanej przez układ **RBAX-NFG** (typowy trypletowy układ fotoinicjujący).

Efektywność inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez trójskładnikowe barwnikowe układy fotoinicjujące zależy od:

- szybkości pierwotnego procesu przeniesienia elektronu,
- szybkości rozerwania wiązania węgiel-bor,
- szybkości drugiego procesu przeniesienia elektronu (proces następczy),
- szybkości rozerwania wiązania azot-tlen, szybkości rozerwania wiązania węgiel-chlor lub szybkości rozerwania wiązania węgiel-tlen prowadzących do otrzymania wolnych rodników,
- reaktywności wolnych rodników.

Przedstawiono również przykłady dwu- i trójskładnikowych barwnikowych układów fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową triakrylanu, zawierających barwnik tiokarbocyjaninowy, heteroaromatyczny merkaptan i pochodną 1,3,5-triazyny.

W układach tych przeniesienie elektronu pomiędzy barwnikiem w stanie wzbudzonym a donorem elektronu współzawodniczy z procesem przeniesienia elektronu od barwnika w stanie wzbudzonym do akceptora elektronu w stanie podstawowym.

Szybkość inicjowania polimeryzacji przez dwuskładnikowy układ: barwnik tiokarbocyjaninowy/pochodna 1,3,5-triazyny jest porównywalna z obserwowaną szybkością polimeryzacji inicjowanej przez sól *n*-butylotrifenyloboranową tego barwnika. Dwukrotny wzrost szybkości polimeryzacji wolnorodnikowej osiągnięto przez wprowadzenie do dwuskładnikowego układu fotoinicjującego heteroaromatycznego merkaptanu jako drugiego koinicjatora. Zaproponowano mechanizm (utleniająco-redukujący) procesów zachodzących po absorpcji światła i prowadzących do otrzymania rodników inicjujących polimeryzację wolnorodnikową w trójskładnikowych układach fotoinicjujących. Reakcjami pierwotnymi są dwa konkurencyjne procesy: przeniesienia elektronu od heteroaromatycznego merkaptanu do barwnika tiokarbocyjaninowego we wzbudzonym stanie singletowym i przeniesienie elektronu od sensybilizatora w stanie wzbudzonym do pochodnej 1,3,5-triazyny w stanie podstawowym. Merkaptan jest więc donorem elektronu powodującym redukcję barwnika, a pochodna 1,3,5-triazyny jest akceptorem elektronu prowadzącym do utlenienia barwnika. W wyniku tych reakcji powstają rodniki: tiylowy i triazynometylowy inicjujące polimeryzację wolnorodnikową.

Efektywnymi inicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej w zakresie światła widzialnego mogą być również dwuskładnikowe układy fotoinicjujące zawierające niejonowe barwniki hemicyjaninowe w obecności różnych koinicjatorów. Największą szybkość inicjowania polimeryzacji obserwuje się dla układu zawierającego sól N,N'--dialkoksybipirydylową pełniącą rolę koinicjatora (akceptor elektronu w stanie podstawowym). Wydajność kwantowa procesu polimeryzacji dla takich układów fotoinicjujących wynosi 100. Szybkość polimeryzacji inicjowanej przez układy zawierające niejonowy barwnik hemicyjaninowy i koinicjator zależy od siły napędowej procesu przeniesienia elektronu pomiędzy donorem elektronu a akceptorem elektronu, a także od reaktywności wolnych rodników otrzymanych w wyniku reakcji następczych po procesie przeniesienia elektronu pomiędzy cząsteczką barwnika a donorem elektronu (lub akceptorem elektronu w stanie podstawowym).

Do opisu kinetyki fotoinicjowanej polimeryzacji wolnorodnikowej zastosowano teorię Marcusa. Dla badanych układów fotoinicjujących obserwuje się typową zależność logarytmu szybkości polimeryzacji od zmiany energii swobodnej procesu przeniesienia elektronu.

Fotoredukcja barwników polimetinowych prowadzi do otrzymania produktów wybielenia. Szybkość fotowybielania konkuruje z szybkością fotoinicjowanej polimeryzacji wolnorodnikowej.

Określono właściwości solwatochromowe wybranych niejonowych barwników polimetinowych, barwników cyjaninowych pochodnych 2-metylobenzotiazolu, dwukationowych dwuchromoforowych barwników hemicyjaninowych. Wyznaczono wartości momentów dipolowych dla 3 niejonowych barwników hemicyjaninowych, 18 jodków 3-etylo-2-(*p*-podstawionego styrylo)benzotiazolu oraz 6 dwukationowych dwuchromoforowych barwników hemicyjaninowych pochodnych 2-metylobenzotiazolu, 2-metylobenzoksazolu, 2,3,3-trimetyloindoleniny, w stanach podstawowym i wzbudzonym, przy zastosowaniu metody opartej na przesunięciu pasm absorpcji i fluorescencji wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika. Elektronowe widma absorpcji i widma fluorescencji badanych barwników zarejestrowano w kilkunastu rozpuszczalnikach. Wzbudzenie elektronowe barwnika hemicyjaninowego powoduje wewnątrzcząsteczkowe przeniesie-

nie ładunku z atomu azotu w grupie fenylowej na atom azotu ugrupowania heterocyklicznego. Rodzaj podstawnika w pierścieniu fenylowym ugrupowania styryliowego ma istotny wpływ na elektronowe widma absorpcji barwników hemicyjaninowych, a także na wartość przesunięcia Stokesa.

Barwniki hemicyjaninowe wykazujące właściwości solwatochromowe stosowano także jako sondy spektroskopowe zarówno w badaniu kinetyki inicjowanej termicznie polimeryzacji metakrylanu metylu, jak również inicjowanej fotochemicznie polimeryzacji wolnorodnikowej triakrylanu 2-etylo-(2-hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu TMPTA. Przedstawiono zależności zmian intensywności fluorescencji sondy wraz ze zmianą stopnia konwersji monomeru w czasie polimeryzacji inicjowanej termicznie lub fotochemicznie. Zachowanie sond spektroskopowych zależy od rodzaju stosowanego monomeru (monofunkcyjny monomer metakrylan metylu MMA, monomer wielofunkcyjny triakrylan 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu TMPTA). W przypadku monomeru monofunkcyjnego gwałtowny wzrost intensywności fluorescencji sondy obserwuje się dla wysokich wartości stopnia konwersji metakrylanu metylu, tj. około 70-80%. Dla niskich stopni konwersji MMA wzajemne oddziaływanie mieszaniny monomer-polimer z małą cząsteczką sondy jest podobne do oddziaływania z rozpuszczalnikiem o małej lepkości. W przypadku monomerów wielofunkcyjnych punkt żelu osiągany jest poniżej stopnia konwersji monomeru wynoszącego 5% [251]. Przy wyższych stopniach konwersji monomeru cząsteczka sondy jest otoczona przez sieć polimeru, co zmniejsza wydajność bezpromienistej dezaktywacji stanu emisyjnego i powoduje wzrost intensywności fluorescencji. Obserwowane różnice w zachowaniu się sondy spektroskopowej w czasie polimeryzacji mono- i wielofunkcyjnych monomerów wynikają z różnic w budowie przestrzennej polimeru liniowego i polimeru usieciowanego.

Jako sond spektroskopowych w badaniu przebiegu inicjowanej fotochemicznie polimeryzacji wolnorodnikowej triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu zastosowano 8 różnych barwników styrylochinolinowych oraz 6 dwuchromoforowych dwukationowych barwników hemicyjaninowych, pochodnych 2-metylobenzotiazolu, 2-metylobenzoksazolu i 2,3,3-trimetyloindoleniny. Wraz ze wzrostem stopnia przereagowania wiązań podwójnych obserwowano wzrost intensywności fluorescencji sondy. Efektywność (czułość) badanych sond zależy od rodzaju podstawnika w ugrupowaniu styryliowym barwnika.

Nowatorskim aspektem pracy była chemiczna modyfikacja struktury sensybilizatora oraz wprowadzenie drugiego koinicjatora do barwnikowych układów fotoinicjujących, co przyczyniło się do zwiększenia szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA. W wielu przypadkach porównywalnych z szybkością inicjowania przez barwnikowe dwuskładnikowe układy fotoinicjujące, w których po absorpcji światła sensybilizator tworzy długo żyjący wzbudzony stan trypletowy. Ponadto wyjaśniono mechanizmy procesów pierwotnych i wtórnych zachodzących w trójskładnikowych układach fotoinicjujących po absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego.

LITERATURA

[1] Nenkataraman K., The Chemistry of Synthetic Dyes. Vol. II. Academic Press, New York, San Francisco, London, p. 1143, 1952.
[2] West W., Gillman P.B., [in:] The Theory of the Photographic Process. James T.J. (ed.), Macmillian New York, p. 277, 1977.
[3] West W., Photograph. Sci. Eng., 18, 35, 1974.
[4] Sturmier D.M., [in:] Weissberger A., Taylor E.C. (eds) Special Topics in Heterocyclic Chemistry, Wiley, New York, p. 441, 1977.
[5] Fabian J., Hartmann H., Light Absorption of Organic Colorants, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
[6] Smitch W.V., Sorokin P.P., The Laser, McGraw-Hill (ed.), New York, chap 42, 1966.
[7] Krieg M., Redmond R.W., Photochem. Photobiol., 57, 472, 1993.
[8] Meyer Y.H., Pittman M., Plaza P., J. Photochem. Photobiol. A Chem, 114, 1, 1998.
[9] Chatterjee S., Gottschalk P., Davis P.D., Schuster G.B., J. Am. Chem. Soc., 110, 2326, 1988.
[10] Chatterjee S., Davis P.D., Gottschalk P., Kurz M.E., Sauerwein B., Yang X., Schuster G.B, J. Am. Chem. Soc., 112, 6329, 1990.
[11] Matsui F., Optical Recording Systems, Plenum, New York, 1990.
[12] Kovalska V.B., Volkova K.D., Losytskyy M.Y., Tolmachev O.I., Balanda A.O., Yarmoluk S.M., Spectrochim. Acta A, 65, 271, 2006.
[13] Haugland R.P., Handbook of Fluorescence Probes and Research Products, 9th eds. Molecular Probes Inc. 1985.
[14] Bydin Yu.F., Zh. Fiz. Khim., 28, 305, 1954.
[15] Dobrovolski N.F., Tr. Kharkovski Med. Inst., 15, 387, 1958.
[16] Babenko S., Zh. Analit. Khim., 13, 496, 1958.
[17] Sawicki E., Hauser T.R., Stanley T.W., Elbert W., Anal. Chem. 33, 93, 1961.
[18] Sawicki E., Hauser T.R., Wilson R., Anal. Chem., 34, 505, 1962.
[19] Elderfield R.C., Covey I.S., Geiduschek J.B., Meyer W.L., Ross A.B., Ross J.H., J. Org. Chem., 23, 1749, 1958.
[20] Soper S.A., Mattingly Q.L., J. Am. Chem. Soc., 116, 3744, 1994.
[21] Stears R.L., Martinsky T., Schena M., Nat. Med., 9, 140, 2003.
[22] Henegariu O., Heerema N.A., Wright L.L., Bray-Ward P., Ward D.C., Vance G.H., Cytometry, 43, 101, 2001.
[23] Eggrling C., Brand L., Seidel C.A., Fries J., Bioimaging, 5, 105, 1997.
[24] Chen C., Qi X., Zhou B., J. Photochem. Photobiol. A, 109, 155, 1997.
[25] Kietzmann R., Ehret A., Spitler M., Willig F., J. Am. Chem. Soc., 115, 1930, 1993.
[26] Spitler M.T., Ehret A., Kietzmann R., Willig F., J. Phys. Chem., 101, 2552, 1997.
[27] Emmelius M., Pawlowski G., Vollman H.W., Angew. Chem. int ed Eng., 28, 1445, 1989.
[28] Tocho J.O., Duchowicz R., Scaffardi L., Blimes G.M., Dipaolo R., Murphy M., Trends Phys. Chem., 3, 31, 1992.
[29] Kabatc J., Jędrzejewska B., Pączkowski J., Polymer Bulletin, 54, 409, 2005.
[30] Jędrzejewska B., Kabatc J., Pączkowski J., Polimery, 6, 418-423, 2005.

[31] Shirai M., Suyama K., Tsunooka M., Trends Photochem. Photobiol., 5, 169, 1999.
[32] Crivello J.V., Kong S., J. Polym. Sci. Polym. Chem., 38, 1433, 2000.
[33] Fouassier J.P., Allonas X., Burget D., Progress in Organic Coatings, 47, 16-36, 2003.
[34] Jakubiak J., Rabek J.F., Polimery, 44, 447-470, 1999.
[35] Takemura F., Bull. Chem. Soc. Jpn., 35, 1073, 1962.
[36] Pączkowski J., Fotochemia Polimerów Teoria i Zastosowanie Wyd. UMK, Toruń, 2003.
[37] Kawamura K., Dye-linked Radical Generators for Visible Light Photoinitiating Polymerization. [in:] Photochemistry and UV Curing: New Trends, Fouassier J.P. (ed.), Research Signpost Kerala, India, 204-207, 2006.
[38] Oster G., Nature, 173, 300, 1954.
[39] Marcus R.A., J. Chem. Phys., 24, 966, 1956.
[40] Najbara J., Turka A., Fotochemia i Spektroskopia Optyczna, Ćwiczenia Laboratoryjne, WN PWN, Warszawa, 2009.
[41] Oevering H., Paddon-Row M.N., Heppener M., Oliver A.M., Cotsaris E., Verthoeven J.W., Hush N.S., J. Am. Chem. Soc., 109, 3258, 1987.
[42] Turro N.J., Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin/Cummings Publishing, California, 316, 1978.
[43] Kohler M., Ohngemach J., European Patent, 354458, 1990, Chem. Abstr., 113, 106437, 1990.
[44] Kawamura K., J. Photochem. Photobiol. Part A Chem., 162, 329, 2004.
[45] Pohlers G., Sciano J.C., Sinta R., Step E., J. Am. Chem. Soc., 121, 6167, 1999.
[46] Grotzinger C., Burget D., Jacques P., Fouassier J.P., Macromol. Chem. Phys., 202, 3513, 2001.
[47] Pączkowski J., Kucybała Z., Ścigalski F., Wrzyszczyński A., J. Photochem. Photobiol. Part A Chem., 159, 115-125, 2003.
[48] Kabatc J., Jędrzejewska B., Pączkowski J., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 41, 3017-3026, 2003.
[49] Kabatc J., Jędrzejewska B., Pączkowski J., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 44, 6345-6359, 2006.
[50] Kabatc J., Pietrzak M., Pączkowski J., Macromolecules, 31, 4651-4654, 1998.
[51] Kabatc J., Jędrzejewska B., Pączkowski J., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 38, 2365-2374, 2000.
[52] Jędrzejewska B., Kabatc J., Pietrzak M., Pączkowski J., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 40, 1433-1440, 2002.
[53] Kabatc J., Pączkowski J., Macromolecules, 38, 9985-9992, 2005.
[54] Lan L.Y, Schuster G.B., Tetrahedron Lett., 27, 4261, 1986.
[55] Kabatc J., Pietrzak M., Pączkowski J., J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, 287-295, 2002.
[56] Kabatc J., Jędrzejewska B., Bajorek A., Pączkowski J., J. Fluoresc., 16, 525-534, 2006.
[57] Kabatc J., Pączkowski J., Karolczak J., Polimery, 6, 425-433, 2003.
[58] Kabatc J., Pączkowski J., Polimery, 5, 321-328, 2003.
[59] Kabatc J., Kucybała Z., Pietrzak M., Ścigalski F., Pączkowski J., Polymer, 40, 735, 1999.
[60] Kabatc J., Pączkowski J., Polymer, 47, 2699, 2006.

[61] Kabatc J., Jędrzejewska B., Gruszewska M., Pączkowski J., Polymer Bulletin, 58, 691-701, 2007.
[62] Pączkowski J., Kabatc J., Jędrzejewska B., Polymethine Dyes as Fluorescence Probes and Visible-Light Photoinitiators for Free Radical Polymerization. Heterocyclic Polymethine Dyes, Synthesis, Properties and Application, [in:] series: Topics in Heterocyclic Chemistry, Strekowski Lucjan (ed.), Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, vol. 14, 183-220, 2008.
[63] Kabatc J., Two- and Three-Component Photoinitiating Systems Composed of Symmetrical Cyanine Dyes. The Kinetic and Mechanistic Studies., [in:] Basics and Aplications of Photopolymerization Reactions, Editor: Fouassier J.P., Allonas X., Research Signpost, Kerala, India, 2010.
[64] Ephardt H., Fromherz P., J. Phys. Chem., 93, 7717, 1989.
[65] Ephardt H., Fromherz P., J. Phys. Chem., 95, 6792, 1991.
[66] Fromherz P., J. Phys. Chem., 99, 7188-7192, 1995.
[67] Fromherz P., Heilemann A., J. Phys. Chem., 96, 6964, 1992.
[68] Strehmel B., Seifert H., Rettig W., J. Phys. Chem., 101, 2232, 1997.
[69] Jager W.F., Kudasheva D., Neckers D.C., Macromolecules, 29, 7351, 1996.
[70] Wróblewski S., Trzebiatowska K., Jędrzejewska B., Pietrzak M., Gawinecki R., Pączkowski J., J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 1909-1917, 1999.
[71] Ren K., Serguievski P., Gu H., Grinevich O., Malpert J.H., Neckers D.C., Macromolecules, 35, 898, 2002.
[72] Hassoon S., Sarker A., Polykarpov A.Y., Rodgers M.A.J., Neckers D.C., J. Phys. Chem., 100, 12386, 1996.
[73] Loutfy R.O., Pure Appl. Chem., 58, 1239, 1986.
[74] Jing D., Polymer 31, 110, 1990.
[75] Valdes-Aquilera O., Pathak C.P., Neckers D.C., Macromolecules 23, 689, 1990.
[76] Rettig W., Angew. Chem. Int ed, 25, 971, 1986.
[77] Van Ramesdonk H.J., Vos M., Verhoeven J.V., Möhlmann G.R., Tissink N.A., Meesen A.W., Polymer, 28, 951, 1987.
[78] Frahn M.S., Luthjens L.H., Warman J.M., Polymer, 44, 7933, 2003.
[79] Nishijama Y., Mito Y., Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn, 10, 139, 1967.
[80] Nishijama Y., J. Polym. Sci., Part C, 31, 353, 1970.
[81] Loutfy R.O., Macromolecules 14, 270, 1981.
[82] Loutfy R.O., J. Polym. Sci., Part B: Phys. 20, 825, 1982.
[83] Cho D., Mattice W.L., Porter L.J., Hemingway R.W., Polymer 30, 1955, 1989.
[84] Kamat P.V., Gupta S.K., Polymer 29, 1329, 1988.
[85] Wang F.W., Lowry R.E., Grant W.H., Polymer 25, 690, 1984
[86] Pączkowski J., Neckers D.C., Chemtracts-Macromol. Chem., 3, 75, 1992.
[87] Bricks J.L., Slominski J.L., Kudinova M.A., Tolmachev A.I., Rurack K., Resch-Genger U., Rettig W., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 132, 193, 2000.
[88] Bajorek A., Trzebiatowska K., Jędrzejewska B., Pietrzak M., Gawinecki R., Pączkowski J., J. Fluoresc., 14, 295, 2004.
[89] Kabatc J., Jędrzejewska B., Pączkowski J., J. Appl. Polym. Sci., 99, 207, 2006.
[90] Humin W., Yongacai J., Qingshan L., Xiaohong Z., Shikang W., J. Appl. Polym. Sci., 84, 909-915, 2002.
[91] Sirovatka K., Padon A.B., Scraton A.B., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 2057-2066, 2000.
[92] Kabatc J., Pączkowski J., J. Appl. Polym. Sci., 117, 2669-2675, 2010.

[93] Burged D., Grotzinger C., Fouassier J.P. [in:] Light Induced Polymerization Reactions. Trends in photochemistry and photobiology., Fouassier J.P. (ed.) Vol. 7., Trivandrum Trends., India, p. 71, 2001.
[94] Grotzinger C., Burged D., Jacques P., Fouassier J.P., Polymer, 44, 3671-3677, 2003.
[95] Fouassier J.P., Simonin-Catilaz L., J. Appl. Polym. Sci., 79, 1911, 2001.
[96] Fouassier J.P., Allonas X., Lalevee J., Visconti M., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 4531-4541, 2000.
[97] Burget D., Fouassier J.P., J. Chem. Soc. Faraday Trans, 94, 1849, 1998.
[98] Rubin M.B., Tetrahedron Lett., 45, 3931, 1969.
[99] Monroe B.M., Weiner S.A., J. Am. Chem. Soc., 91, 450, 1969.
[100] Pebber T.L., J. Am. Chem. Soc., 104, 7407-7413, 1982.
[101] Fouassier J.P., Reddalane A., Morlet-Savary F., Sumiyoshi I., Harada M., Kawabata M., Macromolecules, 27, 3349-3356, 1994.
[102] Fouassier J.P., Morlet-Savary F., Yamashita K., Imahashi S., J. Appl. Polym. Sci., 62, 1877-1885, 1996.
[103] Fouassier J.P., Morlet-Savary F., Yamashita K., Imahashi S., Polymer, 38, 1415-1421, 1997.
[104] Padon K.S., Scraton A.B., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 39, 715-723, 2001.
[105] Allonas X., Fouassier J.P., Kaji M., Miyasaka M., Hidaka T., Polymer, 42, 7627-7634, 2001.
[106] Burget D., Mallein C., Fouassier J.P., Polymer, 44, 7671-7678, 2003.
[107] Gómez M.L., Avila V., Montejano H.A., Previtali C.M., Polymer, 44, 2875-2881, 2003.
[108] Clark S.C., Hill D.J.T., Hoyle C.E., Jönsson S., Miller C.W., Shao L.Y., Polymer International, 52, 1701-1710, 2003.
[109] Yang J.Y., Neckers D.C., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 42, 3836-3841, 2004.
[110] Cavitt T.B., Hoyle Ch.E., Kalyanaraman V., Jönsson S., Polymer, 45, 1119-1123, 2004.
[111] Cavitt T.B., Phillips B., Hoyle Ch.E., Pan B., Hait S.B., Viswanathan K., Jönsson S., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 42, 4009-4015, 2004.
[112] Kim D., Scraton A., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 42, 5863-5871, 2004.
[113] Suzuki S., Emilie P., Urano T., Takahara S., Yamaoka T., Polymer, 46, 2238-2243, 2005.
[114] Oxman J.D., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 43, 1747-1756, 2005.
[115] Senyurt A.F., Hoyle Ch.E., European Polym. J., 42, 3133-3139, 2006.
[116] Gómez M.L., Previtali C.M., Montejano H.A., Polymer, 48, 2355-2361, 2007.
[117] Mauguière-Guyonnet F., Burget D., Fouassier J.P., Progress in Organic Coating, 59, 37-45, 2007.
[118] Nguyen Ch.K., Hoyle Ch.E., Yeon Lee T., Jönsson S., European Polym. J., 43, 172-177, 2007.
[119] Guo X., Wang Y., Spencer P., Ye Q., Yao X., Dental Materials, 24, 824-831, 2008.
[120] Ye Q., Park J., Topp E., Spencer P., Dental Materials, 25, 452-458, 2009.
[121] Tehfe M.A., Lalevee J., Allonas X., Fouassier J.P., Macromolecules, 42, 8669-8674, 2009.

[122] Crivello J.V., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 47, 866-875, 2009.
[123] Kim D., Stansbury J.W., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 47, 3131-3141, 2009.
[124] Tarzi O.I., Allonas X., Ley C., Fouassier J.P., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 48, 2594-2603, 2010.
[125] Kim D., Stansbury J.W., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 47, 887-898, 2009.
[126] Kim D., Scranton A.B., Stansbury J.W., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 47, 1429-1439, 2009.
[127] Kabatc J., Jędrzejewska B., Orliński P., Pączkowski J., Spectrochim. Acta, Part A, 62, 115-125, 2005.
[128] Kabatc J., Kaczorowska M., Jędrzejewska B., Pączkowski J., J. Appl. Polym. Sci., 108, 1636-1645, 2008.
[129] Kabatc J., Celmer A., Polymer, 50, 57-67, 2009.
[130] Bajorek A., Kabatc J., Pączkowski J., Dyes and Pigments, 82, 372-378, 2009.
[131] Kabatc J., Pączkowski J., J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. 47, 4636-4654, 2009.
[132] Kabatc J., Pączkowski J., Dyes and Pigments, 86, 133-142, 2010.
[133] Kabatc J., Jędrzejewska B., Pączkowski J., Macromol. Mater. Eng., 291, 646-654, 2006.
[134] Jędrzejewska B., Kabatc J., Pietrzak M., Pączkowski J., Dyes and Pigments, 58, 47-58, 2003.
[135] Kabatc J., Krzyżanowska E., Jędrzejewska B., Pietrzak M., Pączkowski J., J. Appl. Polym. Sci., 118,165-172, 2010.
[136] Kabatc J., Pączkowski J., J. Photochem. Photobiol., Part A Chem., 184, 184-192, 2006.
[137] Kabatc J., Zasada M., Pączkowski J., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 45, 3626-3636, 2007.
[138] Bakshiev N.G., Opt. Spectrosc. (USSR), 16, 821, 1964.
[139] Chamma P., Viallet C.R., Hebd. Sean. Acad. Sci., 270, 1901, 1970.
[140] Ghazy R., Azmin S.A., Shaheen M., El-Mekawey F., Spectrochim. Acta, Part A, 60, 187-191, 2004.
[141] Sharma V.K., Saharo P.D., Sharma N., Rastogi R.C., Ghoshal S.K., Mohan D., Spectrochim. Acta, Part A, 59, 1161, 2003.
[142] Inamdar S.R., Nadaf Y.F., Mulimani B.G., J. Mol. Structure (Teochem), 624, 47, 2003.
[143] Koti A.S.R., Bhattacharjee B., Haram N.S., Das R., Periasamy N., Sonawane N.D., Rangnekar D.W., J. Photochem. Photobiol., Part A, Chem., 137, 115, 2000.
[144] Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 29, 465, 1959.
[145] Mishra A., Behera G.B., Krishana M.M.G., Pariasamy N., J. Lumin., 92, 175-188, 2001.
[146] Postowski I.J., Puszkina L.N., Mazałow S.A., Zh. Obsh. Khim., 32, 2617-2624, 1962.
[147] Brooker L.G.S., Sprague R.H., J. Am. Chem. Soc., 63, 3203-3209, 1941.
[148] Brown D.M., Kon G.A.R., J. Chem. Soc., 2147-2153, 1948.
[149] Lamberts J.J.M., Schumacher D.R., Neckers D.C., J. Am. Chem. Soc., 106, 5879, 1984.

[150] Wrzyszczyński A., Pietrzak M., Pączkowski J., Macromolecules, 37, 41-44, 2004.
[151] Bobrowski K., Marciniak B., Hug G.L., J. Photochem. Photobiol., 81, 159, 1994.
[152] Gadiev N.I., Deligeorgiev T.G., Kim S.H., Dyes and Pigments, 48, 181-186, 1999.
[153] Colichman E.L, J. Am. Chem. Soc., 74, 1953-1954, 1952.
[154] Deligeorgiev T., Vasilev A., Tsvetkova T., Drexhage K.H., Dyes and Pigments, 75, 658-663, 2007.
[155] Brooker L.G.S., Keyes G., Williams W., J. Am. Chem. Soc., 64, 199, 1942.
[156] Beilenson B., Hamer F.M., J. Chem. Soc., 143, 1939.
[157] Attkins P.W., Physical Chemistry, WN PWN, Warszawa, 2007.
[158] Mishra A., Newkome G.R, Moorefield Ch.N., Godinez L.A., Dyes and Pigments, 58, 227-237, 2003.
[159] Godinez L.A., Patel S., Criss C.M., Kaifer A.E., J. Phys. Chem., 99, 17449, 1995.
[160] Botero M.H., Holzgrabe U., Kostenis E., Moher K., Trankle C.H., J. Med. Chem., 37, 1439-1445, 1994.
[161] Deligeorgiev T.G., Gadjev N.I., Timtcheva I.I., Maximova V.A., Katerinoloulos H.E., Fouaraki E., Dyes and Pigments, 44, 131-136, 2000.
[162] Kabatc J., J. Photochem. Photobiol., Part A Chemistry, 214, 74-85, 2010.
[163] Mishra R.K., Behera P.K., Mishra G.B., Behera B.K, J. Photochem. Photobiol., Part A, Chem., 116, 79, 1998.
[164] Loew L.M., Simpson L.L., Biophys. J., 34, 353, 1981.
[165] Gawinecki R., Kolehmainen E., Kauppinen R., J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 25, 1998.
[166] Suppan P., J. Mol. Spectrosc., 30, 17, 1969.
[167] Kawski A., Z. Naturforsch, A, 54, 379, 1991.
[168] Kawski A., Kukliński B., Bojarski P., Z. Naturforsch, A, 56, 407, 2001.
[169] Sheng S.J., El-Sayed M.A., Chem. Phys., 20, 61, 1977.
[170] Cyril P., Maged S.A., Aaron J.J., Michaela B., Alphonse T., Lamine C., Spectrosc. Lett., 27, 439, 1994.
[171] Fouassier J.P., Morlet-Savary F., Opt. Eng., 35, 304, 1996.
[172] Kabatc J., Ośmiałowski B., Pączkowski J., Spectrochim. Acta, Part A, 63, 524, 2006.
[173] Strehmel M., Younes V., Strehmel S., Wartewig S., Progr. Colloid Polym. Sci., 90, 1, 1992.
[174] Hermant R.M., Bakker N.A.C., Scherer T., Krijnen B., Verhoeven J.W., J. Am. Chem. Soc., 112, 1214, 1990.
[175] Porter G., Suppan P, Trans Faraday Soc., 61, 1664, 1965.
[176] Sheng S.J., El-Sayed M.A., Chem. Phys., 20, 61, 1977.
[177] Rettig W., Photoinduced Electron Transfer. [in:] Topics in Current Chemistry. Mattay J. (ed.), Springer Verlag, Berlin, p 93, 1994.
[178] Herstroeter W.G., J. Am. Chem. Soc., 95, 8686, 1973.
[179] Herstroeter W.G., J. Am. Chem. Soc., 97, 309, 1975.
[180] Hamer F.M., J. Chem. Soc., 1480-98, 1956.
[181] König W., J. Prak. Chem., 86, 166, 1921.
[182] Hamer F.M., J. Chem. Soc., 2796-2804, 1927.
[183] Mills W.H., Raper R., J. Org. Chem., 127, 2466, 1925.

[184] Binnemans K., Bex C., Venard A., De Leebeeck H., Görller-Walrand C., J. Molec. Liq., 83, 283-294, 1999.
[185] Szczepan M., Rettig W., Bricks Y.L., Słominski Y.L., Tolmachev A.I., J. Photochem. Photobiol., Part A, Chem., 124, 75-84, 1999.
[186] Wrzyszczyński A., Pączkowski J., Polimery, 49, 606-614, 2004.
[187] Kucybała Z., Pietrzak M., Osmańska K., Pączkowski J., Polym. J. Chem., 79, 851-866, 2005.
[188] Feely W.E., Beavers E.M., J. Am. Chem. Soc., 81, 4004-4007, 1959.
[189] Sarker A.M., Kaneko Y., Nikolaitchik A.V., Neckers D.C., J. Phys. Chem., 102, 5375, 1998.
[190] Hu S., Sarker A.M., Kaneko Y., Neckers D.C., Macromolecules, 31, 6476, 1998.
[191] Nicolas C., Borel M., Maurizis J.C., Gallais N., Rapp M., Ollier M., Verny M., Madelmont C.F., J. Labelled Compd. Radiopharm., 43, 585-594, 2000.
[192] Charitonow G.W., Czin L., Zh. Org. Khim., 16, 2388-2390, 1980.
[193] Valdes-Aquilera O., Pathak C.P., Shi J., Watson D., Neckers D.C., Macromolecules, 25, 541, 1992.
[194] Kovalska V.B., Kryvorotenko D.V., Balanda A.O., Losytskyy M.Y.O., Tokar V.P., Yarmoluk S.M., Dyes and Pigments, 67, 47-54, 2005.
[195] Mishra J.K., Behera R.K., Behera G.B., Indian J. Chem., 39B, 783, 2000.
[196] Mishra J.K., Behera G.B., Krishna M.M.G., Periasamy N., J. Fluoresc., 92, 157, 2001.
[197] Huang Y., Cheng T., Li F., Luo C., Huang C.H., Cai Z., J. Phys. Chem. B, 106, 10031-10040, 2002.
[198] Huang Y., Cheng T., Li F., Luo C., Huang C.H., Wang S., J. Phys Chem. B, 106, 10041-10050, 2002.
[199] Murphy S., Yang X., Schuster G.B., J. Org. Chem., 60, 241, 1995.
[200] Mishra A., Behera R.K., Behera B.K., Mishra B.K., Behera G.B., Chem. Rev., 100, 1973-2012, 2002.
[201] Netzel T.L, Nafisi K.N., Zhao M., Lenhard J.R., Johnson I., J. Phys. Chem., 99, 17936-17947, 1995.
[202] Hannah K.C., Armitage B.A., Acc. Chem. Res., 37, 845-853, 2004.
[203] Place I., Perlstein J., Penner T.L., Whitten D.G., Langmuir, 16, 9042-9048, 2002.
[204] Chibisov A.K., Gorner H., Chem. Phys. Lett., 357, 434-439, 2002.
[205] Gould I.R., Shukla D., Giesen D., Farid S., Helvetica Chimica Acta, 84, 2796, 2001.
[206] West W., Photograph. Sci. Eng., 18, 35, 1974.
[207] Wölfle I., Lodaya J., Sauerwein B., Schuster G.B., J. Am. Chem. Soc. 114, 9304, 1992.
[208] Schuster G.B., Adv. Electron Transfer Chem., Wiley, 1, 163-196, 1991.
[209] Marciniak B., Hug G.L., Rozwadowski J., Bobrowski K., J. Am. Chem. Soc., 117, 127-134, 1995.
[210] Skalski B., Steer R.P., Verrall R.E., J. Am. Chem. Soc., 110, 2055-2061, 1998.
[211] Tanabe T., Tores-Filho A., Neckers D.C., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 33, 1691, 1995.
[212] Lorance E.D., Wolfgang H., Gould I.R., J. Am. Chem. Soc., 124, 15225-15238, 2002.
[213] Kawabata M., Kimoto K., Takimoto Y., European Patent 211615, 1987.
[214] Buhr G., Dammel R., Lindley C.R., Polym. Mater. Sci. Eng., 61, 269, 1989.

[215] Urano T., Nagasaka H., Shimizu M., Yamaoka T., J. Imaging Sci. Technol., 41, 407, 1997.
[216] Sundararajan Ch., Falvey D.E., J. Org. Chem., 69, 5547-5554, 2004.
[217] Sundararajan Ch., Falvey D.E., J. Am. Chem. Soc., 127, 8000-8001, 2005.
[218] Sundararajan Ch., Falvey D.E., Org. Letters, 13, 2631-2634, 2005.
[219] Kabatc J., Pączkowski J., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 47, 576-588, 2009.
[220] Fischer H., Radom L., Angew. Chem. Int Ed, 40, 1340-1343, 2001.
[221] Kabatc J., Coloration Technology, 127, 314-321, 2011.
[222] Wang K., Nie J., J. Photochem. Photobiol., Part A Chem., 204, 7-12, 2009.
[223] Shi S., Gao H., Wu G., Nie J., Polymer, 48, 2860-2865, 2007.
[224] Ouchi T., Hamada M., J. Polym. Sci., Part A Chem., 14, 2527-2533, 1976.
[225] Mosca R., Fagnoni M., Melle M., Albini A., Tetrahedron, 57, 10319-10328, 2001.
[226] Shi S., Nie J., J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater., 23, 44-50, 2007.
[227] Elad D., Yousseyfyeh R.D., Tetrahedron Lett., 30, 2189, 1963.
[228] Malatesta V., Ingold K.U., J. Am. Chem. Soc., 103, 609-614, 1981.
[229] Fielding A.J., Franchi P., Roberts B.P., Smits T.M., J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 155-163, 2002.
[230] Dietliker K., Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints. Vol. III, Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, SITA Technology Ltd, London, 1991.
[231] Ishikawa S.I., Iwasaki M., Tamoto K., Umehara A., Eur. Pat. Appl., 109291 (Prior. 12.11.82) to Fuji Photo Film Co.
[232] Umehara A., Kondo S., Tamoto K., Matsufuji A., Nippon Kagaku Kaishi, 1, 192, 1984, Chem. Abstr., 100 (20): 165332f.
[233] Kabatc J., Polymer, 51, 5028-5036, 2010.
[234] Fouassier J.P., Allonas X., Burget D., Progress in Organic Coatings, 47, 16-36, 2003.
[235] Andrzejewska E., Zych-Tomkowiak D., Andrzejewski M., Hug G.L., Marciniak B., Macromolecules, 39, 3777-3785, 2006.
[236] Kabatc J., Czech Z., Kowalczyk A., J. Photochem. Photobiol., Part A Chemistry, 219, 16-25, 2011.
[237] Reiser A., Photoreactive Polymers, John Wiley and Sons, New York, p. 112, 1989.
[238] Weil E.D., Polymer for Advanced Technologies. [in:] Radiation Curing Science and Technology, Pappas S.P. (ed.), Plenum Press, New York, 1992.
[239] Gruber H.F., Prog. Polym. Sci., 17, 953-1044, 1992.
[240] Polymer Handbook, 3th ed, Brandrup J., Immergut E.H. (eds.), Wiley Interscience, New York, 1989.
[241] Eaton D.F., Horgan A.G., Horgan J.P., J. Photochem. Photobiol., Part A Chem., 58, 373-391, 1991.
[242] Takimoto Y., [in:] Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Fouassier J.P., Rabek J.F., (eds.), Elsevier Applied Science Vol. III, Chapter 8, London, 269-299, 1993.
[243] Kabatc J., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 48, 4243-4251, 2010.
[244] Andrzejewska E., Andrzejewski M., J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 36, 665, 1998.

[245] Rehm D., Weller A., Isr. J. Chem., 8, 259, 1970.
[246] Wrzyszczyński A., Filipiak P., Hug G.L., Marciniak B., Pączkowski J., Macromolecules, 33, 1577-1582, 1999.
[247] Pączkowski J., Kucybała Z., Macromolecules, 28, 269, 1995.
[248] Pączkowski J., Pietrzak M., Kucybała Z., Macromolecules, 29, 5057, 1996.
[249] Kabatc J., Mat. Chem. Phys. 125, 118-124, 2011.
[250] Kabatc J., The Photochemistry of Novel Electron-Transfer Three-component Visible Light Photoinitiating Systems. [in:] Photochemistry: UV/VIS Spectroscopy, Photochemical Reations and Photosynthesis. Maes K.J., Willems J.M. (eds.), Nova Science Publishers, Inc, Hauppauge, USA, 1-103, 2011.
[251] Andrzejewska E., Bogacki M., Macromol. Chem. Phys., 198, 1649-1664, 1997.

STRESZCZENIE

Barwniki polimetinowe w parze jonowej z anionem alkilotrifenyloboranowym należą do komercyjnie stosowanych barwnikowych układów fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową monomerów wielofunkcyjnych. Inicjowanie polimeryzacji przez tego typu układy jest możliwe dzięki reakcji, jakiej ulega barwnik w stanie elektronowo wzbudzonym z anionem alkilotrifenyloboranowym (donor elektronu). Proces ten prowadzi do otrzymania wolnych rodników, które mogą zainicjować reakcję rodnikową.

W pracy omówiono wpływ budowy akceptora elektronu (sensybilizatora) i donora elektronu (koinicjatora) na zdolności fotoinicjujące par fotoredoks, zawierających kation barwnika polimetinowego (akceptor elektronu) i anion boranowy (donor elektronu).

Znaczną poprawę szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej osiągnięto poprzez wprowadzenie do dwuskładnikowego układu fotoinicjującego (soli boranowej barwnika polimetinowego) drugiego koinicjatora lub zastosowanie wielochromoforowych względnie wielokationowych barwników polimetinowych jako sensybilizatorów w układach fotoinicjujących.

Przedstawiono mechanizmy reakcji, które zachodzą w trójskładnikowych układach po absorpcji kwantu światła, a także wyniki badań kinetycznych przy zastosowaniu dwu- i trójskładnikowych układów fotoinicjujących.

Określono właściwości solwatochromowe niesymetrycznych barwników cyjaninowych oraz wyznaczono wartości momentów dipolowych w stanach podstawowym i wzbudzonym przy zastosowaniu metody opartej na przesunięciu pasm absorpcji i fluorescencji wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika.

Barwniki wykazujące właściwości solwatochromowe zastosowano jako sondy spektroskopowe w badaniu kinetyki polimeryzacji inicjowanej termicznie lub fotochemicznie.