

FRANCISZEK ŚCIGALSKI^{*)}, JERZY PĄCZKOWSKI

Akademia Techniczno-Rolnicza

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Seminaryjna 3, 85—326 Bydgoszcz

e-mail: scigal@chem.atr.bydgoszcz.pl; paczek@chem.atr.bydgoszcz.pl

Barwniki ksantenowe i aminokwasy z ugrupowaniem tioeterowym lub merkaptanowym jako potencjalne składniki kompozycji fotoinicjującej polimeryzację rodnikową

XANTHENE DYES AND AMINO ACIDS CONTAINING THIOETHER OR MERCAPTAN GROUPS AS POTENTIAL COMPONENTS OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION PHOTOINITIATING COMPOSITIONS

Summary — Quenching of the triplet state in benzophenone and in xanthene dyes in the presence of amino acids obeys the mechanism of photoinduced intermolecular electron transfer (PET), which is followed by transformations producing free radicals able to initiate polymerization. Initiation systems were studied in free-radical polymerization of polyoxyethylene glycol diacrylate (PEGDA), based on xanthene dyes (Table 1) as primary light absorbing chromophores, which were used as initiators, and amino acids carrying a thioether or a mercaptan group as electron donors, which were used as co-initiators. PEGDA was polymerized in a (3:1 by vol.) mixture with 1% NH_4OH , pH 11.8. The photo-redox pairs composed of a xanthene dye and a sulfur(II)-carrying amino acid were found to be effective initiators (Table 3, Fig. 1); the maximum polymerization yield was achieved with the amino acids of the methionine group, acting as electron donors, that were used in the composition with each dye examined. A scheme (III) is suggested to describe the fundamental photochemical processes occurring in the polymerization. The essential effect is emphasized, exercised by the subsequent processes occurring immediately after electron transfer, on the rate of the PET-photoinitiated polymerization of PEGDA. This is true particularly of decarboxylation of the cation-radical having the radical center located on the sulfur atom, leading to alpha-aminoalkyl radicals able to initiate polymerization.

Key words: photoinitiated free-radical polymerization, photoinduced intermolecular electron transfer (PET), xanthene dye—sulfur(II)-containing amino acid photoredox system.

Wszystkie procesy biologiczne, takie jak np. kataliza enzymatyczna, ochrona immunologiczna organizmów żywych, przewodzenie impulsów nerwowych, regulowanie wzrostu i wiele innych, zachodzą z udziałem białek lub są przez nie kontrolowane. Białka spełniają więc niezwykle ważną funkcję we wszelkich procesach życiowych.

Jednym z podstawowych etapów wspomnianych procesów jest międzycząsteczkowe przeniesienie elektronu z udziałem cząsteczek białka [1—3], w którym to

przeniesieniu aminokwas odgrywa rolę donora elektronu. Duży stopień skomplikowania układów biologicznych skłania do poszukiwania prostszych związków modelowych, do których można zaliczyć przede wszystkim aminokwasy. Ułatwia to zrozumienie zarówno pierwotnego procesu przeniesienia elektronu od cząsteczki aminokwasu, jak i bogatej fotochemii wszystkich procesów następczych.

Proces fotoindukowanego przeniesienia elektronu (PET) od donora do akceptora wykorzystuje się także w reakcjach inicjowania polimeryzacji. Obserwowana powszechność występowania PET, zachodzącego zarówno

^{*)} Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

wewnątrz danej cząsteczki, jak i międzycząsteczkowo, powoduje, że jest on w ostatnich latach aktywnie badany pod względem teoretycznym [4–6] oraz doświadczalnie [7, 8]. Szereg publikacji zostało poświęconych inicjowaniu polimeryzacji rodnikowej z wykorzystaniem procesu PET; opisano wiele kompozycji fotoinicjujących taką polimeryzację, np. układów opartych na barwnikach cyjaninowych [9–11], ksantenowych [12, 13], azometinowych [14] bądź na kamforochinonie [15, 16], stosowanych jako akceptory elektronu w obecności donora, który najczęściej stanowiły III-rzędowe aminy aromatyczne, fenyloglicyna bądź aniony boranowe.

Celem naszej obecnej pracy było zbadanie możliwości stosowania aminokwasów jako donorów elektronów w procesie fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej, a także określenie parametrów kinetycznych i termodynamicznych par utleniająco-redukujących (donor elektronu/barwnik ksantenowy) inicjujących polimeryzację akrylanów zgodnie z mechanizmem międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Układy inicjujące

Jako akceptory elektronów (inicjatory) zastosowano pochodne 6-fluoronu oraz acylową pochodną Rózu Bengalskiego. 3-(3-Metylobutoksy-5,7-dijodo-6-fluoron (DIPF) oraz 3-acetyloksy-2,4,5,7-tetrajodo-6-fluoron (ActIHF) otrzymano zgodnie z metodą opisaną przez Tanabe i współpr. [17], pochodną Rózu Bengalskiego (RBAX)) uzyskano w sposób opisany w publikacji [18]. Wzory strukturalne i wartości potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych tych inicjatorów zawiera tabela 1.

Jako koinicjatory zastosowano aminokwasy firmy Sigma zawierające ugrupowanie tioeterowe lub merkaptanowe (tabela 2).

Potencjały oksydacyjne użytych aminokwasów E_{ox} oraz potencjały redukcyjne barwników ksantenowych E_{red} wyznaczono za pomocą cyklowoltmetru CS-1090 amerykańskiej firmy Cypress Systems Inc. Jako elektrolit podstawowy stosowano 0,5 M roztwór nadchloranu tetrabutylamoniowego w acetonitrylu. Elektroda platynowa służyła jako elektroda robocza a elektroda chlorosrebrowa jako elektroda odniesienia.

Wartości energii stanu trypletowego E_{00} obliczano na podstawie zarejestrowanych widm fosforescencji badanych barwników w roztworach metylotetrahydrofuranu (MTHF) w temperaturze ciekłego azotu. Widma rejestrowano spektrofotometrem F4500 firmy Hitachi.

Polimeryzacja

Badano proces fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej diakrylanu glikolu polioksyetylenowego (PEGDA) (firmy Aldrich), wobec układu inicjującego barwnik ksantenowy (akceptor elektronu)/aminokwas (donor elektronu).

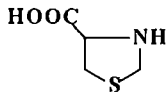
Inicjator polimeryzacji (barwnik) rozpuszczano w monomerze. Rozpuszczalnikiem koinicjatora (odpowiedniego aminokwasu) była 25-proc. woda amoniakalna rozcieńczona wodą w stosunku objętościowym 1:25. Kompozycję inicjującą uzyskiwano w wyniku zmieszania trzech objętości roztworu inicjatora z jedną objętością roztworu koinicjatora. Końcowe stężenia barwnika ksantenowego i aminokwasu wynosiły odpowiednio 0,001 mol/dm³ i 0,1 mol/dm³; wartość pH tak przygotowanej mieszaniny polimeryzacyjnej wynosiła 11,8.

T a b e l a 1. Wartości potencjałów redukcyjnych (E_{red}) i energii przejścia $0 \rightarrow 0$ dotyczącej stanu wzbudzonego (E_{00}) stosowanych inicjatorów (akceptorów elektronów)

T a b l e 1. The structure, molecular weights, reduction potentials (E_{red}), and ($0 \rightarrow 0$) excited-state transition energies of xanthene dyes used as initiators light-absorbing chromophores (electron acceptors)

Nazwa	Wzór strukturalny	M , g/mol	E_{red} , eV	E_{00} , eV
3-(3-Metylobutoksy)-5,7-dijodo-6-fluoron (DIPF)		534,00	-0,96	2,25
3-Acetyloksy-2,4,5,7-tetrajodo-6-fluoron (ActIHF)		758,00	-0,99	2,1
Acetylowa pochodna zdekarboksylowanego Rózu Bengalskiego (RBAX) [18]		971,41	-0,8	2,1

T a b e l a 2. Aminokwasy z ugrupowaniem tioeterowym i merkaptanowym użyte jako koinicjatory fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej
 T a b l e 2. Amino acids containing possessing a thioether or a mercaptan group, used as co-initiators, their molecular weights and oxidation potentials

Koinicjator	Wzór strukturalny	M , g/mol	E_{okt} , eV
L-cysteina	$\text{HS-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$	121,16	0,912
Homocysteina	$\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$	135,19	1,140
S-metylo-L-cysteina	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$	135,19	0,910
S-etylo-L-cysteina	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$	149,19	1,164
S-karboksymetylo-L-cysteina	$\text{HOOC-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$	179,19	0,966
S-karboksyetylo-L-cysteina	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$	191,19	0,970
L-metionina	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$	149,19	0,948
Etionina	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$	163,24	1,244
N-acetylo-L-metionina	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH-CO-CH}_3$	191,25	1,016
Tiaproлина		133,17	1,178

Szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej mierzono metodą pomiaru zmian ciepła polimeryzacji z wykorzystaniem diody termoczułej jako czujnika temperatury. Źródło światła stanowił laser argonowy „Model 543 500MA” firmy Omnicrome o natężeniu wiązki promieniowania 100 mW/0, 785 cm². Proporcjonalny do zmian temperatury sygnał elektryczny był przetwarzany w przetworniku analogowo-cyfrowym i rejestrowany za pomocą współpracującego z przetwornikiem komputera. Za kryterium szybkości polimeryzacji przyjmowano wartość współczynnika kierunkowego prostoliniowej części krzywej kinetycznej w jej początkowym przebiegu. Pomiar natężenia światła wykonywano za pomocą miernika do pomiarów mocy promieniowania laserowego typu „Field Master” firmy Coherent.

WYNIKI I DISKUSJA

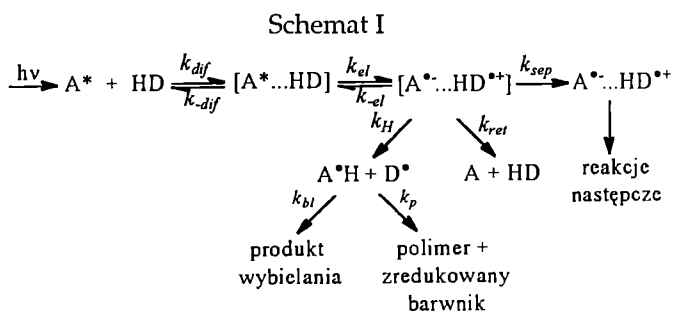
Fotoinicjowana, sensybilizowana barwnikami polimeryzacja rodnikowa jest przykładem zastosowania teorii

międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu (PET) w praktyce. Tradycyjny opis schematu kinetycznego procesu fotoinicjowanej polimeryzacji zaproponowany przez Eatona [19] przedstawia ten proces w sposób bardzo uproszczony i może być zasadniczo stosowany do opisu kinetyki fotopolimeryzacji inicjowanej inicjatorami fotodysocjującymi. Najogólniej biorąc, szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji można opisać równaniem (1):

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{2I_a}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (1)$$

gdzie: k_p , k_t , I_a — konwencjonalne, powszechnie stosowane w literaturze wielkości kinetyczne.

W przypadku barwnikowych układów fotoinicjujących polimeryzację, proces tworzenia wolnych rodników jest bardziej złożony i przebiega przez szereg etapów pośrednich, z których najważniejszym z punktu widzenia kinetyki, wydaje się przeniesienie elektronu pomiędzy wzbudzonym akceptorem (A^*) i donorem elektronu (D). Uproszczony schemat kinetyczny tego procesu prowadzącego do powstawania wolnych rodników można przedstawić następująco:



W schemacie I k_{dif} jest stałą szybkości dyfuzji A^* (wzbudzony akceptor) i D (donor), czyli reagentów tworzących kompleks spotkaniowy. Przeniesienie elektronu wewnątrz kompleksu (stałe szybkości odpowiednio k_{el} oraz k_{-el}) prowadzi do powstawania rodnikojonów, które w wyniku przeniesienia protonu (stała szybkości k_H) dają w konsekwencji wolne rodniki inicjujące proces polimeryzacji opisany stałą szybkości k_p .

Termodynamiczny warunek wystąpienia zjawiska PET stanowi ujemna wartość entalpii swobodnej procesu, którą stosunkowo łatwo wyznaczyć doświadczalnie posługując się równaniem Rehma—Wellera [20, 21]:

$$\Delta G^\circ = E_{\text{utl}}(\text{D} / \text{D}^{*+}) - E_{\text{red}}(\text{A}^* / \text{A}) - \frac{\Delta Z e^2}{D r_{12}} - E_{00} \quad (2)$$

gdzie: $E_{\text{utl}}(\text{D} / \text{D}^{*+})$ — potencjał utleniania donora elektronu, $E_{\text{red}}(\text{A}^* / \text{A})$ — potencjał redukcji akceptora elektronu, $\Delta Z e^2 / D r_{12}$ — energia oddziaływań kulombowskich (pomijalnie mała w odniesieniu do opisywanych procesów), E_{00} — energia stanu wzbudzonego akceptora, na który następuje przeniesienie elektronu.

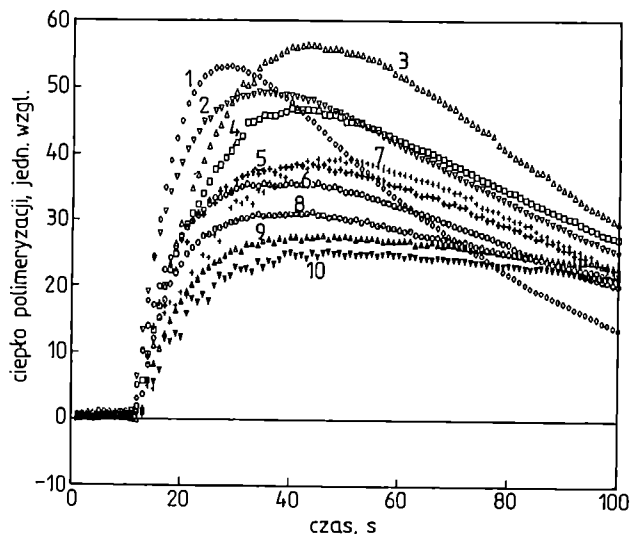
Przedstawione na rys. 1 przykłady przebiegu krzywych kinetycznych procesu fotoinicjowanej polimeryzacji badanych układów fotoinicjujących z D1PF jako akceptorem elektronu oraz zebrane w tabeli 3 względne szybkości polimeryzacji testowanych kompozycji fotoinicjujących wskazują, że proces ten jest najbardziej wydajny wówczas, gdy jako donory elektro-

T a b e l a 3. Względna szybkość polimeryzacji inicjowanej za pomocą kompozycji barwnik ksantenowy/aminokwas zawierający atom siarki (II) (pH mieszaniny polimeryzacyjnej = 11,8)

T a b l e 3. Relative rates of PEGDA polymerizations initiated with xanthene dye—S(II) carrying amino acid compositions (pH = 11.8)

Koinicjator	Względna szybkość polimeryzacji		
	D1PF	AcTIHF	RBAX
L-cysteina	1,652	0,219	0,049
Homocysteina	3,293	0,506	0,064
S-metylo-L-cysteina	3,410	0,554	0,168
ntblS-etylo-L-cysteina	3,288	0,679	0,161
S-karboksymetylo-L-cysteina	0,231	0,193	0,027
S-karboksyetylo-L-cysteina	0,262	0,352	0,029
L-metionina	4,849	0,937	0,235
	3,715 ^{a)}	0,735 ^{a)}	0,196 ^{a)}
Etionina	6,032	0,997	0,483
N-acetylo-D-metionina	1,516	0,244	—
Tiaproolina	1,338	0,571	0,161

^{a)} Pomiar dotyczy mieszaniny polimeryzacyjnej o pH = 11,2.



Rys. 1. Przebieg krzywych kinetycznych fotoinicjowanej polimeryzacji z zastosowaniem D1PF jako inicjatora i badanych donorów elektronów (koinicjatorów): 1 — etionina, 2 — L-metionina, 3 — homocysteina, 4 — tiaproolina, 5 — S-etylo-L-cysteina, 6 — S-metylo-L-cysteina, 7 — L-cysteina, 8 — S-karboksyetylo-L-cysteina, 9 — S-karboksymetylo-L-cysteina, 10 — N-acetylo-D-metionina

Fig. 1. Kinetic curves recorded in photoinitiated polymerization of polyoxyethylene glycol diacrylate (PEGDA) with D1PF (cf. Table 1) as the initiating dye and: 1 — ethionine, 2 — L-methionine, 3 — homocysteine, 4 — thiaproline, 5 — S-ethyl-L-cysteine, 6 — S-methyl-L-cysteine, 7 — L-cysteine, 8 — S-carboxyethyl-L-cysteine, 9 — S-carboxymethyl-L-cysteine, and 10 — N-acetyl-D-methionine as electron donors and used as co-initiators

T a b e l a 4. Wartości entalpii swobodnej ($-\Delta G^\circ$) procesu PET dotyczące badanych par fotoredoksy w procesie fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej

T a b l e 4. Free energies of activation ($-\Delta G^\circ$) of the PET process involving the photoredox pairs examined in free-radical polymerization

Koinicjator	$-\Delta G^\circ$, eV		
	D1PF	AcTIHF	RBAX
L-cysteina	0,378	0,198	0,922
Homocysteina	0,15	-0,03	1,15
S-metylo-L-cysteina	0,38	0,2	0,92
S-etylo-L-cysteina	0,126	-0,054	1,174
S-karboksymetylo-L-cysteina	0,324	0,144	0,976
S-karboksyetylo-L-cysteina	0,32	0,14	0,98
L-metionina	0,342	0,162	0,958
Etionina	0,046	-0,134	1,254
Tiaproolina	0,112	0,094	1,188
N-acetylo-D-metionina	0,274	-0,068	1,026

nów zastosuje się tioaminokwas grupy metioniny. Polimeryzacja przebiega z wyraźnie mniejszą szybkością w przypadku układów zawierających cysteinę lub jej alkilowe pochodne jako koinicjator. Obserwuje się to w odniesieniu do każdego z przebadanych barwników (inicjatorów), mimo że obliczone wartości entalpii swobodnej dotyczące procesu przeniesienia elektronu na to nie wskazują (tabela 4). Należy zatem rozważyć mo-

żliwość faktu, że szybkość fotogenerowania wolnych rodników inicjujących polimeryzację nie musi być limitowana przez proces międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu.

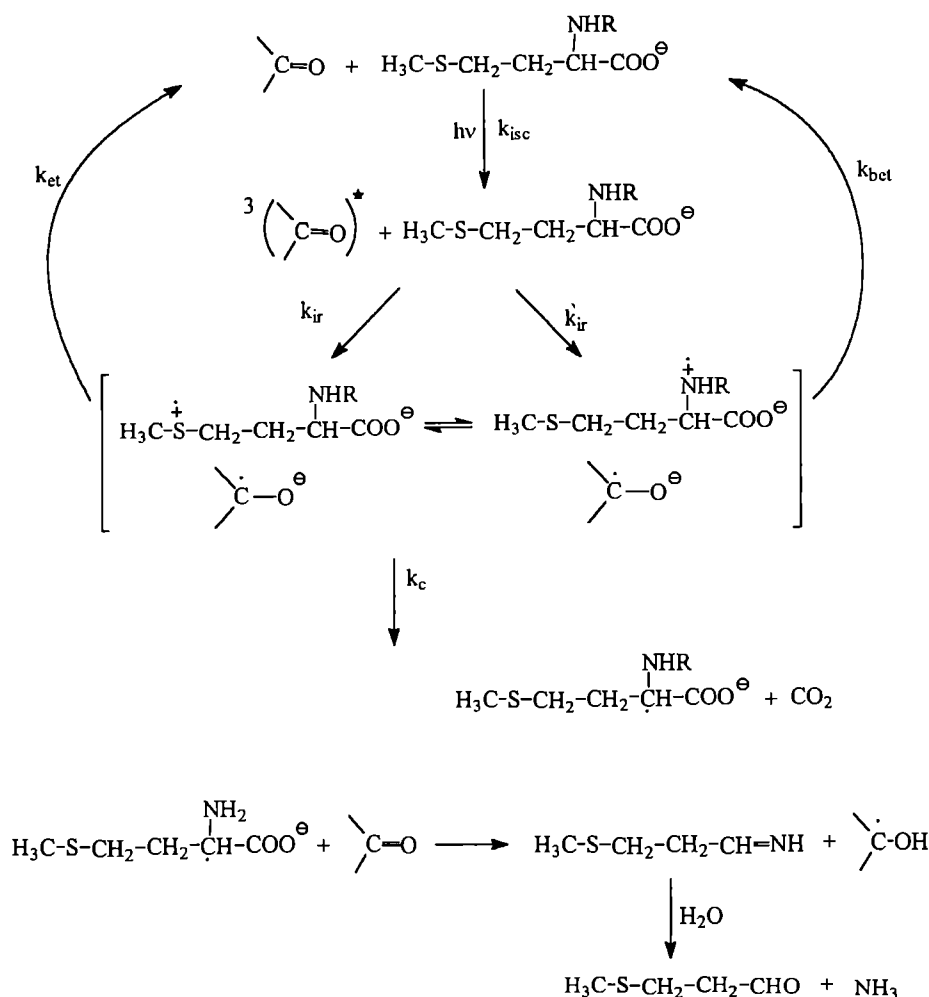
Utlenianie aminokwasów w obecności sensybilizatorów stanu trypletowego, takich jak np. benzofenon [22], związki indolowe [23] lub flawiny [24, 25] prowadzi w wyniku szeregu reakcji następczych do rodników α -aminoalkilowych, znanych ze swoich silnych właściwości redukujących [26].

Zaproponowany na przykładzie metioniny [27] mechanizm sensybilizowanego przez benzofenon fotoutleniania zawierających atom siarki prostych aminokwasów zakłada, że prawdopodobny donor elektronu w badanej reakcji stanowi w środowisku obojętnym atom siarki (schemat II).

często pojawienie się indywiduów przejściowych z dwucentrowymi trójelektronowymi wiązaniami typu S:X, gdzie X może być atomem siarki, tlenu lub azotu [30].

Procesem pierwotnym, zgodnym ze schematem opisującym mechanizm PET, jest przeniesienie elektronu od atomu siarki aminokwasu do stanu trypletowego barwnika, czego efektem jest utworzenie par rodnikowych (kompleksu CT) w ich stanach trypletowych. Utworzone w wyniku PET rodnikojony są indywiduami krótko żyjącymi i na szybkość powstawania z nich wolnych rodników decydujący wpływ wywierają procesy następcze zachodzące po separacji rodnikojonów (schemat III). Reakcje następcze, jakim ulegają pary rodnikojonów, zależą od struktury zarówno donora, jak i

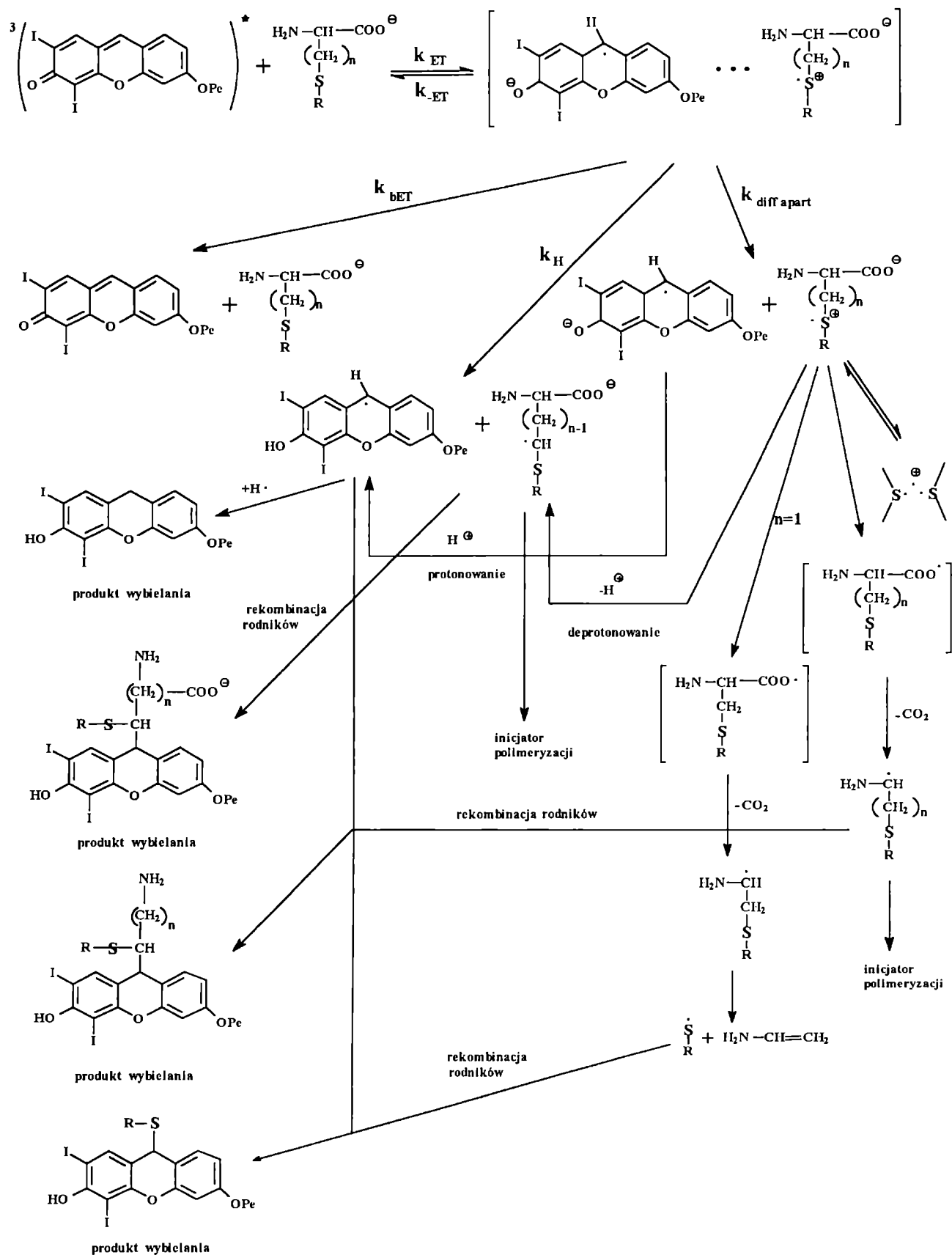
Schemat II



Niezależnie jednak od centrum donorowo-elektronowego, powstają kationorodniki z centrum rodnikowym na atomie siarki lub azotu, które ulegają wydajnej dekarboksylacji, tworząc w efekcie rodniki α -aminoalkilowe (αN) [28, 29]. Rodniki te mogą być utleniane przez obecne w środowisku reakcji substancje o właściwościach elektronowo-akceptorowych. W uzupełnieniu należy dodać, że utlenieniu aminokwasów towarzyszy

akceptora elektronów i dotyczą, praktycznie biorąc, tej części rodnikojonów, które uległy separacji. Anionorodniki inicjatora ulegają szybkiemu protonowaniu do wolnych rodników i zanikają np. na drodze rekombinacji dając produkty wybielania barwnika. Protonowanie kationorodnika z centrum rodnikowym na atomie siarki daje w rezultacie rodniki α -alkilioalkilowe mogące inicjować polimeryzację akrylanów.

Schemat III



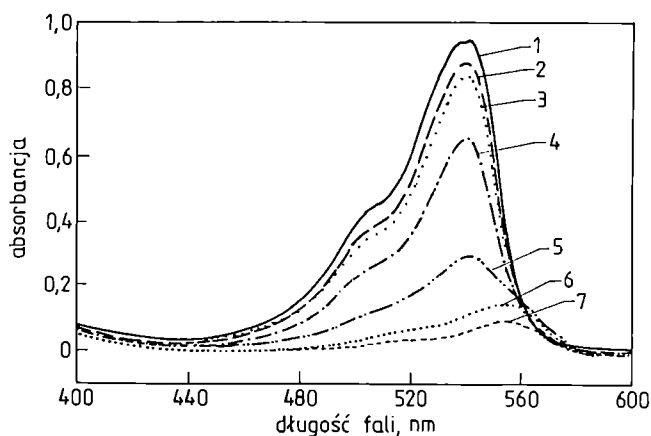
Inną ważną z punktu widzenia kinetyki procesów polimeryzacji rodnikowej drogą zaniku kationorodników jest w przypadku aminokwasów ich dekarboksylacja, prowadząca do rodników α -aminoalkilowych (α N) znanych z silnych właściwości redukujących. Zatem tworzenie wolnych rodników mogących inicjować proces polimeryzacji rodnikowej jest skutkiem następujących różnych procesów:

— pierwotnej reakcji przeniesienia protonu zachodzącej wewnątrz pary rodnikojonów, w konsekwencji czego powstają rodniki α -alkilotioalkilowe;

— procesów następczych zachodzących po dysocjacji kompleksu CT na wolne rodnikojony.

Powstałe po dysocjacji kompleksu CT kationorodniki z centrum rodnikowym na atomie siarki ulegają reakcji deprotonowania i dekarboksylacji, co prowadzi do powstawania, odpowiednio, rodników α -alkilotioalkilowych i α -aminoalkilowych (α N). Przy tym wydaje się, że zarówno proces pierwotny zachodzący wewnątrz pary jonowej, jak i procesy następcze prowadzące do powstawania rodników α -alkilotioalkilowych wywierają jednak niewielki wpływ na kinetykę polimeryzacji ze względu na ich małą reaktywność w porównaniu z rodnikami α N [30].

Podczas naświetlania stosowanych w badaniach par fotoredoks obserwuje się proces utraty barwy (wybielenie). Ilustrują to krzywe zmian absorpcji przedstawione na rys. 2. Utrata barwy przez barwnik świadczy o re-



Rys. 2. Zmiany w elektronowym widmie absorpcyjnym po naświetlaniu roztworu pary fotoredoksy AcTIHF/L-metionina; czas naświetlania: 1 — 0 s, 2 — 20 s, 3 — 40 s, 4 — 80 s, 5 — 160 s, 6 — 320 s, 7 — 640 s

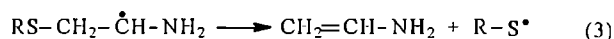
Fig. 2. UV-VIS spectra recorded after the AcTIHF (cf. Table 1)—L-methionine photoredox pair, irradiation for: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 80, 5 — 100, 6 — 320, 7 — 640 s

kombinacji powstałych podczas naświetlania wolnych rodników, z których jeden stanowi produkt fotoredukcji barwnika, drugi — produkt fotoutleniania aminokwasu. Wybielenie jest zatem reakcją usuwającą ze środo-

wiska wolne rodniki, a więc procesem konkurującym z inicjowaniem łańcucha polimeryzacji rodnikowej. Złożoność mechanizmów reakcji fotoutleniania tioaminokwasów w obecności barwnika ksantenowego ilustruje schemat III przygotowany na podstawie prac Bobrowskiego [30], Neckersa [12] oraz Pączkowskiego i współpracowników [31].

Wyraźnie słabszą aktywność pochodnych cysteiny jako koinicjatorów polimeryzacji akrylanów można wytłumaczyć różną szybkością przeniesienia elektronu i różną reaktywnością rodników α N. Wyznaczone przez Bobrowskiego i współpr. [30, 32] wartości stałych szybkości wygaszania stanu trypletowego benzofenonu przez aminokwasy zawierające atom siarki, dotyczące tioaminokwasów grupy metioniny są rzędu $(2,7\text{--}2,9) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ i są większe zarówno w środowisku obojętnym, jak i zasadowym od stałych szybkości wygaszania zmierzonych w odniesieniu do pochodnych cysteiny [$k_t = (0,81\text{--}2,1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ oraz zdecydowanie większe niż wówczas, gdy jako wygaszacza użyje się alaniny [$k_t = 0,18 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ w warunkach pH = 11,5 i $k_t \leq 0,0006 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ w warunkach pH = 6,8), a więc aminokwasu niezawierającego atomu siarki. Dane te dość jednoznacznie sugerują, że czynnikami limitującymi szybkość i wydajność tworzenia wolnych rodników zdolnych inicjować polimeryzację rodnikową są zarówno proces pierwotny (PET), jak i reakcje następcze.

Inny czynnik wydatnie ograniczający zdolność inicjowania polimeryzacji kompozycji z zastosowaniem cysteiny i jej pochodnych alkilowych jako donorów elektronu stanowi wtórny proces fragmentacji, któremu mogą ulegać rodniki α N powstałe w wyniku dekarboksylacji pochodnych cysteiny. Przebieg reakcji fragmentacji rodników α N utworzonych z S-alkilowych pochodnych cysteiny opisuje równanie (3):

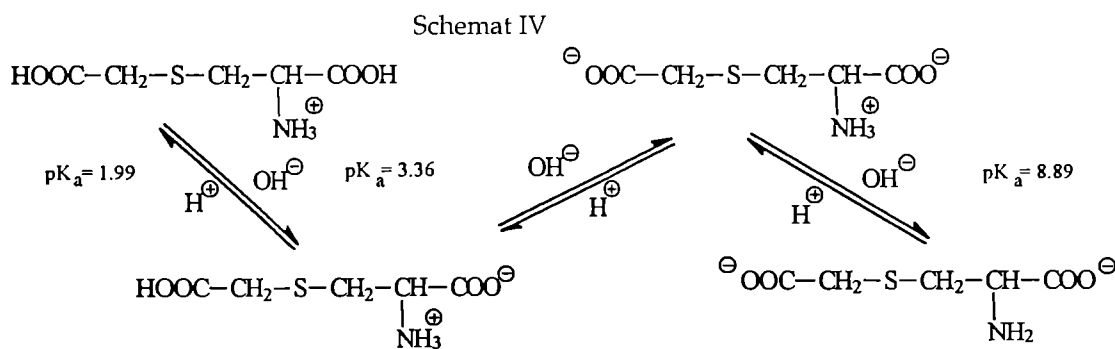


Potwierdzenie tego faktu można uzyskać porównując efektywność procesu polimeryzacji pod wpływem kompozycji fotoinicjujących, w których rolę donora elektronów pełnią, odpowiednio, cysteina i homocysteina. Podobny efekt występuje w przypadku par fotoredoks cysteina (lub alkilowa pochodna cysteiny)/barwnik oraz metionina (lub aminokwas grupy metioniny)/barwnik (rys. 1, tab. 3). Reakcje rozpadu, którym ulegają rodniki umiejscowione na atomie węgla β względem atomu siarki (jak to ma miejsce w przypadku cysteiny i jej alkilowych pochodnych), prowadzą w rezultacie do powstania olefin i rodników alkilosulfanylowych $\text{R}-\text{S}^*$ [por. równanie (3) [33, 34]]. Zmniejsza to w konsekwencji wydajność kwantową tworzenia rodników α N, najbardziej pożądanym z punktu widzenia procesu polimeryzacji.

W odniesieniu do każdej z przebadanych przez nas par utleniająco-redukujących barwnik ksantenowy/aminokwas, polimeryzacja przebiegała najszybciej w przypadku zastosowania DIPF jako pierwotnego ab-

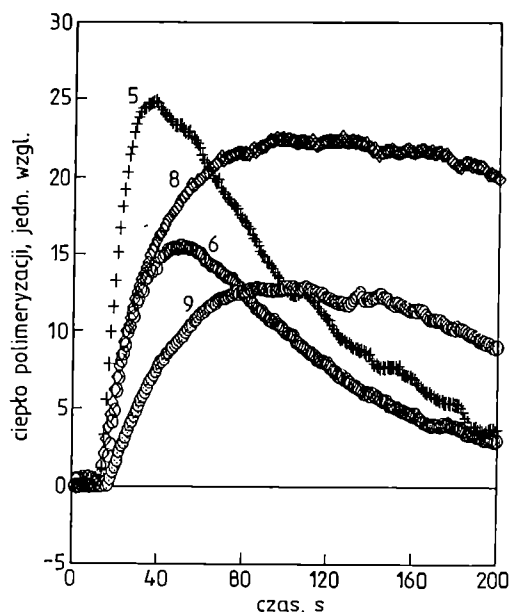
sorbera promieniowania (tabela 3). Inicjator o słabszej zdolności do fotoredukcji — AcTIHF — powoduje istotne zmniejszenie względnej szybkości polimeryzacji badanych kompozycji, co znajduje również potwierdzenie w wyznaczonych wartościach $-\Delta G^0$ określających siłę procesu PET (tabela 4). Zastąpienie pochodnej fluoronu w kompozycji inicjującej przez RBAX powoduje dalszy spadek szybkości polimeryzacji lub nawet całkowite zahamowanie tego procesu (tabela 3). Efekt ten może być wynikiem zwiększenia wymiarów cząsteczki akceptora o pierścieni benzenowy co zwiększa odległość na jaką musi być przeniesiony elektron, zatem zmniejsza szybkość tego procesu lub wręcz uniemożliwia jego zajście.

Należy podkreślić, że obecność w cząsteczce aminokwasu dwóch grup funkcyjnych, z których każda ma określone właściwości kwasowo-zasadowe, powoduje, że w roztworze jego budowa zależy od wartości pH. Środowisko alkaliczne sprzyja tworzeniu postaci anionowych z grupami deprotonowanymi. Ponieważ proces polimeryzacji prowadziliśmy w warunkach pH = 11,8, to wszystkie badane związki występowały w swoich postaciach anionowych — jednowymennych z deprotonowaną grupą aminową i karboksylową bądź dwuwymennych w przypadku obecności dodatkowej grupy karboksylowej. Zjawisko to ilustruje schemat IV na przykładzie równowag kwasowo-zasadowych dotyczących S-karboksymetylocysteiny.



Wzrost pH do wartości przekraczającej 10 powoduje, że cząsteczka aminokwasu w postaci anionowej zawiera również drugie centrum elektronowo-donorowe zlokalizowane na atomie azotu deprotonowanej grupy aminokwasowej. Nawet niewielki wzrost pH środowiska wywołuje przyspieszenie procesu polimeryzacji (por. L-metionina w tabeli 3). Duża wartość pH sprzyja również procesowi dekarboksylacji kationorodników. Szybkość tego procesu jest większa w obszarze pH przekraczającego pK_a grupy aminowej kwasu, co jest spowodowane stabilizującym wpływem wolnej pary elektronowej atomu azotu na powstałe w wyniku tej reakcji rodniki αN .

Wprowadzenie do cząsteczki aminokwasu dodatkowej grupy karboksylowej powoduje spadek względnej szybkości polimeryzacji. Efekt ten obserwuje się zarówno w przypadku S-karboksymetylo-L-cysteiny jak i S-karboksyetylo-L-cysteiny w porównaniu z ich analogami z jedną grupą karboksylową (krzywe 5 i 8 oraz 6 i



Rys. 3. Przebieg krzywych kinetycznych fotoinicjowanej polimeryzacji wobec AcTIHF jako inicjatora i wybranych donorów elektronów (oznaczenia krzywych jak na rys. 1)

Fig. 3. Kinetic curves ascertained for the polymerization photoinitiated with AcTIHF (cf. Table 1) and with selected amino acids used as electron donors (for symbols on curves, see Fig. 1)

9 na rys. 1 i 3). Podobną zależność zaobserwowali również Wrzyszczyński i in. [35] badając kwasy tiokarboksylowe jako donory elektronów podczas fotoinicjowanej polimeryzacji akryloamidu w wodzie.

Analizując proces fotoinicjowanej *via* PET polimeryzacji rodnikowej należy przeanalizować możliwość wpływu na szybkość polimeryzacji procesu pierwotnego, tj. szybkości procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu. Gdyby procesem limitującym szybkość polimeryzacji był proces PET, to stosując uproszczone równanie Marcusa [36], winno się obserwować paraboliczną zależność pomiędzy szybkością polimeryzacji R_p i parametrem termodynamicznym tego procesu ΔG :

$$\ln R_p = A - (\lambda + \Delta G_{et})^2 / 4\lambda RT \quad (4)$$

Dane doświadczalne dotyczące przebadanych kilkunastu układów fotoinicjujących barwnik ksantenu/aminokwas zasadniczo nie spełniają zależności opisywanej równaniem Marcusa. Brak korelacji przewidy-

wanej tym równaniem sugeruje, że w przypadku opisywanych w naszej obecnej pracy par fotoredoksy etapem limitującym szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji nie jest proces PET, lecz procesy zachodzące bezpośrednio po przeniesieniu elektronu — ich kierunek, szybkość oraz związana z tym reaktywność produktów powstałych w wyniku reakcji następczych, zwłaszcza zaś proces dekarboksylacji kationorodnika z centrum rodnikowym na atomie siarki prowadzący do powstawania rodników α N zdolnych do inicjowania polimeryzacji.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych, grant 3 TO9B 087 15. Autorzy dziękują za to finansowe wsparcie.

LITERATURA

- Bobrowski K.: w „Electron Migration in Peptides and Proteins” (red. Mayer J.), 1995.
- Siddarth P., Marcus R. A.: *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 3213.
- Siddarth P., Marcus R. A.: *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 2400.
- Canon R. D.: w „Electron Transfer Reactions”, Butterworth, Boston 1980.
- Sutin N.: *Acc. Chem. Res.* 1982, **15**, 275.
- Marcus R. A.: *J. Phys. Chem.* 1984, **81**, 4484.
- Mariano P. S., Stavinoha J. L.: „Organic Photochemistry”, t. 6. (red. Horspool W. M.), Plenum Press, Nowy Jork 1984.
- “Photoinduced Electron Transfer” (red. Fox M. A., Chanon M.), Elsevier, Amsterdam 1988.
- Armitage B., O’Brien D. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 9678.
- Armitage B., O’Brien D. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 7396.
- Armitage B., Retterer J., O’Brien D. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 10 786.
- Hassoon S., Neckers D. C.: *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 9416.
- Polikarpov A. Y., Hassoon S., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1996, **29**, 8274.
- Pączkowski J., Pietrzak M., Kucybała Z.: *Macromolecules* 1996, **29**, 5057.
- Cook W. D.: *Polymer* 1992, **33**, 600.
- Kucybała Z., Pietrzak M., Pączkowski J., Lindén L. Å., Rabek J. F.: *Polymer* 1996, **37**, 4585.
- Tanabe T., Torres-Filho A., Neckers D. C.: *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1995, **33**, 1691.
- Waldes-Aquilera O., Pathac C. P., Shi J., Watson D., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1992, **25**, 541.
- Eaton F. D.: „Advances in Photochemistry”, t. 13., Wiley, Nowy Jork 1986, rozdz. 4.
- Rehm D., Weller A.: *Isr. J. Chem.* 1970, **8**, 259.
- Rehm D., Weller A.: *Ber. Bunsen-Ges., Phys. Chem.* 1969, **73**, 834.
- Battacharyya S. N., Das P. K.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 1984, **80**, 1107.
- Bertolotti S. G., Bohorques V., Cosa J. J., Garcia N. A., Previtali C. M.: *Photochem. Photobiol. A: Chem* 1987, **46**, 331.
- Yang S. F., Ku S. H., Pratt H. K.: *J. Biol. Chem.* 1967, **242**, 5274.
- Muszkat K. A., Wismowski-Knittel T.: *Biochem.* 1985, **24**, 5416.
- Hiller K.-O., Asmus K.-D.: *J. Phys. Chem.* 1983, **87**, 3682.
- Cohen S. G., Ojanpera S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 5633.
- Bobrowski K., Schoneich Ch., Holcman J., Asmus K.-D.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1991, 353.
- Asmus K.-D., Gobl M., Hiller K.-O., Mahling J.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1985, 641.
- Bobrowski K., Marciniak B., Hug G. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 10 279.
- Pączkowski J., Kucybała Z., Ścigalski F., Wrzyszczyński A.: *Trends in Photoch. and Photobiol.* 1999, **5**, 79.
- Marciniak B., Bobrowski K., Hag G. L.: *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 11 937.
- Yoschikawa Y., Watanabe A., Ito O.: *J. Photochem. Photobiol.* 1995, **89**, 209.
- Ito O.: *Res. Chem. Intermed.* 1995, **21**, 69.
- Wrzyszczyński A., Filipiak P., Hag G. L., Marciniak B., Pączkowski J.: *Macromolecules* 2000, **33**, 1577.
- Kucybała Z., Pączkowski J.: *Polymer* 1993, **34**, 1558.

Otrzymano 26 VI 2000 r.