

Pochodne indolochinoksaliny jako barwnikowe fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylolopropanu – efekt ciężkiego atomu

Ilona Pyszka^{1), *)}, Zdzisław Kucybała¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.720](https://doi.org/10.14314/polimery.2017.720)

Streszczenie: Zsyntetyzowano serię barwników zawierających szkielet indolochinoksaliny, różniących się ilością i rodzajem ciężkich atomów (Cl, Br, I). Otrzymane związki zastosowano w reakcji polimeryzacji rodnikowej jako potencjalne fotoinicjatory z zakresu światła widzialnego. Skuteczność fotoinicjatora, charakteryzowaną na podstawie początkowej szybkości polimeryzacji, oceniano z wykorzystaniem monomeru – triakrylanu trimetylolopropanu (TMPTA). Użyty barwnik pełnił w badanych układach fotoinicjujących polimeryzację rolę akceptora elektronu lub akceptora atomu wodoru, a koinicjator polimeryzacji rodnikowej – donora elektronu lub atomu wodoru. Efektywność fotoinicjowanej polimeryzacji TMPTA zależała od ilości i rodzaju ciężkich atomów (Cl, Br, I) wprowadzonych do struktury indolochinoksaliny.

Słowa kluczowe: barwnikowe fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej, wewnętrzny efekt ciężkiego atomu, fotoinicjowana polimeryzacja.

Derivatives of indoloquinoline as dye photoinitiators of radical polymerization of trimethylolpropane triacrylate – heavy atom effect

Abstract: A series of dyes having indoloquinoline skeleton containing different amount and type of heavy atoms (Cl, Br, I) were synthesized. The obtained compounds were tested as potential photoinitiators for free radical polymerization initiated with visible light. The efficiency of the photoinitiators was characterized by determination of initial polymerization rate using trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) as a monomer. In the photoinitiating systems studied, the dye plays the role of an acceptor of electrons or hydrogen atoms, while the coinitiator acts as a donor of electrons or hydrogen atoms. The effectiveness of photoinitiated polymerization of TMPTA depends on the amount and type of heavy atoms (Cl, Br, I) incorporated into the structure of indoloquinoline.

Keywords: dye photoinitiators of free radical polymerization, internal heavy atom effect, photoinitiated polymerization.

Fotoinicjowana polimeryzacja rodnikowa jest powszechnie stosowaną metodą utwardzania z dużą szybkością, nawet w temperaturze otoczenia, kompozycji zawierających wielofunkcyjne akrylany. Dodatkowe zalety tak prowadzonej polireakcji to małe zużycie energii oraz otrzymywanie materiałów o zaprojektowanych kształtach i właściwościach. Ograniczeniem metody jest możliwość polimeryzowania jedynie cienkich warstw ze względu na absorpcję światła podczas przechodzenia przez naświetlaną warstwę. Fotoinicjowana polimeryzacja monomerów znalazła zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Opracowane systemy są szeroko wykorzysty-

wane w technologii powłok ochronnych, w przemyśle graficznym, mikroelektronice, produkcji dysków optycznych oraz w stereolitografii [1, 2].

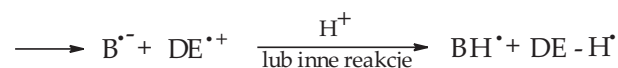
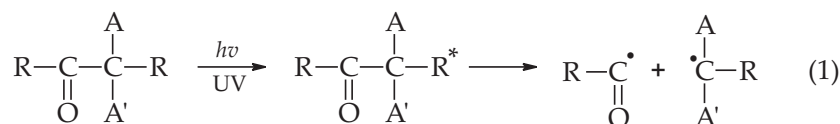
Rodniki w układach polimeryzacyjnych powstają na ogół z inicjatorów ulegających dysocjacji fotolitycznej, np. w reakcji (1), lub ulegających przemianom po reakcji międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu (2) oraz w reakcji oderwania atomu wodoru (3) (schemat A).

Obecnie prowadzone badania mają na celu opracowanie efektywnych kompozycji fotoinicjujących polimeryzację opartych na nowych strukturalnie barwnikach. Przykładem prac wykonanych w ostatnich kilku latach są publikacje [3–6].

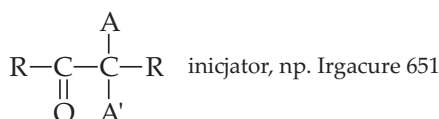
Celem niniejszych badań była modyfikacja struktury indolochinoksaliny, będącej dobrym fotoinicjatorem polimeryzacji rodnikowej [7], umożliwiającą pozyskanie fotoinicjatorów o skuteczności porównywalnej ze

¹⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

*) Autor do korespondencji; e-mail: ilonap@utp.edu.pl



gdzie:



B – na ogół barwnik, np. kamforochinon

DE – koinicjator (donor elektronu, np. kwas tiofenoksyoctowy)

DH – koinicjator (donor atomu wodoru, np. 2-merkaptobenzimidazol)

R, A, A' – podstawniki o różnych właściwościach

Schemat A

skutecznością kamforochinonu, które można naświetlać w zakresie światła widzialnego tanimi i bezpiecznymi laserami lub lampami. Modyfikacja struktury indolochinoksaliny polegała na wprowadzeniu ciężkiego atomu chloru, bromu lub jodu zarówno do pierścienia indolu, jak i do pierścienia chinoksaliny.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Substraty do syntezy barwnikowych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej: izatyna, 5-chloroizatyna, 5-bromoizatyna, 5-jodoizatyna, 1,2-fenylendiamina, 4-chloro-1,2-diaminobenzen, 4-bromo-1,2-diaminobenzen, 4-jodo-2-nitroanilina (wszystkie firmy Sigma-Aldrich).

– Kamforochinon (CQ) – komercyjny fotoinicjator polimeryzacji rodnikowej [$\lambda_{maks} = 472 \text{ nm}$, $\epsilon = 40 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ – octan etylu] (Sigma-Aldrich).

– Koinicjatory:

donory elektronu: kwas tiofenoksyoctowy (KTFO), kwas fenoksyoctowy (KFO), kwas 4-metoksyfenoksyoctowy (MKFO), kwas 4-acetylofenoksyoctowy (AKFO), *N,N*-dimetyloanilina (DMA) (Aldrich), kwas *N*-fenyloiminodioctowy (KFIDO) (Lancaster);

donor atomu wodoru: 2-merkaptobenzoksazol (MBX) (Sigma-Aldrich).

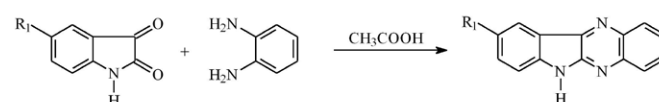
– Monomer: triakrylan trimetylolopropanu (TMPTA) (Sigma-Aldrich).

– Rozpuszczalniki: acetonitryl, chloroform, *N,N*-dimetyloformamid (DMF), etanol, kwas octowy, metanol, 1-metylo-2-pirolidon (MP) (Sigma-Aldrich).

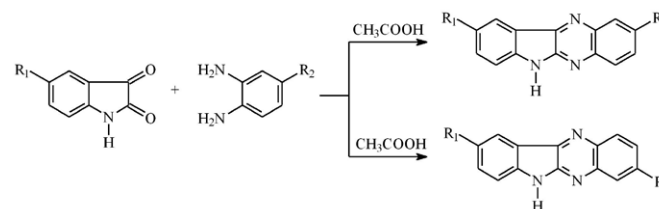
– Materiały do chromatografii TLC: płyty preparatywne Silica gel 60 F₂₅₄₊₃₆₆ 2 mm, płytki do chromatografii cienkowarstwowej DC-Plastikfolien Silica gel 60 F₂₅₄ 0,2 mm (Merck), eluent – chloroform : metanol (10 : 1).

Syntezy

Indolochinoksalinę (IC) i jej pochodne zawierające atomy Cl, Br, I (por. tabela 1), otrzymywano według procedury opisanej w pracach [7–10], zgodnie ze schematem B.



gdzie: $R_1 = \text{H, Cl, Br, I}$



gdzie: $R_1 = R_2 = \text{Cl, Br, I}$

Schemat B

Barwniki otrzymywano w reakcji kondensacji wybranej izatyny z podstawioną w położeniu 4 1,2-fenylendiaminą w roztworze lodowatego kwasu octowego. Chromatografia TLC fotoinicjatorów IC5–IC9 wykazała obecność dwóch struktur izomerycznych, podobnie jak w wypadku syntetyzowanych, odpowiednio podstawionych, pirazolo[3,4-b]chinoksaliny i pentaazacyklopenta-

[b]naftalenu [11]. W toku syntezy dijudopodstawionej indolochinoksaliny (IC9) (izomery 2,9 i 3,9), na pierwszym etapie z 4-jodo-2-nitroaniliny otrzymano 4-jodo-1,2-diaminobenzen [12], który kondensowano z 5-jodoizatyną. Wytworzone indolochinoksaliny (IC1–IC9) krystalizowano z roztworu DMF : etanol (1 : 1). Strukturę zsyntetyzowanych fotoinicjatorów potwierdzono metodą spektroskopii ^1H NMR; struktury IC1, IC2 i IC3 były tożsame z danymi literaturowymi [13–15].

W pracach wcześniejszych wykazano, że izomeryczne struktury odpowiednio podstawionej pirazolo[3,4-b]chinoksaliny [16] i pentaazacyklopenta[b]naftalenu [17] wykazują bardzo podobną skuteczność w fotoinicjowanej polimeryzacji TMPTA, określoną na podstawie wartości początkowej szybkości przebiegającej reakcji. W celu potwierdzenia tego faktu rozdzielono mieszaninę izomerycznych struktur, przykładowo IC5 (2,9 i 3,9-dichloroindolochinoksaliny), metodą chromatografii preparatywnej TLC [Silica gel, chloroform : metanol (10 : 1)]. Uzyskano struktury izomeryczne z wydajnością po ok. 50 % o $R_f = 0,92$ i $R_f = 0,83$ (por. tabela 2); na tym etapie badań nie przypisano otrzymanych struktur do wartości R_f .

Czyste zsyntetyzowane izomeryczne struktury fotoinicjatorów IC5a i IC5b (o właściwościach podanych w tabeli 2), użyto do badania skuteczności fotoinicjowania polimeryzacji TMPTA w obecności koinicjatora KTFO (0,1 mol/dm³). Do naświetlania stosowano laser diodowy (408 nm) o określonym natężeniu światła 30 mW/cm².

Metodyka badań

– Elektronowe widma absorpcyjne rejestrowano przy użyciu spektrofotometru Shimadzu UV-VIS Multi-spec-1501 w roztworze octanu etylu.

– Widma ^1H NMR rejestrowano za pomocą aparatu Gemini 2000 (200 MHz) firmy Varian w deuterowanym dimetylosulfotlenku (DMSO-d₆).

– Skuteczność zsyntetyzowanych barwnikowych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej charakteryzowano na podstawie początkowej szybkości polimeryzacji oznaczanej metodą mikrokalorymetryczną [18–20] z zastosowaniem diody termoczułej w charakterze detektora. Użyte do badań kompozycje fotopolimeryzujące zawierały: 0,9 g monomeru – triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) oraz 0,1 cm³ 1-metylo-2-pirolidonu (MP) jako rozpuszczalnika foto- i koinicjatora. Stężenie zsyntetyzowanych barwnikowych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej wynosiło $4,9 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ (w zależności od molowego współczynnika absorpcji), a stężenie komercyjnego fotoinicjatora CQ – 0,135 mol/dm³. Kompozycje fotopolimeryzujące zawierały również koinicjatory (donory elektronu, donory atomu wodoru) o stężeniu 0,1 mol/dm³. Źródłem światła był laser diodowy DPSS (408 nm) – Mean Well model NES-15-12. Natężenie światła (I) mierzono za pomocą aparatu Field Master firmy Coherent. W badaniach wykorzystano próbki nieodtlenione, zawierające inhibitor w TMPTA.

– Czas życia wzbudzonego stanu trypletowego zsyntetyzowanych barwników oznaczano w roztworze odtlenionego acetonitrylu z wykorzystaniem nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej za pomocą aparatu LSK 60 Laser Flash Photolysis (Applied Photophysics). Próbkę wzbudzano laserem impulsowym emitującym promieniowanie o długości fali 355 nm firmy Lambda Physik/model LPY 150. Energia impulsów laserowych wynosiła 65 mJ.

– Wydajność kwantową tworzenia stanu trypletowego określano metodą opisaną przez Lamenta i współpr. [21] z analizy widm przejściowych zarejestrowanych podczas nanosekundowej fotolizy błyskowej.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Właściwości spektroskopowe

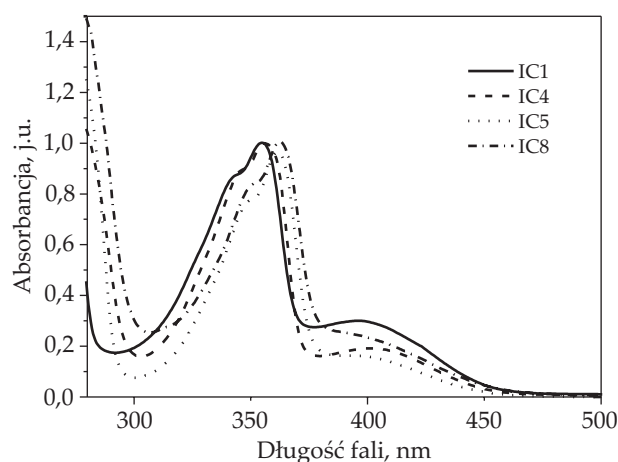
Rysunek 1 przedstawia elektronowe widma absorpcyjne wybranych zsyntetyzowanych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej w octanie etylu.

Na podstawie elektronowych widm absorpcyjnych wyznaczono długości fali, przy których występują maksima absorpcji (λ_{maks}) i molowe współczynniki absorpcji (ϵ_{maks}). Zakres absorpcji promieniowania w obszarze widzialnym pozwala na zastosowanie do naświetlania kompozycji fotopolimeryzującej np. lasera diodowego DPSS (408 nm) lub lamp dentystycznych.

Fotoinicjowana polimeryzacja

Rysunki 2 i 3 przedstawiają krzywe polimeryzacji rodnikowej TMPTA fotoinicjowanej zsyntetyzowanymi barwnikami w obecności kwasu tiofenoksyoctowego jako donora elektronu.

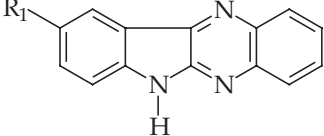
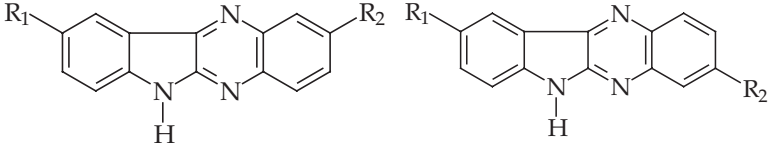
Na podstawie przebiegu krzywych oraz wartości liczbowych początkowej szybkości R_p (tabela 1) stwierdzono,



Rys. 1. Elektronowe widma absorpcyjne wybranych zsyntetyzowanych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej w octanie etylu

Fig. 1. Electronic absorption spectra of selected synthesized photoinitiators for radical polymerization in ethyl acetate

T a b e l a 1. Struktura, właściwości spektroskopowe (λ_{maks} , ϵ_{maks}), początkowa szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej (R_p), wydajność kwantowa tworzenia stanu trypletowego (Φ_T) i czas życia stanu trypletowego (τ_T) badanych fotoinicjatorów
T a b l e 1. Structure, spectroscopic properties (λ_{maks} , ϵ_{maks}), initial rate of photoinitiated radical polymerization (R_p), quantum yield of triplet state formation (Φ_T) and lifetime of triplet state (τ_T) for the studied photoinitiators

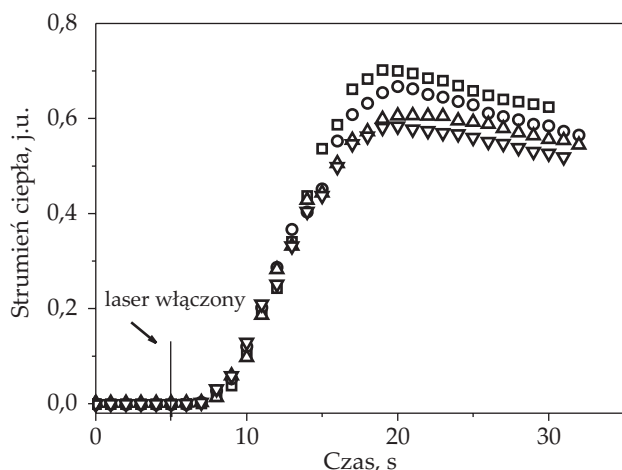
Fotoinicjator	R_1	R_2	Maksimum absorpcji przy długości fali λ_{maks} nm	Molowy współczynnik absorpcji ϵ_{maks} dm ³ /(mol · cm)	R_p , μ mol/s		Φ_T	τ_T μ s
					Koinicjator			
					KTFO	MBX		
								
IC1	-H	-	334	14 500	160,5	155,4	0,09	1,25
			350	17 000				
			386	5100				
IC2	-Cl	-	336	20 500	174,4	163,0	0,11	1,44
			353	26 000				
			391	6200				
IC3	-Br	-	335	20 500	187,7	169,2	0,20	1,53
			352	26 500				
			390	6500				
IC4	-I	-	339	25 000	193,1	183,9	0,25	1,78
			353	31 000				
			391	5600				
								
IC5	-Cl	-Cl	343	22 900	182,7	170,9	0,13	1,75
			358	28 700				
			392	4600				
IC6	-Cl	-Br	345	20 000	191,5	188,8	0,22	2,12
			358	23 500				
			398	4700				
IC7	-Br	-Br	349	17 600	200,5	191,0	0,30	2,21
			361	22 300				
			397	3400				
IC8	-I	-Br	344	15 800	215,2	192,6	0,35	2,26
			358	18 900				
			396	4500				
IC9	-I	-I	349	21 300	258,2	195,6	0,60	2,35
			358	22 300				
			421	11 000				

KTFO – 0,1 mol/dm³, $I = 30$ mW/cm²; MBX – 0,1 mol/dm³, $I = 50$ mW/cm².

że skuteczność fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej w istotnym stopniu zależy od podstawnika w strukturze fotoinicjatora. Na zależność tę wpływa obecność ciężkiego atomu (Cl, Br, I) w strukturze zsyntetyzowanych fotoinicjatorów (wewnętrzny efekt ciężkiego atomu). Zwiększenie początkowej szybkości fotoinicjowanej poli-

meryzacji obserwuje się zarówno wtedy, gdy ciężki atom jest przyłączony do pierścienia indolu (fotoinicjatory IC2–IC4), jak i wtedy, gdy dodatkowo jest przyłączony do pierścienia chinoksaliny (fotoinicjatory IC5–IC9).

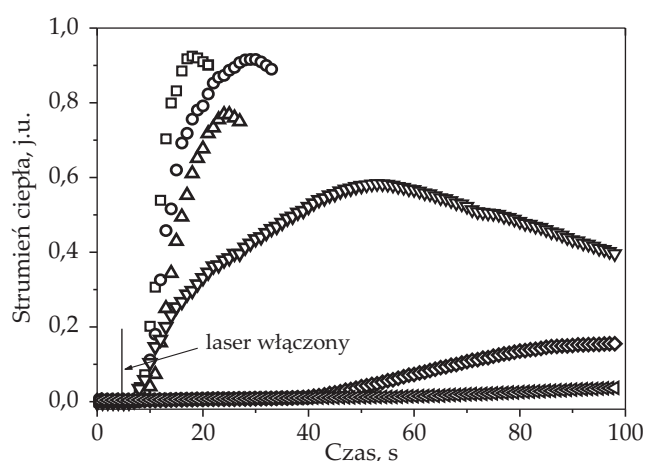
Efektom wprowadzenia do struktury indolochinoksaliny ciężkiego atomu, zwłaszcza atomu jodu, jest znacz-



Rys. 2. Krzywe przebiegu polimeryzacji TMPTA fotoinicjowanej \square – IC4, \circ – IC3, \triangle – IC2, ∇ – IC1; koinicjator KTFO ($0,1 \text{ mol/dm}^3$); natężenie światła emitowanego przez laser diodowy (408 nm) 30 mW/cm^2

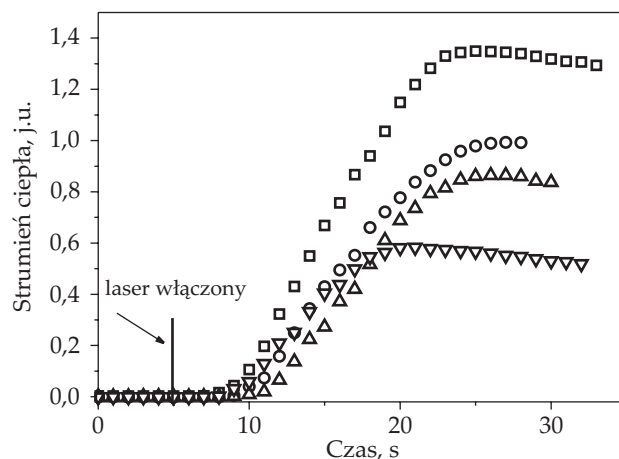
Fig. 2. Kinetic curves recorded during TMPTA polymerization photoinitiated by \square – IC4, \circ – IC3, \triangle – IC2, ∇ – IC1, coinitiator KTFO (0.1 M); light intensity of diode laser (408 nm) 30 mW/cm^2

nie większa skuteczność zsyntetyzowanych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej (IC4 i IC9). Z doniesień literaturowych wiadomo, że podobny efekt zaobserwowano w wypadku zastosowania barwników zawierających szkielet pirazolo[3,4-b]chinoksaliny [16], pirazolo-chinoliny [22], chinolinoimidazopirydyny [23], a także styrylobenzotiazolu [24], naftoilenobenzimidazolonu [25] oraz chinoksalino[2,3-b]chinoksaliny [26]. Atomy chloru, bromu lub jodu są obecne w strukturze barwników ksantenowych: eozyny, erytrozyny i floksyny, po cztery atomy chloru i jodu zawierają w strukturze róż bengalski [27] i RBAX [28], po cztery atomy jodu lub bro-



Rys. 4. Krzywe przebiegu polimeryzacji TMPTA fotoinicjowanej IC7; koinicjator ($0,1 \text{ mol/dm}^3$): \square – KFIDO, \circ – MKFO, \triangle – KTFO, ∇ – DMA, \diamond – KFO, \triangleleft – AKFO; natężenie światła emitowanego przez laser diodowy (408 nm) 30 mW/cm^2

Fig. 4. Kinetic curves recorded during TMPTA polymerization photoinitiated by IC7, coinitiator (0.1 M): \square – KFIDO, \circ – MKFO, \triangle – KTFO, ∇ – DMA, \diamond – KFO, \triangleleft – AKFO; light intensity of diode laser (408 nm) 30 mW/cm^2



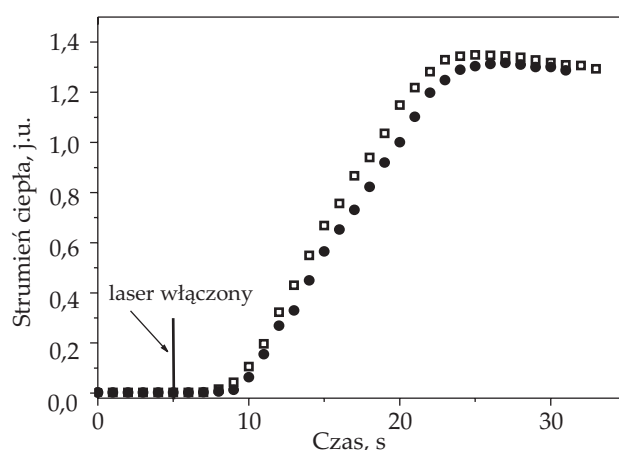
Rys. 3. Krzywe przebiegu polimeryzacji TMPTA fotoinicjowanej \square – IC9, \circ – IC7, \triangle – IC5, ∇ – IC1; koinicjator KTFO ($0,1 \text{ mol/dm}^3$); natężenie światła emitowanego przez laser diodowy (408 nm) 30 mW/cm^2

Fig. 3. Kinetic curves recorded during TMPTA polymerization photoinitiated by \square – IC9, \circ – IC7, \triangle – IC5, ∇ – IC1, coinitiator KTFO (0.1 M); light intensity of diode laser (408 nm) 30 mW/cm^2

mu albo dwa atomy jodu – barwniki z grupy 3-hydroksy-6-fluoronu [29].

Rysunek 4 przedstawia krzywe polimeryzacji TMPTA fotoinicjowanej inicjatorem IC7 w obecności donorów elektronu: kwasu *N*-fenyloiminodictowego (KFIDO), kwasu 4-metoksyfenoksyoctowego (MKFO), kwasu tiofenoksyoctowego (KTFO), *N,N*-dimetyloaniliny (DMA), kwasu fenoksyoctowego (KFO) lub kwasu 4-acetylofenoksyoctowego (AKFO).

Wyniki badań jednoznacznie wskazują, że początkowa szybkość polimeryzacji rodnikowej TMPTA fotoinicjowanej pochodnymi indolochinoksaliny zależy nie tylko



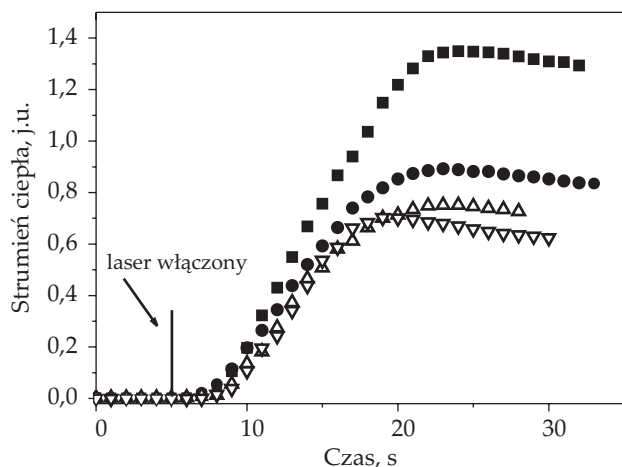
Rys. 5. Krzywe przebiegu polimeryzacji TMPTA fotoinicjowanej \square – IC9, \bullet – CQ; koinicjator KTFO ($0,1 \text{ mol/dm}^3$); natężenie światła emitowanego przez laser diodowy (408 nm) 30 mW/cm^2

Fig. 5. Kinetic curves recorded during TMPTA polymerization photoinitiated by \square – IC9, \bullet – CQ, coinitiator KTFO (0.1 M), light intensity of diode laser (408 nm) 30 mW/cm^2

od rodzaju i liczby przyłączonych do struktury fotoinicjatora ciężkich atomów, ale również od struktury obecnego w mieszaninie reakcyjnej donora elektronu. Kompozycje zawierające jako donor elektronu KFIDO, MKFO lub KTFO charakteryzowały się największą początkową szybkością fotoinicjowanej polimeryzacji. Z krzywych na rys. 4 wynika również, że z najmniejszą początkową szybkością przebiega fotoinicjowana polimeryzacja z udziałem jako donora elektronu AKFO lub KFO. Związki te wykazują duże wartości potencjału utleniania (ok. 1,6 V w porównaniu z 1,17 V – MKFO), a stałe wygaszania (k_q) wzbudzonego stanu trypletowego o jeden rząd wartości mniejsze niż k_q odpowiadająca MKFO [30].

W wypadku badanych rodzajów donorów elektronu wartości ich potencjałów utleniania nie korelują z początkową szybkością fotoinicjowanej polimeryzacji (kwas tiofenoksyoctowy – $E_{utl.} = 1,092$ V, $R_p = 200,5$ μ mol/s, a *N,N*-dimetyloanilina – $E_{utl.} = 0,805$ V, $R_p = 125,6$ μ mol/s), co sugeruje znaczną różnicę reaktywności rodników utworzonych po przeniesieniu elektronu i w reakcjach następujących.

Początkowa szybkość polimeryzacji rodnikowej fotoinicjowanej pochodnymi indolochinoksaliny jest porównywalna z szybkością polimeryzacji fotoinicjowanej komercyjnym kamforochinonem (CQ) – fotoinicjatorem stosowanym np. w dentystyce (rys. 5). Stężenie zsyntetyzowanych fotoinicjatorów polimeryzacji w kompozycji jest ok. 300 razy mniejsze niż stężenie kamforochinonu. Molowy współczynnik absorpcji CQ w zakresie widzialnym ($\lambda_{maks} = 472$ nm) wynosi zaledwie $\epsilon = 40$ dm³/(mol · cm), a zsyntetyzowanych barwników, np. IC9 ($\lambda_{maks} = 421$ nm), $\epsilon = 11\,000$ dm³/(mol · cm) (tabela 1). Pozwala to na otrzymanie grubych warstw polimerów (np. 4 mm) niezawierających znacznych ilości nieprzereagowanego CQ (ok. 0,1 mol/dm³) i produktów powstałych z niego podczas reakcji fotochemicznej.



Rys. 6. Krzywe przebiegu polimeryzacji TMPTA fotoinicjowanej ■ – IC9, ● – IC4, koinicjator KTFO (0,1 mol/dm³), $I = 30$ mW/cm² oraz fotoinicjowanej Δ – IC9, ▽ – IC4, koinicjator MBX (0,1 mol/dm³), $I = 50$ mW/cm²

Fig. 6. Kinetic curves recorded during TMPTA polymerization photoinitiated by ■ – IC9, ● – IC4, coinitiator KTFO (0.1 M), $I = 30$ mW/cm² and Δ – IC9, ▽ – IC4, coinitiator MBX (0.1 M), $I = 50$ mW/cm²

Krzywe przebiegu fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej przedstawione na rys. 6 pozwalają na stwierdzenie, że zsyntetyzowane barwniki fotoinicjują polimeryzację rodnikową TMPTA również na drodze mechanizmu międzycząsteczkowego przeniesienia atomu wodoru (koinicjator MBX).

Początkową szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej można zapisać równaniem:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \frac{\sqrt{I_a \Phi_T}}{k_t} \quad (1)$$

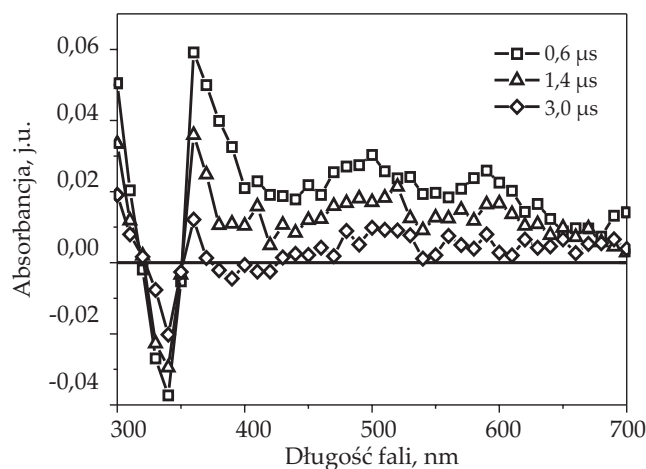
gdzie: I_a – natężenie absorbowanego promieniowania, $[M]$ – stężenie monomeru, k_p – stała szybkości polimeryzacji, k_t – stała szybkości terminacji makrorodników, Φ_T – wydajność kwantowa tworzenia stanu trypletowego (inicjowania).

Zgodnie z tym równaniem reakcja tworzenia wolnych rodników przebiega z udziałem wzbudzonego stanu trypletowego.

Z równania (1) wynika, że początkowa szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji zależy od wydajności kwantowej tworzenia stanu trypletowego fotoinicjatora. Weryfikacja doświadczalna równania (1) wymaga określenia wartości Φ_T . W pracy zastosowano do tego celu metodę opisaną przez Lamenta i współpr. [21], pozwalającą na wyznaczenie wartości Φ_T na podstawie analizy widm przejściowych rejestrowanych z zastosowaniem nanosekundowej fotolizy błyskowej. W odniesieniu do badanych fotoinicjatorów zarejestrowano widma absorpcyjne stanu trypletowego. Przykładowe widmo IC7 przedstawia rys. 7.

Przedstawione na rys. 7 widmo absorpcyjne przejścia tryplet-tryplet fotoinicjatora IC7 zarejestrowano w roztworze odtlenionego acetonitrylu, ponieważ widmo to nie jest obserwowane w roztworze nasyconym tlenem. Z krzywej zaniku stanu trypletowego przedstawionej na rys. 8 wyznaczono czas życia τ_T (tabela 1).

Z danych zebranych w tabeli 2 wynika, że czasy życia wzbudzonego stanu trypletowego czystych struktur

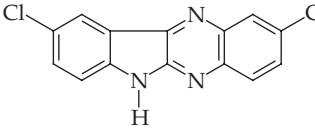
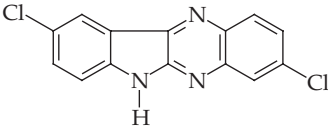


Rys. 7. Widmo absorpcyjne przejścia T_1-T_n (T_n – trypletowe stany wzbudzone) fotoinicjatora IC7

Fig. 7. Absorption spectrum for T_1-T_n transition (T_n – triplet excited states) of photoinitiator IC7

Tabela 2. Struktura, współczynnik R_p , właściwości spektroskopowe (λ_{maks} , ϵ_{maks}), początkowa szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej (R_p), wydajność kwantowa tworzenia stanu trypletowego (Φ_T) i czas życia stanu trypletowego (τ_T) izomerycznych fotoinicjatorów IC5a i IC5b

Table 2. Structure, factor R_p , spectroscopic properties (λ_{maks} , ϵ_{maks}), initial rate of photoinitiated radical polymerization (R_p), quantum yield of triplet state formation (Φ_T) and lifetime of triplet state (τ_T) for the isomeric photoinitiators IC5a and IC5b

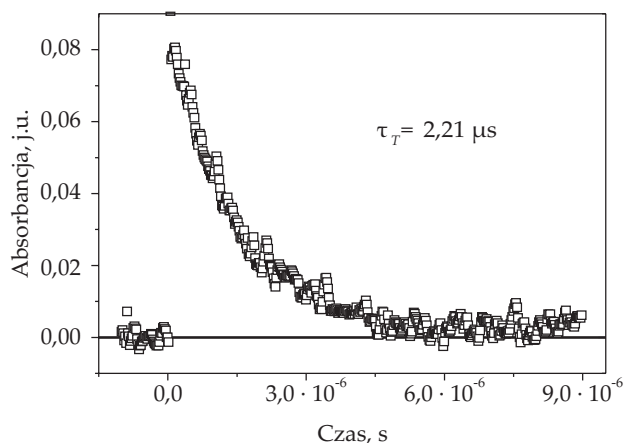
$R_p^a)$	Maksimum absorpcji przy długości fali λ_{maks} nm	Molowy współczynnik absorpcji ϵ_{maks} dm ³ /(mol · cm)	R_p μ mol/s koinicjator – KTFO	Φ_T	τ_T μ s
	 IC5a		 IC5b		
0,83	340 357 390	24 200 29 900 4800	188,4	0,130	1,75
0,92	342 359 393	21 600 27 300 4500	186,6	0,125	1,70

^{a)} Eluent – chloroform : metanol (10 : 1).

^{a)} Eluent – chloroform : methanol (10 : 1).

izomerycznych otrzymanych z przykładowo rozdzielonej mieszaniny fotoinicjatora IC5 są zbliżone (1,70 i 1,75 μ s). Z tego względu, w wypadku pozostałych fotoinicjatorów, wykonano badania nierozdzielonych mieszanin izomerów strukturalnych. Na podstawie analizy zaniku stanu przejściowego absorpcji fotoinicjatora IC7 (izomer 2,9 i 3,9) przy 360 nm stwierdzono obecność tylko jednego indywiduum (korelacja $R = 0,9922$) o czasie życia 2,21 μ s (rys. 8).

Wyniki badań potwierdziły, że czas życia wzbudzonego stanu trypletowego barwników zależy od ilości i rodzaju ciężkiego atomu obecnego w strukturze indolochinoksaliny (tabela 1). Struktura indolochinoksaliny zawierająca jeden atom chloru (IC2) charakteryzuje się czasem życia stanu trypletowego równym 1,44 μ s, struktura IC9 z dwoma atomami jodu – 2,35 μ s, a indolochinoksaliny IC1 – 1,25 μ s.

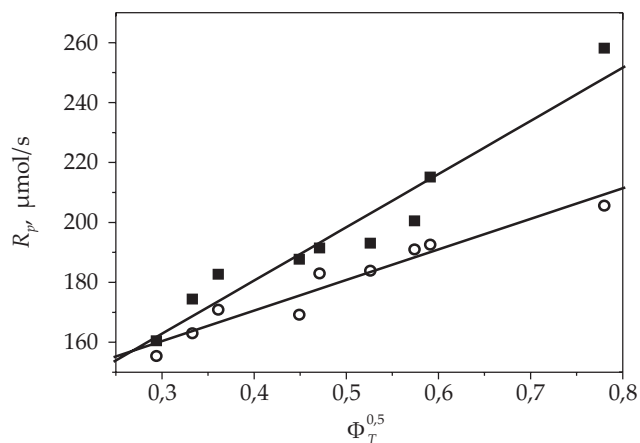


Rys. 8. Krzywa kinetyczna zaniku stanu trypletowego fotoinicjatora IC7 przy 360 nm

Fig. 8. Kinetic curve for the decay of the triplet state of photoinitiator IC7 at 360 nm

Rysunek 9 przedstawia zależność początkowej szybkości (R_p) fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej TMPTA od pierwiastka kwadratowego z wydajności kwantowej tworzenia stanu trypletowego badanych fotoinicjatorów ($\Phi_T^{0,5}$).

Zależność ta ma charakter prostoliniowy, co sugeruje, że proces przeniesienia elektronu lub atomu wodoru między indolochinoksaliną (IC1–IC9) a donorem elektronu lub donorem atomu wodoru przebiega przez wzbudzony stan trypletowy badanych fotoinicjatorów. Pochod-



Rys. 9. Zależność początkowej szybkości fotoinicjowanej polimeryzacji TMPTA od pierwiastka kwadratowego z wydajności kwantowej tworzenia stanu trypletowego zsyntetyzowanych fotoinicjatorów IC1–IC9; koinicjator (0,1 mol/dm³): ■ – KTFO ($I = 30$ mW/cm²), ○ – MBX ($I = 50$ mW/cm²)

Fig. 9. Relationship between the rate of photoinitiated TMPTA polymerization and square root of quantum yield of triplet state formation for synthesized photoinitiators IC1–IC9; coinitiator (0.1 M): ■ – KTFO ($I = 30$ mW/cm²), ○ – MBX ($I = 50$ mW/cm²)

ne indolochinoksaliny zawierające w strukturze po dwa ciężkie atomy (Cl, Br, I) IC5–IC9 charakteryzuje większa wydajność przejścia międzysystemowego niż fotoinicjatory polimeryzacji IC1–IC4, co również dowodzi wpływu ciężkiego atomu na omawiany proces.

PODSUMOWANIE

W wyniku modyfikacji indolochinoksaliny polegającej na wprowadzeniu do ich struktury ciężkich atomów chloru, bromu i jodu otrzymano fotoinicjatory z zakresu światła widzialnego skutecznie inicjujące polimeryzację rodnikową. Rodniki inicjujące polimeryzację TMPTA w badanych układach powstają na drodze mechanizmu międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu, a następnie protonu z donora elektronu lub mechanizmu odebrania atomu wodoru z MBX.

Izomeryczne struktury indolochinoksaliny podstawionej ciężkimi atomami w położeniu 2,9 i 3,9 wykazują praktycznie biorąc takie same właściwości fotochemiczne i fotofizyczne.

LITERATURA

- [1] „Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie” (red. Pączkowski J.), Wydawnictwo UMK, Toruń 2003.
- [2] Yagci Y., Juckusch S., Turro N.J.: *Macromolecules* **2010**, 43, 6245.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma1007545>
- [3] Fouassier J.P., Lalevee J.: “Photoinitiators for Polymer Synthesis – Scope, Reactivity and Efficiency”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2012.
- [4] Jędrzejewska B., Kowalska M.: *Polimery* **2015**, 60, 242.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.242>
- [5] Kabatc J., Kostrzevska K., Dobosz R., Orzeł Ł.: *Journal of Molecular Liquids* **2015**, 212, 196.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.002>
- [6] Podemska K., Podsiadły R., Orzeł A. i in.: *Coloration Technology* **2014**, 130, 250.
<http://dx.doi.org/10.1111/cote.12096>
- [7] Przyjazna B., Kucybała Z., Pączkowski J.: *Polymer* **2004**, 45, 2559.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.025>
- [8] Takekuma S., Katayama S., Takekuma H.: *Chemistry Letters* **2000**, 6, 614.
<http://dx.doi.org/10.1246/cl.2000.614>
- [9] Sarkis G.Y., Al-Badri H.T.: *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1980**, 17, 813.
<http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570170441>
- [10] Ivashenko A.V., Drushlyak A.G., Titiov V.V.: *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1984**, 5, 537.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00514308>
- [11] Kolehmainen E., Kucybała Z., Gawinecki R. i in.: *Tetrahedron* **1999**, 55, 8475.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(99\)00433-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(99)00433-0)
- [12] Wilson J.G., Hunt F.C.: *Australian Journal of Chemistry* **1983**, 36, 2317.
<http://dx.doi.org/10.1071/CH9832317>
- [13] Bogdanov A.V., Mironov V.F.: *Russian Journal of General Chemistry* **2015**, 85, 2413.
<http://dx.doi.org/10.1134/S107036321510031X>
- [14] Mamedov V.A., Kadyrova S.F., Zhukova N.A. i in.: *Tetrahedron* **2014**, 70, 5934.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2014.06.007>
- [15] Malapel-Andrieu B., Merour J.Y.: *Tetrahedron* **1998**, 54, 11 095.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00650-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00650-4)
- [16] Kucybała Z., Pyszka I., Pączkowski J.: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* **2000**, 2, 1559.
<http://dx.doi.org/10.1039/B000583P>
- [17] Kucybała Z., Kosobucka A., Pączkowski J.: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, 136, 227.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00332-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00332-4)
- [18] Pączkowski J., Kucybała Z.: *Macromolecules* **1995**, 28, 269.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma00105a036>
- [19] Pączkowski J., Pietrzak M., Kucybała Z.: *Macromolecules* **1996**, 29, 5057.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma960004h>
- [20] Pączkowski J., Kucybała Z., Kabatc J. i in.: *Polymer* **1999**, 40, 735.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00282-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00282-1)
- [21] Lament B., Karpiuk J., Waluk J.: *Photochemical and Photobiological Sciences* **2003**, 2, 267.
<http://dx.doi.org/10.1039/B210505E>
- [22] Kucybała Z., Przyjazna B., Linden L.A. i in.: *Polymer Bulletin* **2000**, 45, 327.
<http://dx.doi.org/10.1007/s002890070003>
- [23] Pyszka I., Kucybała Z.: *Polymer* **2007**, 48, 959.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.014>
- [24] Kabatc J., Gruszevska M., Jędrzejewska B.: *Polymer Bulletin* **2007**, 58, 691.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-006-0707-z>
- [25] Podsiadły R., Kolińska J., Sokołowska J.: *Coloration Technology* **2008**, 124, 79.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2008.00125.x>
- [26] Podsiadły R., Szymczak A.M., Podemska K.: *Dyes and Pigments* **2009**, 82, 365.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.02.008>
- [27] Oster G.: *Nature* **1954**, 173, 300.
<http://dx.doi.org/10.1038/173300a0>
- [28] Linden S.M., Neckers D.C.: *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 1257.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja00212a038>
- [29] Polykarpov A.Y., Hassoon S., Neckers D.C.: *Macromolecules* **1996**, 29, 8274.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma960597w>
- [30] Pyszka I., Kucybała Z.: *Polymer Bulletin* **2008**, 61, 553.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-008-0978-7>

Otrzymano 12 XII 2016 r.