

Barwniki zawierające szkielet chinoliny lub chinoksaliny jako fotoinicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej

Ilona PYSZKA, Zdzisław KUCYBAŁA, Grzegorz NIKCZYŃSKI - Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno - Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 283-290

Wprowadzenie

Panchromatyczna sensybilizacja polimeryzacji wolnorodnikowej wymaga odpowiedniego barwnika jako absorbera promieniowania. Wzbudzenie barwnika w obszarze widzialnym i przekazanie energii od sensybilizatora stanowi nieefektywną drogę tworzenia wolnych rodników, gdyż energia wzbudzenia jest niewystarczająca do spowodowania dysocjacji większości wiązań chemicznych. Możliwy jest inny mechanizm generujący wolne rodniki, mechanizm, który zachodzi poprzez fotoindukowane przekazanie energii połączone z przeniesieniem elektronu.

Z doniesień literaturowych wynika, że do badań nad fotoinicjowaniem polimeryzacji wolnorodnikowej, zachodzącej poprzez mechanizm międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu, wykorzystano wiele kompozycji fotoinicjujących. Kompozycje te, jako akceptory elektronu zawierały: barwniki azometinowe, benzylidenoimidazopirydyniowe, chinolinoimidazopirydyniowe, akrydynowe, tiazynowe, ksantenowe, cyjaninowe, kamforochinon i wiele innych, a jako donory elektronu najczęściej stosowano: pochodne N-fenyloglicyny, aminy III-rzędowe, alkilotrifenylborany, związki zawierające ugrupowania tioeterowe i inne [1 ÷ 8].

Pomimo tego, cały czas trwają poszukiwania nowych grup barwników, które byłyby efektywnymi fotoinicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej. W niniejszej pracy zsyntezowano nowe barwniki i porównano ich właściwości fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową z barwnikami otrzymanymi przez autorów tej pracy wcześniej [5, 8].

Część eksperymentalna

Substraty użyte do syntezy barwników oraz donory elektronów zakupiono w firmie Aldrich i Lancaster. Kwas fenoksyoctowy (KFO), N,N-dimetyloanilina (DMA), 2-merkaptobenzoksazol (MBX), 1-metylo-2-pirolidon (MP) i triakrylan 2-etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propandiolu (TMPTA) zakupiono w firmie Aldrich. Kwas tiofenoksyoctowy (KTFO) i tetrafenylboran tetra-n-butyloamoniowy (TFBTBA) zamówiony był z firmy Lancaster.

Donor elektronu: n-butylo-trifenylboran tetrametyloamoniowy (BTFTMA) otrzymano metodą opisaną przez Damico [9].

Barwniki: bromek chinolino[2,3-b]-1H-imidazo[1,2-a]pirydyniowy (BCHIP) został otrzymany zgodnie z procedurą opisaną w pracy [8], 6H-indolo[2,3-b]chinoksalinę (ICH) i 6-metylo-6H-indolo[2,3-b]chinoksalinę (MICH) zsyntezowano metodą opisaną przez Takekuma i innych [10 ÷ 13], a 6H-indolo[2,3-b]chinolinę (ICh) – metodą opisaną w publikacjach [14 ÷ 15]. Struktura otrzymanych barwników została potwierdzona analizą zarejestrowanych widm ¹H NMR, a stopień czystości zsyntezowanych związków oceniony był za pomocą chromatografii cienkowarstwowej i pomiaru temperatury topnienia.

Elektronowe widma absorpcyjne zostały zarejestrowane za pomocą spektrofotometru Shimadzu UV-Vis Multispec-1501 w roztworze octanu etylu. Elektronowe widma emisyjne zostały zarejestrowane przy użyciu spektrofotometru F-4500 firmy Hitachi. Rejestrację widm fluorescencji prowadzono w temperaturze pokojowej w roztworze 2-metylotetrahydrofuranu. Wydajność kwantową fluorescencji wyznaczono metodą porównawczą stosując jako wzorzec roztwór 9-metyloantracenu [16] w 2-metylotetrahydro-

furanie. Rejestrację widm fosforescencji prowadzono w roztworze 2-metylotetrahydrofuranu w temperaturze ciekłego azotu.

Pomiary potencjałów redukcji zsyntezowanych barwników wykonano w roztworze nadchloranu tetrabutylamoniowego o stężeniu 0,1 mol/dm³ w bezwodnym acetonitrylu, przy użyciu cyklowoltamperometru MTM Model EA9C-4z. Jako elektrodę roboczą stosowano dyskową elektrodę platynową oraz elektrodę Ag-AgCl jako elektrodę odniesienia.

Badanie kinetyki fotoinicjowanej polimeryzacji przeprowadzono metodą mikrokalorymetryczną, opisaną w pracach [1, 17, 18]. Użyte do badań kompozycje polimeryzujące zawierały: 0,1 cm³ 1-metylo-2-pirolidonu (MP) i 0,9 g monomeru triakrylanu 2-etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propandiolu (TMPTA). Jako fotoinicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej (akceptory elektronu) stosowano zsyntezowane barwniki o stężeniu 2,7 × 10⁻⁴ – 1,8 × 10⁻³ mol/dm³ (w zależności od molowego współczynnika absorpcji). Stężenie donora elektronu w kompozycji polimeryzującej wynosiło 0,1 mol/dm³. Jako źródło światła stosowano laser argonowy Innova 90-4 emitujący dwie linie promieniowania przy 351 i 361 nm, o sumarycznym natężeniu promieniowania 38 mW/cm². Do pomiaru natężenia światła stosowano miernik Field Master firmy Coherent.

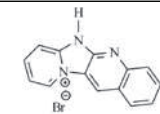
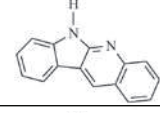
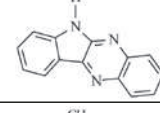
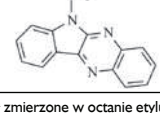
Czas życia wzbudzonego stanu trypletowego zsyntezowanych barwników zarejestrowano w roztworze acetonitrylu za pomocą nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej aparatem LSK 60 Laser Flash Photolysis (Applied Photophysics). Do wzbudzenia próbki został użyty laser impulsowy, emitujący promieniowanie przy 355 nm firmy Lambda Physik/model LPY 150. Energia impulsów laserowych wynosiła 65 mJ.

Omówienie wyników

W tablicy 1 przedstawiono strukturę, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne barwników użytych do badań.

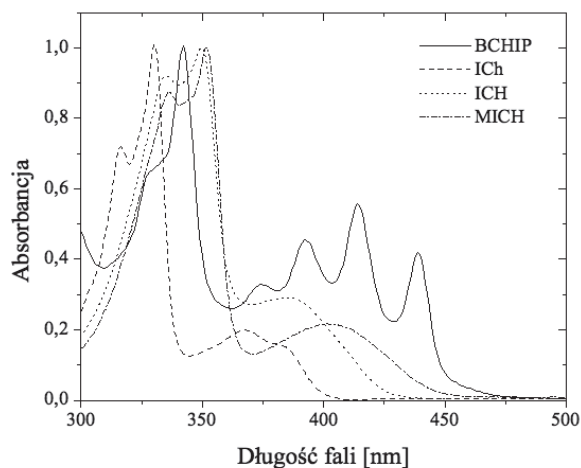
Tablica 1

Struktura, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne barwników użytych do badań

Barwnik	Symbol	Abs. max	ε	λ _{FL max}	Φ _F	E ⁰⁰ _T	E _{red}
		nm	dm ³ /mol·cm	nm		kJ/mol	V
	BCHIP	387 408 432	2610 3040 2360	447 477 511	0,23	228	-1,054
	ICh	316 330 367	14400 20150 3980	406	0,176	235	-0,98
	ICH	334 350 386	14100 16300 4200	465	0,039	227	-1,17
	MICH	334 351 405	14100 16500 3400	476	0,040	226	-1,18

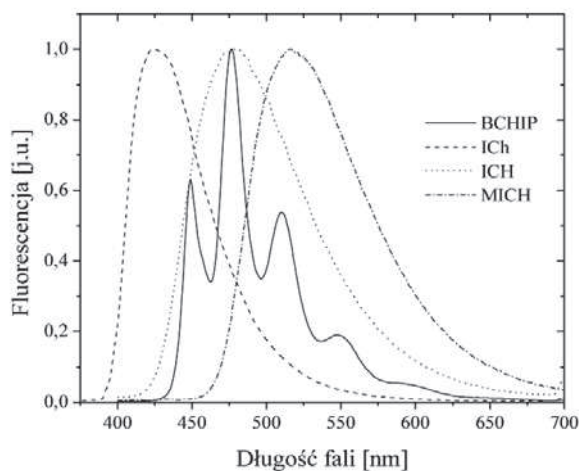
^a zmierzone w octanie etylu
^b zmierzone w 2-metylotetrahydrofuranie

Właściwości spektroskopowe uzyskano po opracowaniu elektronowych widm absorpcyjnych (rys. 1) i elektronowych widm emisyjnych (rys. 2 i 3).



Rys. 1. Elektronowe widma absorpcyjne zsyntezowanych barwników w octanie etylu

Analiza elektronowych widm absorpcyjnych wyraźnie wskazuje, że barwnik BCHIP ma widmo typowe dla heterocyklicznych związków aromatycznych o pierścieniach skondensowanych, charakteryzujące się kilkoma maksymami absorpcji w najbardziej długofalowej części widma. Pozostałe barwniki użyte w ramach badań, posiadają elektronowe widma absorpcyjne z intensywnym pasmem absorpcji zlokalizowanym w zakresie 320-350 nm i drugim, zazwyczaj mniej intensywnym pasmem absorpcyjnym, przesuniętym o ok. 35-50 nm.



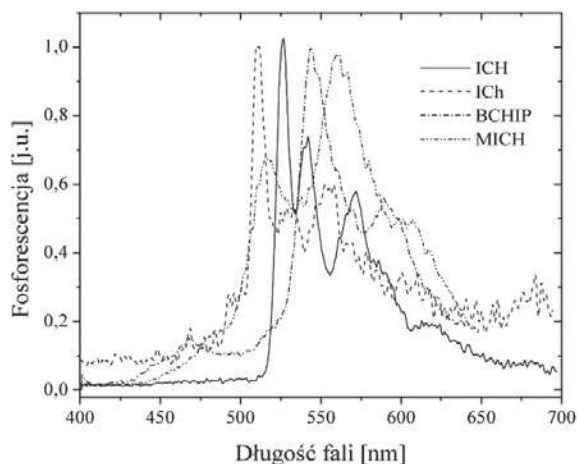
Rys. 2. Widma fluorescencji zsyntezowanych barwników w 2-metylotetrahydrofuranie

Barwniki BCHIP i ICh wykazują silną fluorescencję, natomiast ICH i MICH emitują bardzo słabą fluorescencję. W roztworze 2-metylotetrahydrofuranu, w temperaturze ciekłego azotu, badane barwniki wykazują fosforescencję, wskazując na tworzenie się stanu trypletowego. Wzbudzony stan trypletowy został dodatkowo potwierdzony przy użyciu laserowej fotolizy błyskowej. Na podstawie widm fosforescencji wyznaczono wartości energii przejścia $T_1 \rightarrow S_0$ (E_0^T). Energia stanu trypletowego dla zsyntezowanych barwników waha się w granicach 2,35 – 2,43 eV (226-235 kJ/mol).

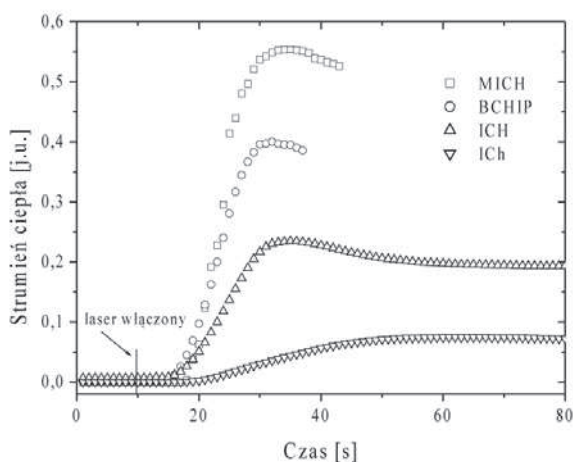
Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono przykładowe krzywe kinetyczne zarejestrowane podczas fotoinicjowania polimerizacji wolnorodnikowej TMPTA, inicjowanej zsyntezowanymi barwnikami w obecności donora elektronu KTFO (rys. 4), KFO (rys. 5).

Szybkość początkowa fotoinicjowania polimerizacji wolnorodnikowej TMPTA badanymi parami fotoredoks, i stałe wygaszania stanu trypletowego fotoinicjatorów zawarto w w tabelicy 2. Z przebiegu krzy-

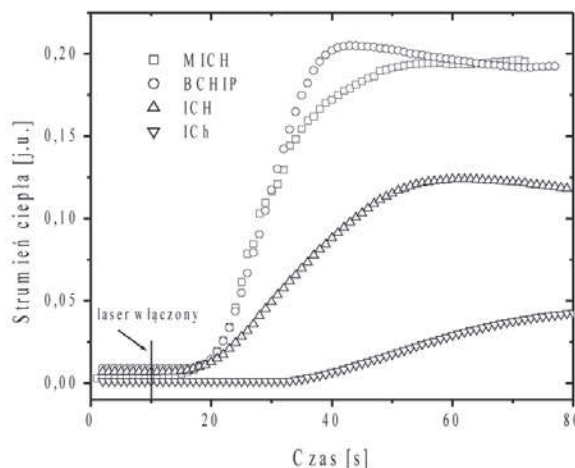
wych kinetycznych przedstawionych na rysunkach 4 i 5 oraz danych zawartych w tabelicy 2 wynika, że szybkość początkowa fotoinicjowania polimerizacji wolnorodnikowej TMPTA zależy od struktury akceptora elektronu, stałej wygaszania k_q i od struktury donora elektronu. Zsyntezowane barwniki fotoinicjują polimerizację wolnorodnikową TMPTA również poprzez mechanizm międzycząsteczkowego przeniesienia atomu wodoru (MBX).



Rys. 3. Widma fosforescencji zsyntezowanych barwników w 2-metylotetrahydrofuranie



Rys. 4. Krzywe kinetyczne fotoinicjowanej polimerizacji TMPTA inicjowanej przez zsyntezowane barwniki, donora elektronu: kwas tioenoksyoctowy (0,1 mol/dm³). Natężenie światła emitowane przez laser argonowy 38 mW/cm²



Rys. 5. Krzywe kinetyczne fotoinicjowanej polimerizacji TMPTA inicjowanej przez zsyntezowane barwniki, donora elektronu: kwas fenoksyoctowy (0,1 mol/dm³). Natężenie światła emitowane przez laser argonowy 38 mW/cm²

Tablica 2

Szybkość początkowa fotoinicjowanej polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA inicjowana parami fotoreduks (R_p) i stałe wygaszania stanu trypletowego badanych barwników (k_q)

Donor elektro- nu	MICH		BCHIP		ICH		ICh	
	aR_p , $\mu\text{mol/s}$	$k_q \times 10^{-6}$, $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	aR_p , $\mu\text{mol/s}$	$k_q \times 10^{-6}$, $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	aR_p , $\mu\text{mol/s}$	$k_q \times 10^{-6}$, $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	aR_p , $\mu\text{mol/s}$	$k_q \times 10^{-6}$, $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
KTFO	78,74	24,71	75,34	25,10	38,40	18,00	6,59	9,66
BTF- BTMA	62,34	17,80	61,26	16,20	21,53	12,30	7,07	6,62
DMA	48,95	7,09	56,04	6,94	24,62	5,92	5,01	3,16
KFO	28,56	2,65	27,01	2,79	9,37	4,61	2,65	2,33
TFBTBA	12,35	3,21	15,72	2,54	3,95	1,73	2,37	1,65
MBX*	134,06	2,98	113,16	3,36	75,02	3,11	5,78	1,97

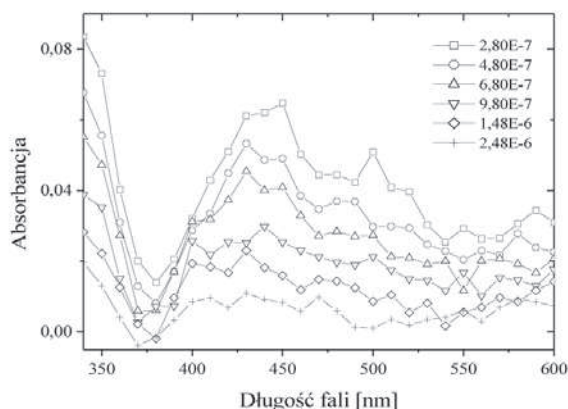
^a natężenie światła: 38 mW/cm²

* donor atomu wodoru

Badane barwniki wykazują fosforescencję, dlatego można założyć, że reakcja tworzenia wolnych rodników przebiega z udziałem wzbudzonego stanu trypletowego. Szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji można zapisać równaniem (1).

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

Z równania (1) wynika, że szybkość fotoinicjowanej polimeryzacji zależy od wydajności kwantowej tworzenia stanu trypletowego fotoinicjatora. Eksperymentalna weryfikacja równania (1) wymaga wyznaczenia wydajności kwantowej tworzenia stanu trypletowego, np. metodą Lamenta i współautorów [19]. W tym celu dla badanych fotoinicjatorów zarejestrowano widma absorpcyjne stanu trypletowego (rys. 6), a z krzywych zaniku (rys. 7) wyznaczono wydajność kwantową tworzenia stanu trypletowego i czas jego życia, zestawiono wyniki w tablicy 3.

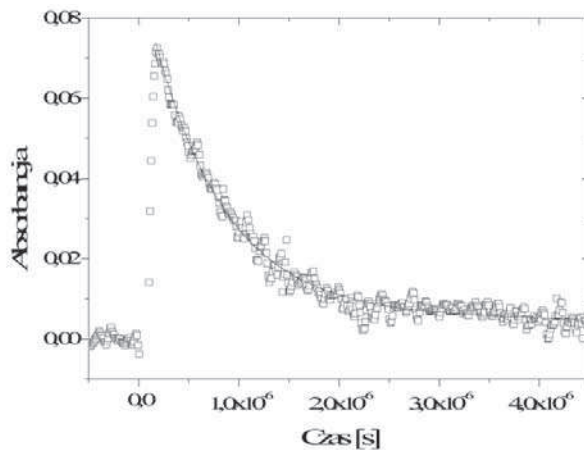


Rys. 6. Widmo absorpcyjne stanu trypletowego fotoinicjatora ICh zarejestrowane w odtlenionym acetonitrylu

Tablica 3

Wydajność kwantowa tworzenia stanu trypletowego (Φ_T) dla badanych fotoinicjatorów i czas życia stanu trypletowego (τ_T)

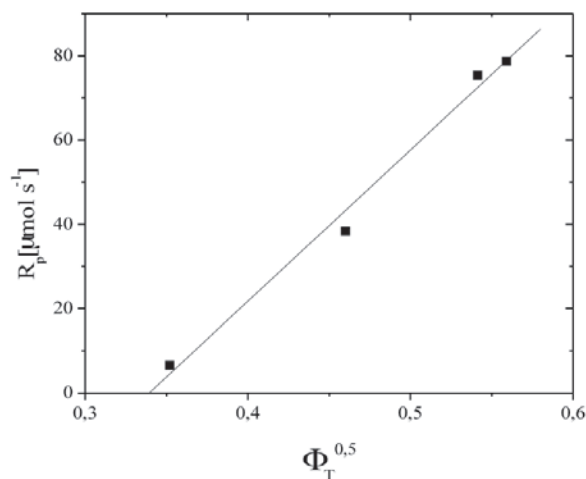
Fotoinicjator	Φ_T	τ_T μs
BCHIP	0,293	1,52
ICH	0,210	1,31
ICh	0,124	0,74
MICH	0,312	1,58



Rys. 7. Krzywa kinetyczna zaniku stanu trypletowego zarejestrowana dla fotoinicjatora ICh przy 450 nm

Na rysunku 8 przedstawiono zależność szybkości początkowej fotoinicjowanej polimeryzacji TMPTA od pierwiastka kwadratowego z wydajności kwantowej tworzenia stanu trypletowego badanych fotoinicjatorów.

Przedstawiona na rysunku 8 zależność ma charakter prostoliniowy, co sugeruje, że proces przeniesienia elektronu pomiędzy barwnikiem a donorem elektronu przebiega przez wzbudzony stan trypletowy badanych fotoinicjatorów.



Rys. 8. Zależność szybkości początkowej fotoinicjowanej polimeryzacji TMPTA od pierwiastka kwadratowego z wydajności kwantowej tworzenia stanu trypletowego

Stan trypletowy badanych fotoinicjatorów jest efektywnie wygaszany przez donory elektronu użyte w tej pracy.

Stałe szybkości wygaszania k_q (tab. 2), zostały wyznaczone z widm absorpcji przejściowej typu tryplet-tryplet, przy określonej długości fali, użyciu różnych stężeń wygaszacza i zastosowaniu klasycznego równania Sterna-Volmera [20] (rys. 9):

$$k_{\text{obs}} = \tau_T^{-1} + k_q[\text{DE}] \quad (2)$$

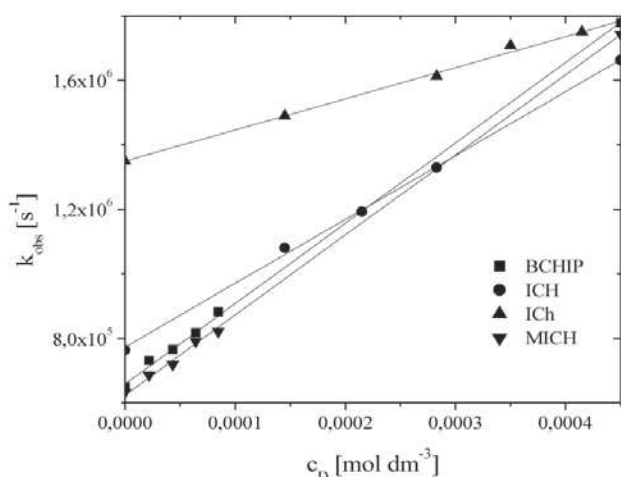
gdzie: k_q – stała szybkości wygaszania stanu wzbudzonego, τ_T – czas życia stanu wzbudzonego w nieobecności donora elektronu, $[\text{DE}]$ – stężenie donora elektronu.

W przypadku gdy jedyną drogą wygaszania stanu trypletowego jest wygaszanie przez donor elektronu, można przyjąć, że stała szybkości wygaszania jest równa stałej szybkości przeniesienia elektronu.

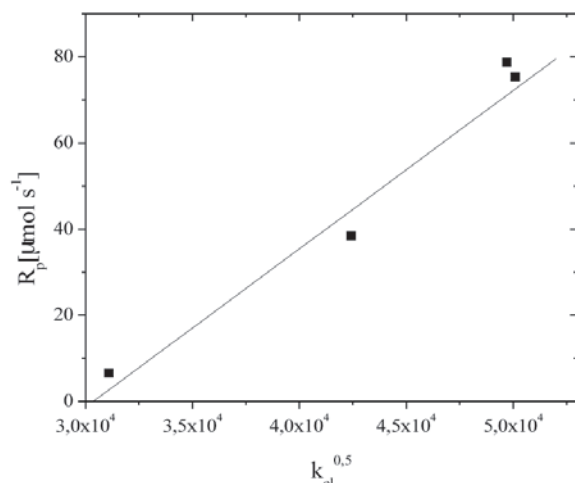
$$k_q = k_{et} \quad (3)$$

Na rysunku 10 przedstawiono zależność szybkości początkowej fotoinicjowanej polimeryzacji TMPTA od pierwiastka kwadratowego ze stałej szybkości przeniesienia elektronu.

Przedstawiona na rysunku 10 zależność ma charakter prostoliniowy, co wskazuje na fakt, że procesem limitującym szybkość początkową polimeryzacji wolnorodnikowej jest proces międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu.



Rys. 9. Zależność Sterna-Volmera procesu wygaszania stanu trypletowego dla badanych barwników. Donor elektronu: kwas tiofenoksyoctowy



Rys. 10. Zależność szybkości początkowej fotoinicjowanej polimeryzacji TMPTA od pierwiastka kwadratowego ze stałej szybkości przeniesienia elektronu

Podsumowanie i wnioski

Fotoinicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej barwnikami (MICH, BCHIP, ICH oraz ICh) zachodzi w wyniku procesu przeniesienia elektronu (atomu wodoru – MBX). Sprawność polimeryzacji zależy od struktury stosowanego barwnika i donora elektronu (atomu wodoru). Użyte barwniki, w obecności donora elektronu (KTFO, BTFBTMA, DMA) lub donora atomu wodoru (MBX), są bardzo efektywnymi fotoinicjatorami polimeryzacji.

Literatura

1. Pączkowski J., Kucybała Z.: *Generalization of the Kinetic Scheme for a Dye-Photosensitized Free-Radical Polymerization Initiating System via an Intermolecular Electron-Transfer Process. Application of Marcus Theory*. *Macromolecules* 1995, **28**, 269.
2. Kabatc J., Pietrzak M., Pączkowski J.: *Cyanine Borates Revisited. Application of the Marcus Equation for the Description of the Kinetics of Photoinitiated Free Radical Polymerization. IV*. *Macromolecules* 1998, **31**, 4651.
3. Kucybała Z., Pietrzak M., Pączkowski J.: *Development of New Dyeing Photoinitiators Based on Azomethine Dyes*. *Chem. Mater.* 1998, **10**, 2555.
4. Kucybała Z., Pietrzak M., Pączkowski J., Linden L. A., Rabek J. F.: *Kinetic studies of a new photoinitiator hybrid system based on camphorquinone-N-*

phenylglycine derivatives for laser polymerization of dental restorative and stereolithographic (3D) formulations. *Polymer* 1996, **37**, 4585.

5. Przyjazna B., Kucybała Z., Pączkowski J.: *Development of new dyeing photoinitiators based on 6H-indolo[2,3-b] quinoxaline skeleton*. *Polymer* 2004, **45**, 2559.
6. Pyszka I., Kucybała Z., Pączkowski J.: *Development of new dyeing photoinitiators based on benzylideneimidazopyridine dyes*. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 2003, **41**, 3048.
7. Kucybała Z., Pyszka I., Pączkowski J.: *Development of new dyeing photoinitiators for free radical polymerization based on the 1H-pyrazolo[3,4-b]quinoxaline skeleton. Part 2*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2000, **2**, 1559.
8. Pyszka I., Kucybała Z.: *Quinolineimidazopyridinium derivatives as visible-light photoinitiators of free radical polymerization*. *Polymer* 2007, **48**, 959.
9. Damico R., *J. Org. Chem.: Preparation, Characterization, and Reactions of Lithium and Sodium Tetraalkylboron Compounds* 1964, **29**, 1971.
10. Takekuma S., Katayama S., Takekuma H.: *Preparation and structure of tetrakis(indolo[2,3-b]quinoxalinato)dinickel(II)*. *Chem. Lett.* 2000, **6**, 614.
11. Sarkis G. Y., Al-Badri H. T., *Heterocycl. Chem.: Synthesis and Spectroscopic Studies of Some New Substituted 6H-Indolo[2,3-b]quinoxalines* 1980, **17**, 813.
12. Irashenko A. V., Drushlyak A. G., Titov V. V.: *Reaction of o-phenylenediamine with isatins*. *Chem. Heterocycl. Compd.* 1984, **5**, 537.
13. Sundaram G. S. M., Venkatesh C., Syam Kumar U. K., Ila H., Junjappa H.: *A Concise Formal Synthesis of Alkaloid Cryptotackene and Substituted 6H-Indolo[2,3-b]quinolines*. *J. Org. Chem.* 2004, **69**, 5760.
14. Vera-Luque P., Alajarin R., Alvarez-Builla J., Vaquero J. J.: *An Improved Synthesis of r-Carbolines under Microwave Irradiation*. *Org. Lett.* 2006, **8**, 415.
15. Malapel-Andrieu B., Merour J. Y.: *Reactions of 3-((Trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-indole Derivatives With Diamines and Carbon Nucleophiles. Synthesis of 6H-Indolo[2,3-b]quinoxaline Derivatives*. *Tetrahedron* 1998, **54**, 11095.
16. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L.: *Handbook of photochemistry* New York: Marcel Dekker 1993.
17. Pączkowski J., Pietrzak M., Kucybała Z.: *Generalization of the Kinetic Scheme for Photoinduced Polymerization via an Intermolecular Electron Transfer Process. 2. Application of the Marcus Theory*. *Macromolecules* 1996, **29**, 5057.
18. Kabatc J., Kucybała Z., Pietrzak M., Ścigalski F., Pączkowski J.: *Free radical polymerization initiated via photoinduced intermolecular electron transfer process: kinetic study 3*. *Polymer* 1999, **40**, 735.
19. Lament B., Karpiuk J., Waluk J.: *Determination of triplet formation efficiency from kinetic profiles of the ground state recovery*. *J. Photochem. Photobiol. Sci.* 2003, **2**, 267.
20. Stern V.O., Volmer M.: *On the quenching-time of fluorescence*. *Physik. Zeitschr.* 1919, **20**, 183.

Dr inż. Ilona PYSZKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy (1997). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała na Wydziale Chemii Politechniki Łódzkiej (2005). Obecnie adiunkt w Zakładzie Technologii Organicznej.

Dr inż. Zdzisław KUCYBAŁA jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy (1979). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (1986). Kierownik Zakładu Technologii Organicznej.

Mgr inż. Grzegorz NIKCZYŃSKI jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy (2006). Obecnie asystent w Zakładzie Technologii Organicznej.