



**POLITECHNIKA
BYDGOSKA**
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

RADA NAUKOWA DYSZYPLINY NAUKI CHEMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

**w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów
naukowych w dyszyplinie nauki chemiczne**

mgr inż. Alicja Balcerak-Woźniak

POCHODNE 3,4-DIHYDROKSYCYKLOBUT-3-ENO-1,2-DIONU JAKO INNOWACYJNE FOTOSENSYBILIZATORY W PROCESIE POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ AKRYLANÓW

***3,4-Dihydroxycyclobut-3-ene-1,2-dione derivatives as innovative
photosensitizers in the radical polymerization of acrylates***

DZIEDZINA: NAUKI ŚCISŁE I PRZYRODNICZE

DYSZYPLINA: NAUKI CHEMICZNE

PROMOTOR

DR HAB. INŻ. JANINA KABATC-BORCZ, PROF. PBŚ

POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH

Bydgoszcz, 2023

Podziękowania

Pani Promotor dr hab. inż. Janinie Kabatc-Borc, prof. PBŚ
za ogrom przekazanej wiedzy, inspirację, życzliwość, wyrozumiałość
oraz nieocenioną pomoc w trakcie realizacji pracy doktorskiej.

Koleżankom z Zakładu Chemii Organicznej
za cenne wskazówki oraz przyjacielską atmosferę.

Mężowi
za nieustanną motywację, cierpliwość
i wsparcie podczas pisania niniejszej pracy.

Rodzicom i Siostram
za motywację do ciągłego rozwoju
oraz wiarę w moje możliwości.

Przyjaciołom i Znajomym
za serdeczność i słowa otuchy.

Kochanym Rodzicom oraz Śp. Babci Stasi dedykuję niniejszą pracę

Ala

Spis treści

WPROWADZENIE	7
1. Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej	8
2. Uzasadnienie spójności tematycznej cyklu publikacji rozprawy doktorskiej	10
3. Wykaz skrótów i symboli stosowanych w pracy	12
4. Cel i zakres pracy	16
CZEŚĆ TEORETYCZNA	17
5. Fotopolimeryzacja	17
6. Fotoinicjowana polimeryzacja rodnikowa	19
6.1. Fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej	22
7. Barwnikowe układy fotoinicjujące	23
7.1. Układy fotoinicjujące zawierające barwnik w roli fotosensybilizatora – najnowsze osiągnięcia	24
8. Ogólna charakterystyka pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu	28
8.1. Barwniki skwarynowe jako fotosensybilizatory w procesie polimeryzacji inicjowanej za pomocą światła	30
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	34
9. Materiały i metody badań	34
9.1. Materiały	34
9.2. Charakterystyka fotoinicjatorów	34
9.3. Źródło promieniowania	34
9.4. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji rodnikowej	34
9.5. Określenie właściwości elektrochemicznych	35
9.6. Wyznaczenie czasów życia fluorescencji	36
9.7. Fotoliza w stanie stacjonarnym	36
9.8. Badanie mechanizmu fotoinicjacji procesu polimeryzacji za pomocą laserowej fotolizy błyskowej	36
10. Wyniki badań własnych	37
10.1. Pochodne 1,3- <i>bis</i> (aryloamino)skwaryny jako fotosensybilizatory w dwu- i trójskładnikowych układach inicjujących polimeryzację wielofunkcyjnych akrylanów	40
10.1.1. Dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące zawierające 1,3- <i>bis</i> (4-bromofenyloamino)skwarynę	40

10.1.2.	Dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące 1,3- <i>bis</i> (4-bromofenyloamino)skwaryna/sól <i>N</i> -alkoksoniowa	47
10.1.3.	Dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące zawierające różne 1,3- <i>bis</i> (aryloamino)skwaryny w połączeniu z solą boranową lub oniową	50
10.1.4.	Trójskładnikowe systemy fotoinicjujące 1,3- <i>bis</i> (fenyloamino)skwaryna/sól jodoniowa/boran	54
10.1.5.	Trójskładnikowe systemy fotoinicjujące zawierające 1,3- <i>bis</i> (fenyloamino)skwarynę i <i>tris</i> (trimetylokrzem)krzem jako jeden z koinicjatorów	58
10.2.	Barwniki skwarynowe zawierające ugrupowanie 2-aminobenzotiazolu jako fotosensybilizatory w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących	62
10.3.	Barwniki skwarynowe zawierające ugrupowanie 2,4-dimetylopirolu jako fotosensybilizatory w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących	64
10.4.	Porównanie efektywności inicjowania fotopolimeryzacji przez nowe systemy zawierające pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu z komercyjnie dostępnymi fotoinicjatorami	67
	PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ	70
11.	Podsumowanie i wnioski	70
	LITERATURA	72
	STRESZCZENIE	84
	ABSTRACT	85
	DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA	86
	ZAŁĄCZNIKI	90
12.	Kopie publikacji naukowych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej	90
	Publikacja naukowa [A1]	90
	Publikacja naukowa [A2]	104
	Publikacja naukowa [A3]	110
	Publikacja naukowa [A4]	125
	Publikacja naukowa [A5]	139
	Publikacja naukowa [A6]	158
	Publikacja naukowa [A7]	175
13.	Oświadczenie Autora rozprawy doktorskiej	200
14.	Oświadczenia Współautorów publikacji naukowych	204

WPROWADZENIE

Fotochemia to nauka opisująca procesy fizykochemiczne zachodzące pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Udział w tego typu procesach biorą cząsteczki wzbudzone elektronowo. Wśród reakcji, które opierają się na procesach fotochemicznych wymienić można, m.in. fotosyntezę oraz proces widzenia.

Badania naukowe prowadzone w zakresie fotochemii i chemii polimerów przyczyniły się do rozwoju procesu fotopolimeryzacji. Reakcje inicjowane fotochemicznie są stosowane do otrzymywania różnego rodzaju materiałów polimerowych, takich jak: tusze, farby, lakiery, kleje, kompozyty dentystyczne i wielu innych.

Kluczową rolę w procesie polimeryzacji inicjowanej za pomocą światła odgrywa fotoinicjator. Związek ten po zaabsorbowaniu promieniowania elektromagnetycznego tworzy struktury reaktywne inicjujące reakcję polimeryzacji.

Na rynku dostępnych jest wiele fotoinicjatorów. Związki takie jak kamforochinon, tioksanton czy kumaryna to tylko nieliczne przykłady powszechnie stosowanych inicjatorów. Aktualnie poszukuje się nowych systemów fotoinicjujących działających w zakresie promieniowania widzialnego. Z tego powodu, projektowanie barwnikowych fotoinicjatorów zawierających związek będący absorberem promieniowania jest niezwykle ważne.

W niniejszej pracy opisano nowe systemy fotoinicjujące aktywne w zakresie światła UV-Vis. Układy te zawierały pochodne kwasu kwadratowego, pełniące rolę fotosensybilizatora. Zaproponowano szereg dwu- i trójskładnikowych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej monomerów akrylanowych w zakresie promieniowania od 300 nm do 500 nm.

1. Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej

Cykl prac stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, pt.: „Pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu jako innowacyjne fotosensybilizatory w procesie polimeryzacji rodnikowej akrylanów” obejmuje 7 artykułów naukowych powiązanych tematycznie i opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych.

Wykaz publikacji naukowych będących przedmiotem niniejszej rozprawy z uwzględnieniem punktacji MEiN oraz wartości wskaźnika Impact Factor (IF) zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wykaz publikacji naukowych będących podstawą rozprawy doktorskiej.

Nr publikacji	Publikacja naukowa	Punktacja MEiN	IF*
[A1]	Kabac J., Kostrzewska K., Kozak M., Balcerak A. , Visible light photoinitiating systems based on squaraine dye: kinetic, mechanistic and laser flash photolysis studies, RSC Adv., 2016, 6, 103851-103863, DOI: 10.1039/C6RA23060A	35	3,108
[A2]	Kostrzewska K., Balcerak A. , Dobosz R., Kabac J., Sole <i>N</i> -alkoksonionowe jako koinicjatory w procesie polimeryzacji rodnikowej sensybilizowanej przez barwnik skwarynowy w zakresie światła UV-Vis, Przem. Chem., 2017, 96 (7), 1503-1507, DOI: 10.15199/62.2017.7.11	15	0,399
[A3]	Kabac J., Kostrzewska K., Jurek K., Kozak M., Balcerak A. , Orzeł, Ł., New squaraine-based two-component initiation systems for UV-blue light induced radical polymerization: Kinetic and time-resolved laser spectroscopy studies, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2017, 55, 471-484, DOI: 10.1002/pola.28425	35	2,588
[A4]	Kabac J., Iwińska K., Balcerak A. , Kwiatkowska D., Skotnicka A., Czech Z., Bartkowiak M., Onium salts improve the kinetics of photopolymerization of acrylate activated with visible light, RSC Adv., 2020, 10, 24817-24829, DOI: 10.1039/d0ra03818k	100	3,361
[A5]	Balcerak A. , Kwiatkowska D., Iwińska K., Kabac J., Highly efficient UV-Vis light activated three-component photoinitiators composed of <i>tris</i> (trimethylsilyl)silane for polymerization of acrylates, Polym. Chem., 2020, 11, 5500-5511, DOI: 10.1039/d0py00763c	140	5,582

[A6]	Balcerak A. , Kabatc J., Czech Z., Nowak M., Mozelewska K., High-performance UV-Vis light induces radical photopolymerization using novel 2-aminobenzothiazole-based photosensitizers, <i>Materials</i> , 2021, 14, 7814, DOI: 10.3390/ma14247814	140	3,748
[A7]	Balcerak A. , Kwiatkowska D., Kabatc J., Novel photoinitiators based on difluoroborate complexes of squaraine dyes for radical polymerization of acrylates upon visible light, <i>Polym. Chem.</i> , 2022, 13, 220-234, DOI: 10.1039/d1py01294k	140	4,600
SUMA		605	23,386

*Wartość współczynnika IF w roku opublikowania pracy.

2. Uzasadnienie spójności tematycznej cyklu publikacji rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska, pt.: „Pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu jako innowacyjne fotosensybilizatory w procesie polimeryzacji rodnikowej akrylanów” została przygotowana na podstawie cyklu publikacji składającego się z 7 artykułów naukowych [A1] ÷ [A7] wydanych w latach 2016-2022. Tematyka publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej koncentruje się na zastosowaniu pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu, tj. barwników skwarynowych, jako innowacyjnych fotosensybilizatorów w procesie fotopolimeryzacji. Istotą prowadzonych prac doświadczalnych było określenie efektywności barwnikowych układów fotoinicjujących zawierających skwaryny do inicjowania reakcji polimeryzacji rodnikowej akrylanów.

W zbiorze prac [A1] ÷ [A6] opisano syntezy nowych pochodnych kwasu kwadratowego, natomiast w publikacji [A7] przedstawiono grupę barwników skwarynowych, których procedurę syntezy można znaleźć w literaturze. Zostały omówione również właściwości spektroskopowe oraz przydatność skwaryn w roli fotosensybilizatorów w systemach inicjujących polimeryzację rodnikową. W ramach prowadzonych prac badawczych (publikacje [A1] ÷ [A6]) przebadano 13 nowych barwników skwarynowych, przy czym serię 10 związków stanowiły pochodne 1,3-*bis*(aryloamino)skwaryny, natomiast pozostałe 3 związki zawierały ugrupowanie 2-aminobenzotiazolu (1,3-*bis*(benzotiazoloamino)skwaryny). W artykule naukowym [A7] opisana została rola znanych 2 pochodnych kwasu kwadratowego zawierających w strukturze jednostkę 2,4-dimetylopirolu oraz ich kompleksów difluoroboranowych, jako pierwotnych absorberów światła w reakcjach fotopolimeryzacji.

Jak wspomniano powyżej, zsyntezowane skwaryny zostały wykorzystane jako składniki kompozycji fotoutwardzalnych. W celu sprawdzenia aktywności pochodnych kwasu kwadratowego do sensybilizacji reakcji polimeryzacji rodnikowej, opracowano szereg układów inicjujących. Zaproponowane zostały dwu- i trójskładnikowe systemy fotoinicjujące zróżnicowane zarówno pod względem jakościowym i ilościowym, tzn. rodzaju zastosowanego fotosensybilizatora i koinicjatora, a także stężenia tych składników w mieszaninie polimeryzującej. W publikacjach [A1] ÷ [A3] oraz [A6] ÷ [A7] dokonano oceny efektywności inicjowania polimeryzacji rodnikowej akrylanów z zastosowaniem bimolekularnych układów złożonych z fotosensybilizatora w postaci pochodnej 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu i określonego koinicjatora, tj.: sól boranowa oraz związków z grupy soli onioowych (sole jodoniowe i *N*-alkoksoniowe).

Analiza parametrów kinetycznych procesu polimeryzacji rodnikowej akrylanów z użyciem bimolekularnych układów fotoinicjujących zawierających skwaryny, skłoniła do rozszerzenia zakresu badań. Opierając się na założeniu, że wprowadzenie do układu fotoinicjującego trzeciego składnika jest jednym ze sposobów wpływających na poprawę szybkości inicjowania polimeryzacji, opracowano nowe, trójskładnikowe fotoinicjatory. Efektem przeprowadzonych badań było uzyskanie wydajnych fotoinicjatorów zawierających barwnik skwarynowy oraz pary koinicjatorów: sól boranowa/sól jodoniowa (artykuł [A4]), *tris*(trimetylokrzem)krzem/sól boranowa, *tris*(trimetylokrzem)krzem/*N*-winylokarbazol oraz *tris*(trimetylokrzem)krzem/sól jodoniowa (publikacja [A5]).

Podsumowując, cykl publikacji będący przedmiotem niniejszej rozprawy jest spójny, ponieważ opiera się na ocenie zdolności aplikacyjnych 17 pochodnych kwasu kwadratowego jako fotoaktywnych składników systemów inicjujących polimeryzację rodnikową monomerów akrylanowych. Opublikowane prace są powiązane tematycznie, jednak dostarczają różnorodnych informacji w zakresie projektowania fotoinicjatorów zawierających

pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu. Choć układy fotoinicjujące na bazie barwników skwarynowych zostały opisane w literaturze, prace naukowe opublikowane w tym zakresie są nieliczne. Z tego powodu opracowywanie i przebadanie wydajnych układów fotoinicjujących zawierających skwaryny wydaje się być istotnym kierunkiem badań, ponieważ może przyczynić się do rozwoju nowej grupy barwnikowych fotoinicjatorów.

Ponadto zaprojektowane, nowe barwniki skwarynowe mogą znaleźć zastosowanie w innych dziedzinach, np.: jako fotosensybilizatory w ogniwach słonecznych, w terapii fotodynamicznej bądź jako fotochemiczne sensory molekularne.

3. Wykaz skrótów i symboli stosowanych w pracy

Wykaz skrótów:

BisGMA	metakrylan glicydyłu bisfenolu A ang. bisphenol A glycidyl methacrylate
B2	<i>n</i> -butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy ang. tetramethylammonium <i>n</i> -butyltriphenylborate
CN124	oligomer epoksyakrylanowy ang. epoxyacrylate oligomer
CQ	kamforochinon ang. camphorquinone
CT	przeniesienie ładunku ang. charge transfer
DVE-3	eter diwinyłowy glikolu trietylenowego ang. triethylene glycol divinyl ether
EDMAB	4-(dimetyloamino)benzoetan etylu ang. ethyl 4-(dimethylamino)benzoate
EPOX	3,4-epoksycykloheksylometylo-3,4-epoksycykloheksanokarboksylan ang. 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate
ESR	elektronowy rezonans spinowy ang. electron spin resonance
HDDA	diakrylan 1,6-heksanodiolu ang. 1,6-hexanediol diacrylate
HEA	akrylan 2-hydroksyetylu ang. 2-hydroxyethyl acrylate
IOD	heksafluorofosforan <i>bis</i> (4-metylofenylo)jodoniowy ang. <i>bis</i> (4-methylphenyl)iodonium hexafluorophosphate
I1	chlerek difenylojodoniowy ang. diphenyliodonium chloride
I2	heksafluorofosforan difenylojodoniowy ang. diphenyliodonium hexafluorophosphate
I77	4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(fenylo)jodoniowy ang. (4-methoxyphenyl)-(phenyl)iodonium 4-toluenesulfonate
I81	4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(4-nitrofenylo)jodoniowy ang. (4-methoxyphenyl)-(4-nitrophenyl)iodonium 4-toluenesulfonate
I84	4-toluenosulfonian (4-bromofenylo)-(4-metoksyfenylo)jodoniowy ang. (4-bromophenyl)-(4-methoxyphenyl)iodonium 4-toluenesulfonate
I93	4-toluenosulfonian (4-fluorofenylo)-(4-metoksyfenylo)jodoniowy ang. (4-fluorophenyl)-(4-methoxyphenyl)iodonium 4-toluenesulfonate
LED	dioda emitująca światło ang. light-emitting diode
MDEA	<i>N</i> -metylodietanoloamina ang. <i>N</i> -methyldiethanolamine
MMA	metakrylan metylu ang. methyl methacrylate
MP	1-metylo-2-pirolidon ang. 1-methyl-2-pyrrolidinone
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ang. nuclear magnetic resonance spectroscopy

NO	tetrafluoroboran <i>N</i> -metoksy-4-fenylopirydyniowy ang. <i>N</i> -methoxy-4-phenylpyridinium tetrafluoroborate
NO1	tetrafluoroboran <i>N</i> -metoksy-4-cyanopirydiniowy ang. <i>N</i> -methoxy-4-cyanopyridinium tetrafluoroborate
NO2	tetrafluoroboran <i>N</i> -metoksyizochinoliniowy ang. <i>N</i> -methoxyisoquinolinium tetrafluoroborate
NO3	tetrafluoroboran <i>N</i> -metoksychinoliniowy ang. <i>N</i> -methoxyquinolinium tetrafluoroborate
NO4	<i>bis</i> (tetrafluoroboran) <i>N,N'</i> -dimetoksy-4,4'-bipirydyłowy ang. <i>N,N'</i> -dimethoxy-4,4'-dipyridylum <i>bis</i> (tetrafluoroborate)
NO5	heksafluorofosforan <i>N</i> -etoksy-2-metylopirydyniowy ang. <i>N</i> -ethoxy-2-methylpyridinium hexafluorophosphate
NPG	<i>N</i> -fenyloglicyna ang. <i>N</i> -phenylglycine
NVC	<i>N</i> -winylokarbazol ang. <i>N</i> -vinylcarbazole
OPPIA	heksafluorofosforan (4-oktyloksyfenylo)-(fenylo)jodoniowy ang. 4-(octyloxyphenyl)-(phenyl)iodonium hexafluorophosphate
OPPIP	heksafluoroantymonian (4-oktyloksyfenylo)-(fenylo)jodoniowy ang. 4-(octyloxyphenyl)-(phenyl)iodonium hexafluoroantimonate
OPPIT	4-toluenosulfonian (4-oktyloksyfenylo)-(fenylo)jodoniowy ang. 4-(octyloxyphenyl)-(phenyl)iodonium 4-toluenesulfonate
PDT	terapia fotodynamiczna ang. photodynamic therapy
PEGDA	diakrylan glikolu polietylenowego ang. polyethylene glycol diacrylate
PET	fotoindukowane przeniesienie elektronu ang. photoinduced electron transfer
PETA	triakrylan pentaerytrytolu ang. pentaerythritol triacrylate
SpeedCure 938	heksafluorofosforan <i>bis</i> (4- <i>tert</i> -butylofenylo)jodoniowy ang. <i>bis</i> (4- <i>tert</i> -butylphenyl)iodonium hexafluorophosphate
SQ	skwaryna ang. squaraine
SQP	<i>bis</i> (1,2,3,3-tetrametyloindoleno-2-ylideno)skwaryna ang. <i>bis</i> (1,2,3,3-tetramethylindolenium-2-ylidene)squaraine
SQT	<i>bis</i> (3-metylobenzotiazolo-2-ylideno)skwaryna ang. <i>bis</i> (3-methylbenzothiazol-2-ylidene)squaraine
SQ02	5-karboksy-2-[[3-[(2,3-dihydro-1,1-dimetylo-3-etylo-1- <i>H</i> -benzo[<i>e</i>]indol-2-ylideno)metylo]-2-hydroksy-4-okso-2-cyklobuten-1-ylideno]metylo]-3,3-dimetylo-1-oktylo-3 <i>H</i> -indol ang. 5-carboxy-2-[[3-[(2,3-dihydro-1,1-dimethyl-3-ethyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>e</i>]indol-2-ylidene)methyl]-2-hydroxy-4-oxo-2-cyclobuten-1-ylidene]methyl]-3,3-dimethyl-1-octyl- 3 <i>H</i> -indolium
SQ1	1,3- <i>bis</i> (fenyloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (phenylamino)squaraine
SQ2	1,3- <i>bis</i> (4-bromofenyloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (4-bromophenylamino)squaraine
SQ3	1,3- <i>bis</i> (4-etylofenyloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (4-ethylphenylamino)squaraine

SQ4	1,3- <i>bis</i> (4-etoksyfenyloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (4-ethoxyphenylamino)squaraine
SQ5	1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenyloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (4-nitrophenylamino)squaraine
SQ6	1,3- <i>bis</i> (4-chlorofenyloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (4-chlorophenylamino)squaraine
SQ7	1,3- <i>bis</i> (4-jodofenyloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (4-iodophenylamino)squaraine
SQ8	1,3- <i>bis</i> (4-aminobenzosulfo)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (4-aminobenzosulfo)squaraine
SQ9	1,3- <i>bis</i> (4-metylofenyloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (4-methylphenylamino)squaraine
SQ10	1,3- <i>bis</i> (4-hydroksyfenyloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (4-hydroxyphenylamino)squaraine
SQ11	1,3- <i>bis</i> (benzotiazoloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (benzothiazolamino)squaraine
SQ12	1,3- <i>bis</i> (6-bromobenzotiazoloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (6-bromobenzothiazolamino)squaraine
SQ13	1,3- <i>bis</i> (6-metylobenzotiazoloamino)skwaryna ang. 1,3- <i>bis</i> (6-methylbenzothiazolamino)squaraine
SQ14	2,4- <i>bis</i> (3,5-dimetylopirol-2-ylo)skwaryna ang. 2,4- <i>bis</i> (3,5-dimethylpyrrol-2-yl)squaraine
SQ15	2,4- <i>bis</i> (4-etylo-3,5-dimetylopirol-2-ylo)skwaryna ang. 2,4- <i>bis</i> (4-ethyl-3,5-dimethylpyrrol-2-yl)squaraine
SQ16	difluoroboran 2,4- <i>bis</i> (3,5-dimetylopirol-2-ylo)skwaryny ang. 2,4- <i>bis</i> (3,5-dimethylpyrrol-2-yl)squaraine difluoroborate
SQ17	difluoroboran 2,4- <i>bis</i> (4-etylo-3,5-dimetylopirol-2-ylo)skwaryny ang. 2,4- <i>bis</i> (4-ethyl-3,5-dimethylpyrrol-2-yl)squaraine difluoroborate
TEA	trietyloamina ang. triethylamine
TEGDMA	dimetakrylan glikolu trietylenowego ang. triethyleneglycol dimethacrylate
THS	sól triarylosulfoniowa ang. triarylsulfonium salt
TMPTA	triakrylan trimetylopropanu ang. trimethylolpropane triacrylate
TMPTMA	trimetakrylan trimetylopropanu ang. trimethylolpropane trimethacrylate
TPGDA	diakrylan glikolu tripropylenowego ang. tripropylene glycol diacrylate
TPO-L	(2,4,6-trimetylobenzoilo)fenylofosfinian etylu ang. ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinate
TT	<i>tris</i> (3-merkaptopropionian)trimetylopropanu ang. trimethylolpropane <i>tris</i> (3-mercaptopropionate)
TTMSS	<i>tris</i> (trimetylokrzem)krzem ang. <i>tris</i> (trimethylsilyl)silane
TX	tioksanton ang. thioxanthone
UV	promieniowanie z zakresu ultrafioletu ang. ultraviolet

Vis promieniowanie z zakresu widzialnego obszaru widma
ang. visible light

Wykaz symboli:

C% stopień konwersji monomeru
ang. degree of monomer conversion

dH/dt szybkość wydzielania ciepła w czasie reakcji
ang. rate of heat release during the reaction

E₀₀ energia przejścia ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego
ang. transition energy from the ground state to the excited state

E_{ox} potencjał utleniania
ang. oxidation potential

E_{red} potencjał redukcji
ang. reduction potential

H₀ teoretyczna entalpia polimeryzacji
ang. theoretical enthalpy of polymerization

I intensywność fluorescencji w obecności wygaszacza
ang. fluorescence intensity in the presence of quencher

I₀ intensywność fluorescencji bez wygaszacza
ang. fluorescence intensity without quencher

k_q stała szybkości wygaszania
ang. quenching rate constant

K_{SV} stała Sterna-Volmera
ang. Stern-Volmer constant

M_{cz} masa cząsteczkowa
ang. molecular mass

m masa próbki
ang. sample weight

n liczba ugrupowań reaktywnych (wiązań podwójnych) w monomerze
ang. number of reactive groups (double bonds) in the monomer

[Q] stężenie wygaszacza
ang. quencher concentration

R_p szybkość polimeryzacji
ang. rate of polymerization

ΔG_{el} zmiana entalpii swobodnej przeniesienia elektronu
ang. change in the free enthalpy of electron transfer

ΔH_t całkowite ciepło wydzielone podczas polimeryzacji
ang. total heat released during polymerization

ε molowy współczynnik absorpcji
ang. molar absorption coefficient

τ czas życia stanu wzbudzonego
ang. excited state lifetime

4. Cel i zakres pracy

Dokonując przeglądu literatury dotyczącej barwnikowych układów fotoinicjujących zwrócono uwagę, iż brakuje informacji odnośnie zastosowania pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu, takich jak skwaryny w roli fotosensybilizatorów w reakcjach polimeryzacji. Chociaż szerokie grono naukowców podjęło tematykę projektowania nowych związków zawierających ugrupowanie kwasu kwadratowego, jednakże tylko nieliczne prace odnoszą się do wykorzystania barwników skwarynowych jako składników systemów fotoinicjujących. Wiele doniesień naukowych wskazuje na duży potencjał aplikacyjny skwaryn w różnych dziedzinach nauki i techniki. Z tego względu interesującym wydają się zarówno synteza nowych pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu, jak również ocena ich zdolności do sensybilizacji procesów fotopolimeryzacji.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zastosowanie pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu do opracowania nowych, wydajnych układów inicjujących polimeryzację rodnikową kompozycji fotoutwardzalnych na bazie akrylanów oraz określenie parametrów kinetycznych i termodynamicznych procesu fotopolimeryzacji.

Założony cel osiągnięto poprzez realizację następujących prac badawczych:

- syntezę nowych barwników skwarynowych zróżnicowanych pod względem struktury chemicznej:
 - a) 1,3-*bis*(aryloamino)skwaryny (10 związków)
 - b) skwaryny zawierające ugrupowanie 2-aminobenzotiazolu (3 związki)
 - c) skwaryny zawierające ugrupowanie 2,4-dimetylopirolu (2 związki) i ich kompleksy difluoroboranowe (2 związki)
- określenie właściwości spektroskopowych (widma absorpcji i fluorescencji) oraz elektrochemicznych zsyntezowanych pochodnych kwasu kwadratowego
- opracowanie nowatorskich dwu- i trójskładnikowych układów fotoinicjujących zawierających innowacyjne (13 związków) oraz opisane dotychczas w literaturze (4 związki) barwniki skwarynowe w roli fotosensybilizatorów w połączeniu z różnymi koinicjatorami, takimi jak: sól boranowa, związki z grupy soli jodoniowych, a także *N*-alkoksypirydyniowych, *tris*(trimetylokrzem)krzem oraz *N*-winylokarbazol
- optymalizację parametrów procesu fotopolimeryzacji, poprzez dobór odpowiedniego stężenia fotoinicjatora, zakresu i natężenia światła
- badanie kinetyki polimeryzacji rodnikowej inicjowanej przez systemy fotoinicjujące na bazie skwaryn
- zaproponowanie mechanizmu inicjowania reakcji polimeryzacji rodnikowej akrylanów w zakresie światła UV-Vis przy udziale barwnikowych fotoinicjatorów zawierających skwaryny w roli fotosensybilizatorów
- porównanie efektywności działania układów fotoinicjujących na bazie barwników skwarynowych z komercyjnie dostępnymi fotoinicjatorami.

Przeprowadzone prace badawcze dostarczyły istotnych informacji w zakresie projektowania nowatorskiej grupy fotoinicjatorów opartych na barwnikach skwarynowych pełniących rolę fotosensybilizatorów. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w cyklu publikacyjnym (artykuły [A1] ÷ [A7]) będącym przedmiotem niniejszej rozprawy.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

5. Fotopolimeryzacja

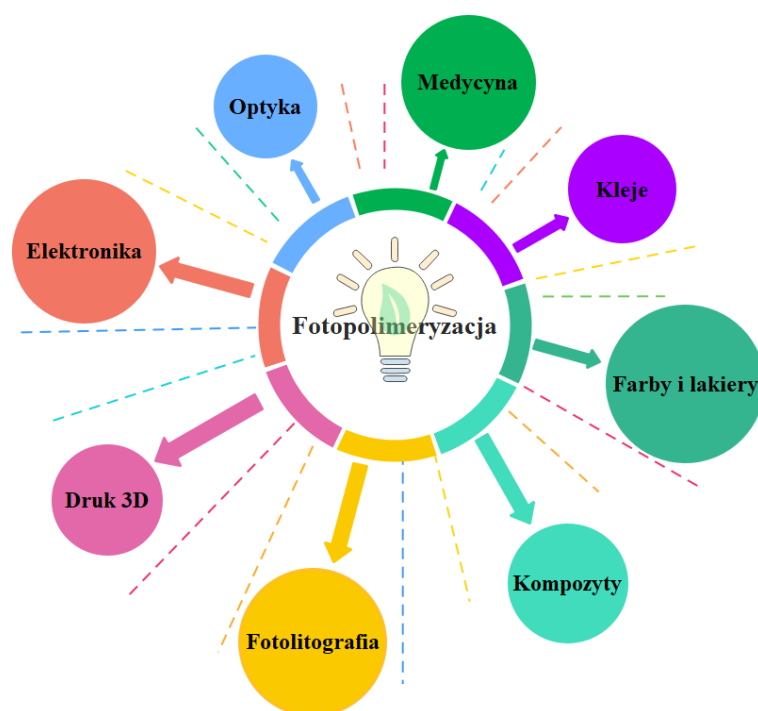
W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat zaobserwowano znaczący postęp prac w dziedzinie fotochemii i chemii polimerów. Dynamiczny rozwój nauki i techniki przyczynił się do wzmożonego zainteresowania procesami inicjowanymi fotochemicznie. Rosnące zapotrzebowanie na różnego rodzaju materiały funkcjonalne, wymaga ciągłego poszukiwania nowoczesnych i wydajnych technologii ich wytwarzania [1-3]. Współcześnie, jedną z najczęściej stosowanych metod syntezy materiałów polimerowych jest fotopolimeryzacja.

Procesy fotoinicjowanej polimeryzacji stanowią podstawę prężnie rozwijającego się przemysłu, ponieważ spełniają wszelkie wymagania stawiane gospodarce i ochronie środowiska. Z tego powodu są głównym źródłem produkcji szerokiej gamy materiałów użytkowych, takich jak fotopolimery [4-6]. Najnowsze dane wskazują, że tego rodzaju produkty polimerowe stanowią prawie połowę całkowitej liczby materiałów funkcjonalnych sprzedawanych na całym świecie [7].

Procesy polimeryzacji inicjowane za pomocą światła wykazują znaczną przewagę w porównaniu z konwencjonalnymi technikami inicjacji termicznej [8]. Wynika to między innymi z możliwości prowadzenia reakcji w łagodnych warunkach, w temperaturze pokojowej [9, 10], czasowej i przestrzennej kontroli procesu [11, 12] oraz dużej szybkości i wydajności fotoutwardzania [13, 14]. Ponadto, niewielkie zużycie energii przekłada się na wyraźne obniżenie kosztów ponoszonych przez zakład produkcyjny [15, 16]. Należy podkreślić, że omawiana strategia produkcji materiałów polimerowych jest niezwykle istotna z punktu widzenia ochrony środowiska. Fotopolimeryzacja uznawana jest za metodę proekologiczną ze względu na brak konieczności używania rozpuszczalników organicznych w mieszaninach polimeryzujących. Stosowanie kompozycji bezrozpuszczalnikowych znacznie redukuje emisję lotnych związków organicznych do atmosfery. Niewątpliwym atutem tej techniki jest ograniczenie ilości wytwarzanych substancji toksycznych i odpadów poprodukcyjnych. Takie podejście prezentuje nowe spojrzenie na naukę o polimerach, ponieważ wpisuje się w trendy tzw. zielonej chemii [17-20].

Reakcje polimeryzacji inicjowane za pomocą światła są bardzo dobrze znane i stosowane w różnych sektorach przemysłu od wielu lat [21]. Z uwagi na szereg zalet, fotopolimeryzacja daje ogromne możliwości przyszłych nowych zastosowań w wielu dziedzinach nauki i techniki. Przykładowe kierunki zastosowania procesu polimeryzacji inicjowanej światłem przedstawiono na Rysunku 1.

Fotopolimeryzacja jest kluczowym procesem wykorzystywanym w przemyśle powłokowym [22, 23]. Produkcja powłok ochronnych i dekoracyjnych, takich jak farby i lakiery stanowi podstawę dla branży meblarskiej i samochodowej. Nakładanie warstw fotoutwardzalnych na różnego rodzaju podłoża jest niezwykle istotne, ponieważ zapewnia estetyczny wygląd powlekaney powierzchni. Ponadto tego typu powłoki stanowią ochronę materiału przed zarysowaniami, środkami chemicznymi oraz innymi czynnikami, takimi jak np.: tlen i drobnoustroje [24, 25]. W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat, samonaprawiające się powłoki zrewolucjonizowały rynek motoryzacyjny. Tego typu materiały fotoutwardzalne cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na zwiększoną żywotność, która jednocześnie zapewnia wydłużenie czasu eksploatacji powlekaneych elementów. Istnieje wiele mechanizmów samonaprawy materiałów. Efektywność fotochemicznej regeneracji uszkodzeń powłoki (drobne pęknięcia, zadrapania, zarysowania, itp.) pod wpływem działania ultrafioletu lub światła widzialnego została przedstawiona w licznych pracach naukowych [13, 26-28].



Rysunek 1. Przykładowe obszary zastosowania procesów fotopolimeryzacji.

Technologia otrzymywania materiałów adhezyjnych, takich jak kleje fotoutwardzalne opiera się na procesach inicjowanych fotochemicznie [29-31]. Powłoki klejące są powszechnie stosowane do łączenia elementów wykonanych z różnych materiałów. Na przykład kleje termotopliwe (HMAs, ang. Hot Melt Adhesives) oraz kleje wrażliwe na nacisk (PSAs, ang. Pressure Sensitive Adhesives) cieszą się dużą popularnością, m.in. ze względu na łatwą aplikację, krótki czas wiązania i korzystne właściwości fizykochemiczne [32-34]. Kleje aktywowane światłem UV znalazły również zastosowanie w medycynie. Innowacyjnym rozwiązaniem a zarazem ciekawą alternatywą dla klasycznej metody zespalandia ran za pomocą szwów są kleje tkankowe [35].

Kolejnym, niezwykle istotnym kierunkiem zastosowania procesów fotopolimeryzacji jest technologia druku 3D [36]. Otrzymywanie fotopolimerów metodą stereolitografii (SLA, ang. Stereolithography), w oparciu o technikę DLP (ang. Digital Light Processing) oraz koncepcję MJP (ang. Multi Jet Printing) stanowi tematykę szeroko opisywaną w literaturze [37, 38]. Nieustanny rozwój technologii wytwarzania addytywnego doprowadził do udoskonalenia druku 3D poprzez dodanie czasu jako czwartego wymiaru i utworzenie druku 4D [39]. Z kolei tworzenie złożonych struktur o skomplikowanych kształtach charakteryzujących się dużą wytrzymałością mechaniczną jest możliwe dzięki technologii hybrydowej 5D oraz druku 6D [40, 41].

Fotopolimeryzacja odgrywa również ważną rolę w optyce i mikroelektronice, ponieważ umożliwia wytwarzanie fotorezystów, różnego typu sensorów, nośników zapisu i przechowywania danych, układów scalonych i innych [42-44]. Ciągłe poszukiwanie nowych materiałów reagujących na bodźce, takich jak na przykład polimery światłoczułe doprowadziło do opracowania zintegrowanych urządzeń optycznych [45]. W ostatnich latach odnotowano wyraźny postęp w obszarze optoelektroniki ze względu na wzmożone zainteresowanie ogniwami słonecznymi trzeciej generacji. Zaproponowane w 1991 roku

przez O'Regana i Grätzela barwnikowe ogniwa słoneczne (DSSCs, ang. Dye-Sensitized Solar Cells) okazały się ekonomicznym i wydajnym sposobem konwersji energii [46].

Materiały polimerowe syntezowane na drodze polimeryzacji inicjowanej fotochemicznie są powszechnie wykorzystywane w medycynie. Biopolimery wykazujące biokompatybilność i biodegradowalność, z powodzeniem mogą być stosowane w inżynierii tkankowej, a także terapii celowanej [44, 47]. Na przykład możliwości aplikacyjne hydrożeli nie ograniczają się wyłącznie do wspomagania gojenia się ran. Tego typu materiały mogą działać również jako systemy dostarczania leków [48, 49]. Z kolei, w odniesieniu do zastosowania fotopolimerów w stomatologii, odbudowa tkanek twardych zęba jest możliwa dzięki wypełnieniu ubytku światłoutwardzalnym kompozytem polimerowym [50, 51].

Dynamiczny rozwój fotopolimeryzacji przyczynił się m.in. do utworzenia nowej grupy fotopolimerów, zwanej materiałami inteligentnymi (ang. smart materials), które zmieniają swoje właściwości pod wpływem określonego bodźca zewnętrznego. Polimery z pamięcią kształtu (ang. shape-memory polymers) oraz wspomniane wcześniej powłoki samonaprawiające się (ang. self-healing coatings) to tylko nieliczne przykłady nowoczesnych, wielofunkcyjnych materiałów użytkowych wytwarzanych na drodze procesów inicjowanych fotochemicznie [52].

Podsumowując, obszar zastosowania procesów fotopolimeryzacji jest zróżnicowany i nadal rozszerza się o nowe dziedziny. Fakt ten potwierdza zasadność prowadzenia badań pod kątem zwiększenia efektywności procesów indukowanych światłem.

Proces fotopolimeryzacji może przebiegać według mechanizmu rodnikowego lub jonowego. W zależności od rodzaju cząstek reaktywnych powstających w wyniku rozpadu fotoinicjatora, wyróżnia się fotopolimeryzację rodnikową, kationową i anionową. W praktyce przemysłowej, największe znaczenie odgrywają reakcje fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej oraz kationowej. Z kolei liczba doniesień literaturowych dotyczących fotopolimeryzacji anionowej jest ograniczona.

Niniejsza praca dotyczy układów fotoinicjujących do polimeryzacji rodnikowej. Z tego względu w części literaturowej omówiono proces fotopolimeryzacji przebiegającej zgodnie z mechanizmem polimeryzacji rodnikowej.

6. Fotoinicjowana polimeryzacja rodnikowa

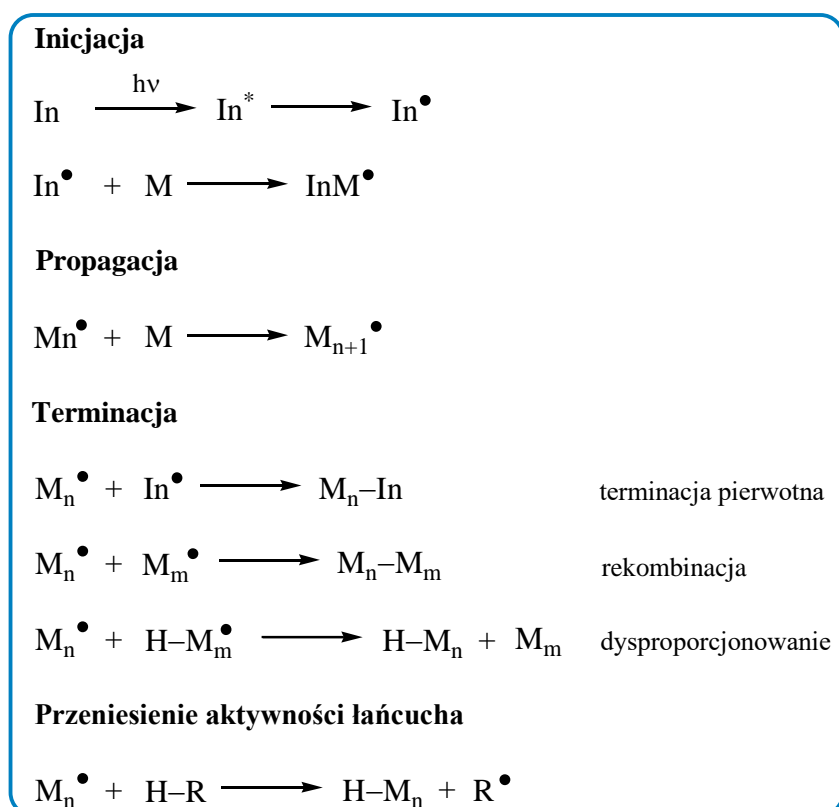
Fotopolimeryzacja rodnikowa to reakcja łańcuchowa inicjowana przez reaktywne cząstki (rodniki) powstające na skutek rozpadu fotoinicjatora pod wpływem światła widzialnego (Vis) lub ultrafioletowego (UV), w wyniku której następuje przekształcenie monomeru w związek wielkocząsteczkowy zwany polimerem [53].

Proces fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej obejmuje trzy główne etapy: inicjację, propagację oraz terminację. Uproszczony mechanizm fotopolimeryzacji przebiegającej według mechanizmu rodnikowego przedstawiono na Schemacie 1.

Inicjowanie reakcji polimeryzacji wymaga obecności odpowiedniego fotoinicjatora (In) w mieszaninie polimeryzującej. Związek ten absorbując światło ulega wzbudzeniu (In^*). Dekompozycja wzbudzonej cząsteczki fotoinicjatora prowadzi do utworzenia form reaktywnych, takich jak rodniki pierwotne (In^\bullet). Na skutek przyłączenia rodnika inicjatora do monomeru (M) powstaje rodnik inicjujący proces polimeryzacji (InM^\bullet). Etap propagacji obejmuje addycję kolejnych cząsteczek monomeru do wzrastającego makrorodnika (M_n^\bullet), co powoduje stopniowe wydłużenie łańcucha polimerowego (M_{n+1}^\bullet). Zakończenie łańcucha (terminacja) może nastąpić na drodze:

- rekombinacji makrorodnika (M_n^\bullet) z rodnikiem pierwotnym (In^\bullet) – mechanizm ten (tzw. terminacja pierwotna) występuje najczęściej w rezultacie zastosowania dużego natężenia światła inicjującego
- rekombinacji dwóch makrorodników (M_n^\bullet i M_m^\bullet)
- reakcji dysproporcjonowania – przeniesienie atomu wodoru z jednego wzrastającego makrorodnika (M_n^\bullet) na drugi łańcuch propagujący ($H-M_m^\bullet$).

Występowanie reakcji ubocznych, takich jak przeniesienie aktywności łańcucha na polimer, monomer, rozpuszczalnik lub inną cząsteczkę ($H-R$) również przyczynia się do zakończenia łańcucha polimerowego. Reakcja przeniesienia aktywności łańcucha na monomer lub polimer prowadzi do utworzenia rozgałęzionych struktur polimerowych. Z kolei przeniesienie łańcucha na inne substancje skutkuje zmniejszeniem ciężaru cząsteczkowego polimeru [13, 53-57].



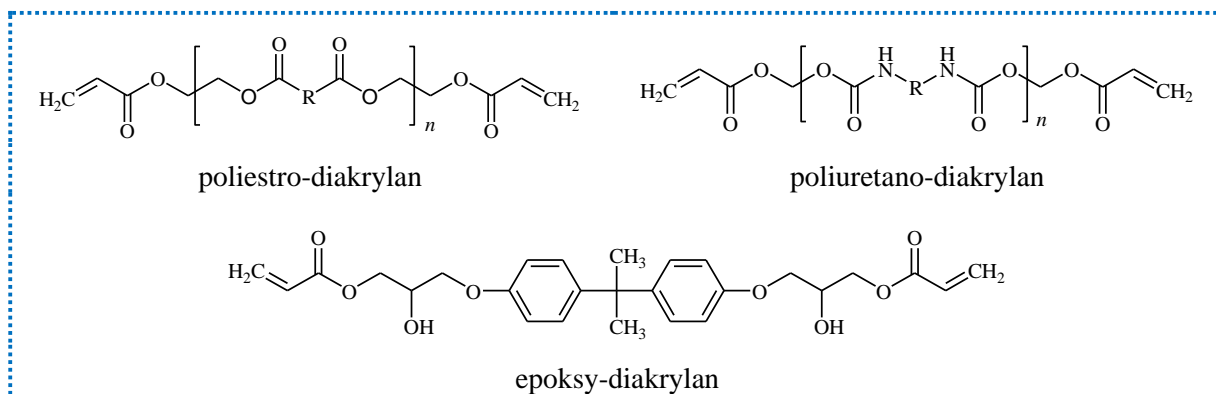
Schemat 1. Mechanizm fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej [13].

Typowa kompozycja fotoutwardzalna zawiera kilka podstawowych składników:

- oligomer
- różnego rodzaju monomery
- fotoinicjator lub wieloskładnikowy układ fotoinicjujący
- substancje pomocnicze (stabilizatory, inhibitory, wypełniacze, barwniki, itp.) [13].

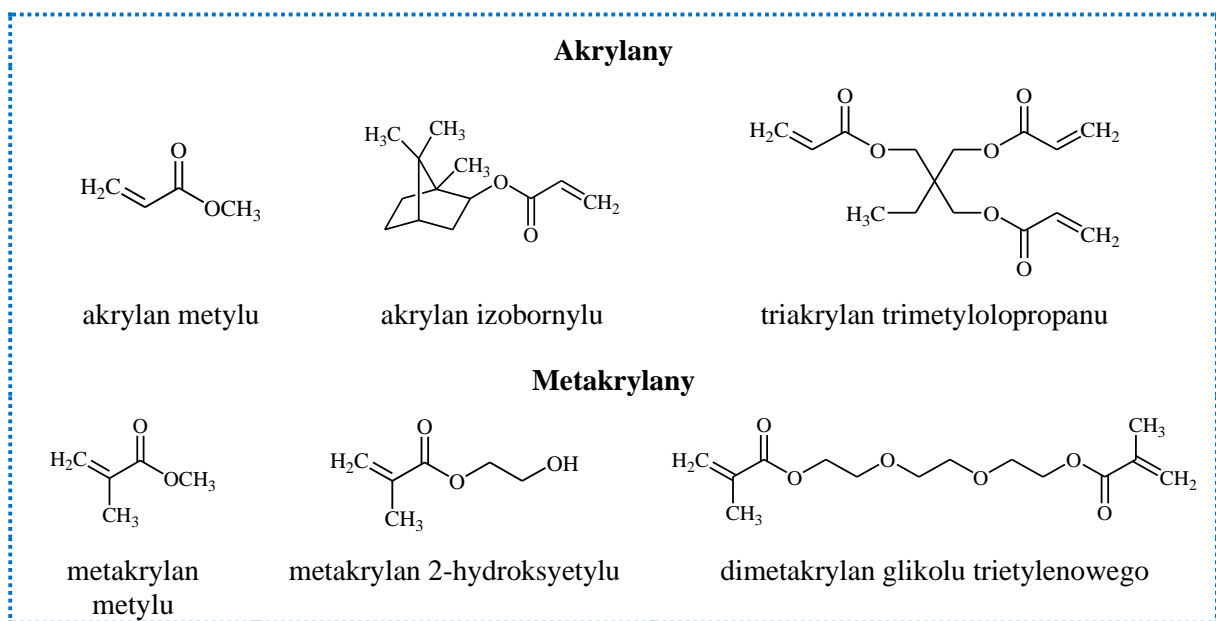
Głównym składnikiem, stanowiącym ok. 70% wag. mieszaniny polimeryzującej są związki o stosunkowo dużej masie cząsteczkowej (oligomery). Tego typu komponenty warunkują podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne końcowego produktu polimerowego. Wśród powszechnie stosowanych związków o dużej masie cząsteczkowej można wymienić gamę komercyjnie dostępnych żywic akrylowych, nienasyconych żywic poliestrowych i poliuretanowych, jak również oligomery zawierające ugrupowania winylowe lub allilowe [13]. Przykłady oligomerów używanych jako składniki kompozycji

fotoutwardzalnych polimeryzujących według mechanizmu rodnikowego przedstawiono na Rysunku 2.



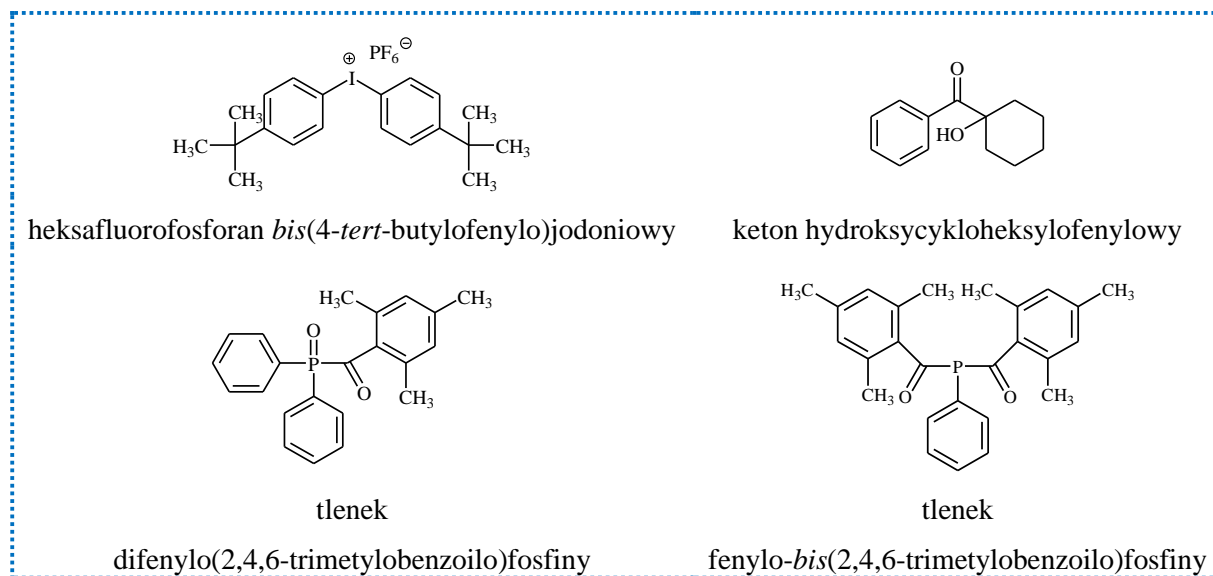
Rysunek 2. Oligomery ulegające polimeryzacji rodnikowej.

Monomery stanowią ok. 25% wag. kompozycji fotoutwardzalnej i pełnią rolę reaktywnych rozcieńczalników, a więc zmniejszają lepkość mieszaniny polimeryzującej. Co więcej, wpływają również na elastyczność wytworzonego materiału polimerowego. W praktyce przemysłowej najczęściej stosowanymi monomerami są mono- i wielofunkcyjne akrylany oraz metakrylany [13]. Przykłady monomerów stosowanych w kompozycjach fotoutwardzalnych ulegających polimeryzacji rodnikowej pokazano na Rysunku 3.



Rysunek 3. Monomery ulegające polimeryzacji rodnikowej.

Z uwagi na fakt, iż większość monomerów nie ulega bezpośredniej fotopolimeryzacji na skutek ekspozycji na światło, niezbędne jest wprowadzenie do mieszaniny polimeryzującej odpowiedniego fotoinicjatora lub wieloskładnikowego systemu fotoinicjującego. Inicjator jest niezwykle istotnym składnikiem kompozycji fotoutwardzalnej, ponieważ stanowi źródło rodników inicjujących proces polimeryzacji. Zawartość fotoinicjatora w kompozycji fotoutwardzalnej wynosi maksymalnie do 5% wag. Rolę inicjatorów polimeryzacji mogą pełnić m.in. związki z grupy soli oniowych, ketony aromatyczne, tlenki acylofosfiny i wiele innych [13]. Przykłady związków stosowanych jako fotoinicjatory w reakcjach fotopolimeryzacji rodnikowej zaprezentowano na Rysunku 4.



Rysunek 4. Fotoinicjatory stosowane w procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.

Środki pomocnicze dodawane są w niewielkiej ilości. Substancje dodatkowe nie biorą udziału w reakcji polimeryzacji, jednak wpływają na właściwości otrzymanego produktu [13, 53, 58-60].

6.1. Fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej

Fotoinicjator odgrywa kluczową rolę w etapie inicjacji reakcji polimeryzacji. W zależności od mechanizmu tworzenia rodników inicjujących, fotoinicjatory rodnikowe można podzielić na dwie główne grupy [13, 47, 61]:

- fotoinicjatory pierwszego rodzaju (ang. type I photoinitiators)
- fotoinicjatory drugiego rodzaju (ang. type II photoinitiators).

Fotoinicjatory pierwszego rodzaju stanowią układy jednoskładnikowe. W wyniku absorpcji promieniowania związki te ulegają homolitycznej fotodysocjacji tworząc parę rodników. W zależności od miejsca rozerwania wiązania w stosunku do atomu węgla grupy karbonylowej, wyróżnia się fotoinicjatory α - oraz β -fotodysocjujące. Do tej grupy fotoinicjatorów zaliczane są również związki zawierające w cząsteczce słabe wiązania typu C-Cl, C-S, O-O, S-S i inne [62, 63].

Fotoinicjatory typu I wykazują znaczną reaktywność i skuteczność inicjacji, dlatego są często stosowane jako aktywatory procesów polimeryzacji. Większość fotoinicjatorów pierwszego rodzaju stanowią podstawione aromatyczne związki karbonylowe. Do tej grupy inicjatorów należą: acetofenon, α -aminoketony, benzoina i jej pochodne, benzyloketale, α -hydroksyalkilofenony, tlenki acylofosfiny [54, 55, 61, 64].

Fotoinicjatory drugiego rodzaju to przede wszystkim układy dwuskładnikowe. W tym przypadku tworzenie cząstek reaktywnych następuje w wyniku przeniesienia elektronu lub atomu wodoru pomiędzy fotoinicjatorem a koinicjatorem. Powszechnie stosowanymi fotoinicjatorami typu II są systemy zawierające pochodne ketonów aromatycznych (np.: antrachinon, benzofenon, tioksanton, kamforochinon, ketokumaryna) w połączeniu z odpowiednim koinicjatorem w postaci donora wodoru (alkohole, aminy, etery, tiole) lub donora/akceptora elektronu [47, 55, 65, 66].

W ostatnich latach opracowano wiele fotoinicjatorów pierwszego i drugiego rodzaju. Na przykład Dietlin i współpracownicy [67] zaproponowali nowe tlenki acylofosfiny modyfikowane karbazolem. Wprowadzenie chromoforu karbazolowego skutkowało rozszerzeniem pasma absorpcji tych inicjatorów. Zaproponowane związki absorbowały promieniowanie z zakresu 350-410 nm a ponadto wykazywały większą reaktywność, nawet w niższym stężeniu w mieszaninie polimeryzującej, w porównaniu z komercyjnymi fotoinicjatorami, takim jak (2,4,6-trimetylobenzoilo)fenylofosfinian etylu (TPO-L) oraz tlenek *bis*(2,4,6-trimetylobenzoilo)fenylofosfiny (BAPO). Z kolei He i inni [68] opisali rolę serii pochodnych benzoilomrówczanu etylu w procesie polimeryzacji indukowanej diodami elektroluminescencyjnymi (LED). Nowe fotoinicjatory skutecznie inicjowały polimeryzację rodnikową akrylanów. Grupa badawcza wykazała potencjał zastosowania zsyntezowanych związków jako inicjatorów do fotoutwardzania grubych warstw. Wśród szerokiej grupy fotoinicjatorów drugiego rodzaju należy wymienić zaproponowany przez Tar i współpracowników [69] panchromatyczny fotoinicjator na bazie tioksantonu, wykazujący absorpcję w zakresie 300-700 nm. Zsyntezowany związek w połączeniu z *N*-fenyloglicyną jako koinicjatorem tworzy wydajny układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów. Ciekawą alternatywę dla typowych układów dwuskładnikowych stanowią fotoinicjatory polimerowe. Na przykład, opracowany przez Kreutzera i współpracowników [70] inicjator na bazie *poli*(tlenku propylenu) i tioksantonu nie wymaga stosowania koinicjatora. Ponadto wykazuje dobrą rozpuszczalność w monomerach oraz niewielki współczynnik migracji w wytworzonym filmie polimerowym.

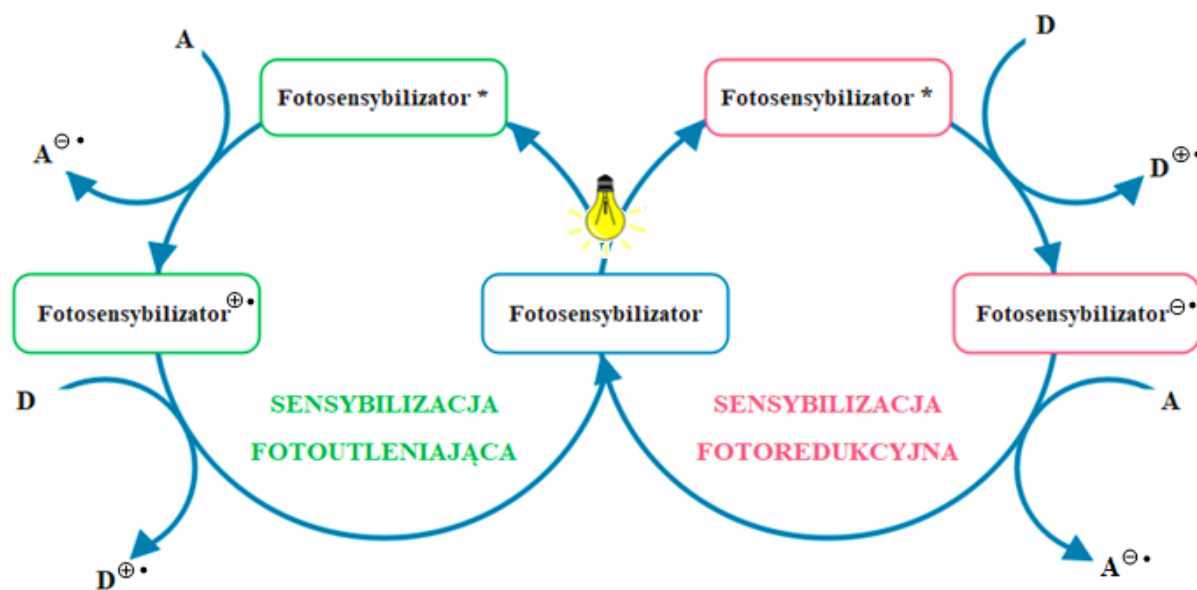
7. Barwnikowe układy fotoinicjujące

Jak wspomniano wcześniej, wyróżnia się dwie podstawowe ścieżki tworzenia rodników inicjujących polimeryzację, takie jak bezpośrednia fotoliza inicjatora oraz reakcje bimolekularne. W przypadku procesów jednocząsteczkowych, energia promieniowania UV jest wystarczająca do rozerwania wiązania w fotoinicjatorze. Natomiast, rozszerzenie czułości spektralnej fotoinicjatora w kierunku światła widzialnego (sensybilizacja panchromatyczna) wymaga obecności barwnika jako absorbera promieniowania. Cząsteczka barwnika w połączeniu z odpowiednim koinicjatorem tworzy barwnikowy układ fotoinicjujący polimeryzację. Zasadniczo, w systemach zawierających barwnik w roli fotosensybilizatora, rodniki inicjujące powstają w reakcjach dwucząsteczkowych, w których kluczową rolę odgrywa fotoindukowane przeniesienie elektronu (PET, ang. Photoinduced Electron Transfer). Innymi słowy, tworzenie rodników inicjujących obejmuje proces przeniesienia elektronu pomiędzy wzbudzoną cząsteczką barwnika a donorem/akceptorem elektronu. W barwnikowych układach fotoinicjujących, fotosensybilizator w stanie wzbudzonym może pełnić zarówno rolę donora (D) jak i akceptora (A) elektronu (Schemat 2) [47, 62, 65, 71, 72].

Rola fotosensybilizatora w układzie inicjującym polimeryzację zależy od rodzaju zastosowanego koinicjatora. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje sensybilizacji polimeryzacji rodnikowej [47, 73]:

- sensybilizację fotoutleniającą (ang. photooxidizable sensitization) – wzbudzona cząsteczka barwnika działa jako donor elektronu, natomiast koinicjator pełni rolę akceptora elektronu; w wyniku przeniesienia elektronu od fotosensybilizatora do koinicjatora powstaje kationorodnik barwnika oraz anionorodnik koinicjatora
- sensybilizację fotoredukcyjną (ang. photoreducible sensitization) – wzbudzona cząsteczka barwnika w obecności donora elektronu ulega fotoredukcji a produktami procesu przeniesienia elektronu są anionorodnik fotosensybilizatora i kationorodnik koinicjatora.

Rekcje następcze po procesie przeniesienia elektronu obejmują przeniesienie atomu wodoru lub fragmentację powstałych rodnikojonów [62].



Schemat 2. Rola fotosensybilizatora w barwnikowych układach fotoinicjujących [65].

Systemy do fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej mogą składać się z jednego składnika (inicjatora) bądź stanowią kombinacje złożone z kilku związków. W zależności od liczby składników, barwnikowe układy fotoinicjujące można podzielić na [74]:

- jednoskładnikowe
- dwuskładnikowe
- trójskładnikowe
- wieloskładnikowe.

Zastosowanie jednoskładnikowych fotoinicjatorów działających w widzialnym zakresie widma napotyka na pewne ograniczenia związane ze skomplikowaną procedurą syntezy oraz problemem opracowania związków ulegających bezpośredniej fotodysocjacji pod wpływem działania promieniowania Vis. Połączenie fotosensybilizatorów z dodatkowymi składnikami w postaci koinicjatorów umożliwi uzyskanie systemów fotoinicjujących wykazujących zwiększoną efektywność inicjacji procesu polimeryzacji [75].

7.1. Układy fotoinicjujące zawierające barwnik w roli fotosensybilizatora – najnowsze osiągnięcia

Większość komercyjnie dostępnych inicjatorów absorbuje promieniowanie z zakresu 220-280 nm (promieniowanie UV-C). W praktyce, zastosowanie tego typu fotoinicjatorów napotyka na pewne ograniczenia, ponieważ powszechnie stosowane w przemyśle źródła światła, takie jak średniociśnieniowe lampy rtęciowe, emitują promieniowanie z zakresu bliskiego nadfioletu (powyżej 300 nm). Problem ten można rozwiązać poprzez połączenie odpowiedniego inicjatora z barwnikiem. Wprowadzenie do układu fotoinicjującego absorbera promieniowania, umożliwia przesunięcie czułości fotoinicjatora w kierunku fal dłuższych. Odpowiednie dopasowanie charakterystyki absorpcji fotoinicjatora do charakterystyki emisji źródła światła zapewnia lepsze wykorzystanie energii, co bezpośrednio wpływa na poprawę efektywności inicjowania procesu polimeryzacji [47, 76].

W literaturze opisano wiele dwu- i trójskładnikowych układów fotoinicjujących zawierających różnego rodzaju fotosensybilizatory [60, 74, 77]. Liczne doniesienia naukowe wskazują na zastosowanie w reakcjach fotopolimeryzacji różnych grup barwników organicznych, wśród których można wymienić: antrachinony [78-80], cyjaniny [81-83], pochodne chinoksaliny [84-86], chalkony [87-89], pochodne 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-indacenu (BODIPY) [90-92], fenotiazyny [93-95], barwniki o strukturze indolu [96, 97], kamforochinony [98-100], karbazole [101-103], kumaryny i jej pochodne [104-107], barwniki ksantenowe [108, 109], pochodne naftalimidu [110-112], peryleny [113-115], porfiryny [116-118], barwniki typu push-pull [119-121], safraniny [122, 123], skwaryny [124-126], tiofeny [127-129], tioksantony [130-132], związki metaloorganiczne (kompleksy cynku, irydu, miedzi lub żelaza) [133-136] i inne [137].

Dotychczasowe osiągnięcia w zakresie barwnikowych systemów fotoinicjujących zostały podsumowane w wielu pracach przeglądowych [138-140]. Opublikowana w 2015 roku monografia pod redakcją Jacques'a Lalevée i Jean Pierre Fouassiera [75] w obszerny sposób opisuje zastosowanie barwników i chromoforów w nauce o polimerach.

Jednym z najnowszych osiągnięć w zakresie projektowania efektywnych fotoinicjatorów są zaproponowane w 2020 roku przez Holę i współpracowników [141] układy zawierające pochodne 1-amino-4-metylo-naftaleno-2-karbonitrylu. W ramach prac zsyntezowano serię nowych związków, które zostały następnie zastosowane jako fotosensybilizatory polimeryzacji rodnikowej, kationowej, tiol-ene oraz hybrydowej. Pochodne naftalenu wykazywały absorpcję w zakresie 200-450 nm, a w obecności heksafluorofosforanu *bis*(4-*tert*-butylofenylo)jodoniowego (SpeedCure 938) pełniące rolę inicjatora tworzyły wydajne bimolekularne systemy inicjujące polimeryzację w zakresie bliskiego nadfioletu (UV-A) oraz światła widzialnego. Kinetykę fotopolimeryzacji różnych monomerów z zastosowaniem nowych fotoinicjatorów monitorowano metodą FT-IR w czasie rzeczywistym. Źródło światła stanowiły diody LED emitujące promieniowanie o długości fali 365 nm oraz 405 nm. Zastosowanie układów fotoinicjujących zawierających pochodne naftalenu w połączeniu z solą jodoniową pozwoliło na uzyskanie maksymalnego stopnia konwersji epoksydu w zakresie 32%-46% (źródło światła – dioda UV-LED) oraz około 90% dla monomeru winylowego (źródło światła – dioda Vis-LED). Zaproponowane fotoinicjatory skutecznie inicjowały również polimeryzację tiol-en, która w przeciwieństwie do polimeryzacji przebiegającej według mechanizmu rodnikowego, nie jest wrażliwa na tlen. Obecność tlenu nie powoduje bowiem dezaktywacji stanu wzbudzonego inicjatora. Wręcz przeciwnie, atmosfera tlenu sprzyja dodatkowym reakcjom przeniesienia łańcucha. Utworzone poprzez włączenie tlenu do łańcucha polimerowego rodniki nadtlenkowe są w stanie odłączyć wodór od tiolu. W rezultacie, powstają alkilohydroksynadtlenki a rodniki tyłowe są regenerowane. Stopień konwersji grupy allilowej wynosił ponad 80%, zaś grupy tiolowej około 60%. Zaprojektowane fotoinicjatory inicjowały również polimeryzację hybrydową mieszaniny alicyklicznego monomeru epoksydowego i akrylanu, co doprowadziło do utworzenia wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (IPNs, ang. Interpenetrating Polymer Networks). Fotoliza w stanie stacjonarnym pokazała interakcję pochodnej naftalenu z solą jodoniową. Po 600 s naświetlania układu fotosensybilizator/inicjator powstawał nowy fotoprodukt, co potwierdziło pojawienie się nowego pasma absorpcji przy około 500 nm. Zaobserwowano również silne wygaszanie fluorescencji singletowego stanu wzbudzonego pochodnej 1-amino-4-metylonaftaleno-2-karbonitrylu przez heksafluorofosforan *bis*(4-*tert*-butylofenylo)jodoniowy (wartości stałych szybkości wygaszania fluorescencji wynosiły około $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Ustalono, że procesem warunkującym tworzenie struktur reaktywnych jest przeniesienie elektronu od fotosensybilizatora do inicjatora, o czym świadczyły ujemne wartości zmiany energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu (ΔG_{et}) [141].

W 2020 roku Abdallah i współpracownicy [142] opisali fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej (met)akrylanów zawierające pochodne kumaryny. Barwniki w połączeniu z koinicjatorem, takim jak heksafluorofosforan *bis*(4-*tert*-butylofenylo)jodoniowy (SpeedCure 938) lub *N*-fenyloglicyna (NPG) tworzyły wydajne dwuskładnikowe układy fotoinicjujące aktywne w zakresie światła widzialnego. Maksymalne stopnie konwersji triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) dla układów kumaryna/SpeedCure 938 oraz kumaryna/NPG wynosiły odpowiednio 68% i 82%. Dla porównania, systemy zawierające pochodną kumaryny w połączeniu z 4-(dimetyloamino)benzoianem etylu (EDMAB) w roli koinicjatora charakteryzowały się prawie dwukrotnie niższym stopniem przereagowania grup reaktywnych triakrylanu. Ustalono, że dla układów kumaryna/sól jodoniowa i kumaryna/*N*-fenyloglicyna rodniki inicjujące generowane są w wyniku reakcji zachodzących według mechanizmu redukcyjnego, natomiast w przypadku reakcji barwnika z *N*-fenyloglicyną mamy do czynienia z sensybilizacją fotoutleniającą. Połączenie pochodnej kumaryny z solą jodoniową (SpeedCure 938) oraz *N*-fenyloglicyną skutkowało zwiększeniem efektywności inicjacji polimeryzacji rodnikowej akrylanów oraz metakrylanów. Próbkę o grubości warstwy 1,4 mm ulegały utwardzeniu nawet w atmosferze powietrza. Osiągnięto maksymalny stopień przereagowania grup reaktywnych TMPTA na poziomie 94% oraz 55-81% dla mieszaniny metakrylan glicydylo bisfenolu A (BisGMA)/dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA). Ustalono, że w trójskładnikowych systemach fotoinicjujących generowanie rodników inicjujących polimeryzację rodnikową następuje w wyniku złożonego mechanizmu. Rodniki arylowe powstają na skutek przeniesienia elektronu: (1) od wzbudzonej cząsteczki kumaryny do soli jodoniowej, (2) od *N*-fenyloglicyny do kumaryny we wzbudzonym stanie trypletowym. Możliwe jest również przeniesienie elektronu od wzbudzonej cząsteczki kumaryny do kompleksu z przeniesieniem ładunku (CT, ang. Charge Transfer) sól jodoniowa/*N*-fenyloglicyna. Na skutek przyłączenia atomu wodoru do rodnika pierwotnego powstają rodniki inicjujące polimeryzację (met)akrylanów. Ze względu na silną absorpcję w zakresie 280-560 nm oraz reaktywność kumaryn, zaproponowane barwnikowe fotoinicjatory mogą znaleźć zastosowanie w technologii tworzenia obiektów 3D oraz w wytwarzaniu różnego rodzaju fotokompozytów [142].

W 2021 roku Huang i Chen [143] opracowali nowatorskie fotoinicjatory drugiego rodzaju inicjujące polimeryzację rodnikową trimetakrylanu trimetylopropanu (TMPTMA). Rola fotosensybilizatorów w badanych układach inicjujących pełniły pochodne benzofenonu, natomiast jako koinicjator zastosowano trietyloaminę (TEA). Mechanizm procesów fotochemicznych prowadzących do utworzenia rodników inicjujących ustalono na podstawie fotolizy w stanie stacjonarnym oraz elektronowego rezonansu spinowego (ESR, ang. Electron Spin Resonance). Ustalono, że rodniki inicjujące polimeryzację trimetakrylanu powstają w wyniku przeniesienia atomu wodoru od aminy trzeciorzędowej do pochodnej benzofenonu. Zaproponowane inicjatory pochodna benzofenonu/trietyloamina wykazywały lepsze zdolności fotoinicjujące w porównaniu z układami fotoinicjującymi zawierającymi komercyjne związki, takie jak benzofenon lub 4,4'-*bis*(dietyloamino)benzofenon w połączeniu z tym samym koinicjatorem. Stopień konwersji TMPTMA wynosił średnio 70% [143].

W 2022 roku Breloy i współpracownicy [144] opisali nowe, dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące zawierające kopolimeryzowalne pochodne chinizaryny w połączeniu z różnymi koinicjatorami, takimi jak: heksafluorofosforan *bis*(4-metylofenylo)jodoniowy (Iod), *N*-metylodietanoloamina (MDEA) i *tris*(3-merkaptopropionian)trimetylopropanu (TT). Sól jodoniowa pełniła rolę akceptora elektronu, amina działała jako donator elektronu, zaś tiolowy środek sieciujący zastosowano jako donator wodoru. Redukcja soli jodoniowej przez barwnik w stanie singletowym skutkowała utworzeniem rodnika metylofenyloвого, który ulegał

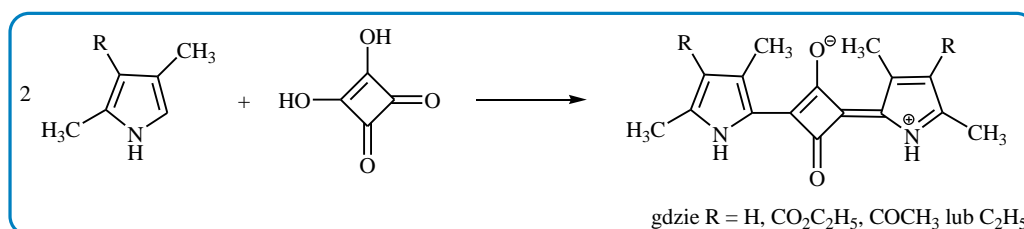
dekompozycji dając rodniki fenylowe inicjujące polimeryzację. Mechanizm generowania rodników inicjujących w układzie pochodna chinizaryny/*N*-metylodietanoloamina polegał na utlenieniu aminy przez fotosensybilizator. Reakcją następczą było oderwanie atomu wodoru od kationorodnika aminy, co skutkowało utworzeniem rodników aminoalkilowych. W przypadku zastosowania *tris*(3-merkaptopropionianu)trimetylolopropanu jako koinicjatora, oderwanie atomu wodoru od tiolowego środka sieciującego z jednoczesnym przeniesieniem elektronu prowadziło do powstania rodnika tiolowego, inicjującego polimeryzację. Przeprowadzone eksperymenty fotopolimeryzacji wykazały reaktywność pochodnych chinizaryny, która bezpośrednio zależała od rodzaju zastosowanego koinicjatora. Maksymalne wartości stopnia konwersji triakrylanu trimetylolopropanu (TMPTA) wynosiły odpowiednio 51% dla układu zawierającego pochodną chinizaryny i sól jodoniową, 64% dla połączenia pochodna chinizaryny/amina oraz 60% w przypadku zastosowania pochodnej chinizaryny jako fotosensybilizatora oraz tiolowego środka sieciującego (TT). Szybkość inicjowania polimeryzacji triakrylanu uległa poprawie, gdy zastosowano trójskładnikowy system fotoinicjujący (stopień konwersji wzrósł do około 80%) [144].

W 2023 roku Li i współpracownicy [145] przedstawili pracę dotyczącą zastosowania dwufunkcyjnego fotoinicjatora zawierającego ugrupowanie pirolu oraz karbazolu do polimeryzacji rodnikowej i kationowej w zakresie światła widzialnego. Zaproponowany fotoinicjator (chalkon) o stężeniu 0,5% wag. efektywnie inicjował polimeryzację mono- i wielofunkcyjnych akrylanów a w obecności soli triarylosulfoniowej (THS), która pełniła rolę koinicjatora oraz tworzył wydajny układ inicjujący polimeryzację 3,4-epoksycykloheksylometylo-3,4-epoksycykloheksanokarboksylanu (EPOX). Zastosowanie jednoskładnikowego układu fotoinicjującego pozwoliło na uzyskanie stopnia konwersji akrylanu 2-hydroksyetylu (HEA) oraz diakrylanu glikolu polietylenowego (PEGDA) około 100%. Dla pozostałych diakrylanów, takich jak diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA) oraz diakrylan glikolu tripropylenowego (TPGDA), stopnie przereagowania grup reaktywnych wynosiły odpowiednio około 60% i 80%. W przypadku polimeryzacji triakrylanu trimetylolopropanu (TMPTA) wartość tego parametru wynosiła około 40%. Z kolei dwuskładnikowy układ chalkon/sól sulfoniowa (0,25% wag./3% wag.) wykazywał największą zdolność inicjacji monomeru epoksydowego (stopień konwersji wynosił około 70%). Ustalono, że rodniki aminoalkilowe inicjujące polimeryzację rodnikową akrylanów powstają w wyniku przeniesienia atomu wodoru od atomu węgla w ugrupowaniu karbazolu oraz grupy *N*-metylowej. W układach dwuskładnikowych sól triarylosulfoniowa działała jako akceptor elektronu. Na skutek przeniesienia elektronu od wzbudzonej cząsteczki chalkonu do koinicjatora powstaje rodnik arylowy, natomiast utworzony kationorodnik fotosensybilizatora inicjuje polimeryzację kationową epoksydu [145].

Projektowanie wydajnych fotoinicjatorów aktywnych w zakresie światła widzialnego jest niezwykle istotne w odniesieniu do wytwarzania materiałów polimerowych na drodze fotopolimeryzacji. Układy fotoinicjujące zawierające absorbery promieniowania UV-Vis mogą skutecznie inicjować procesy polimeryzacji przebiegające według różnych mechanizmów. Odpowiednia modyfikacja struktury fotosensybilizatora pozwala na otrzymanie związków o różnej charakterystyce spektroskopowej.

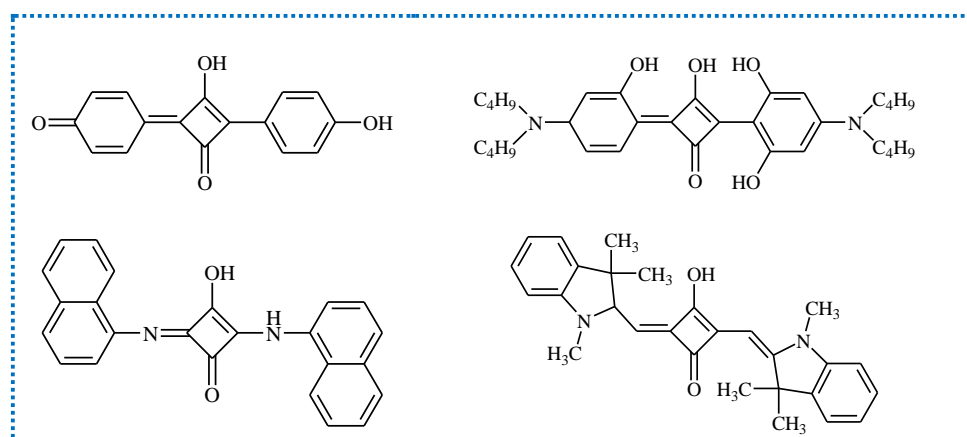
8. Ogólna charakterystyka pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu

Synteza 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu (kwas kwadratowy) została po raz pierwszy opisana w 1959 roku przez Cohena oraz współpracowników [146] i polegała na hydrolizie halogenowanych pochodnych cyklobutenu. Kilka lat później, w 1965 roku Treibs i Jacob [147] przedstawili pionierską pracę dotyczącą syntezy związków barwnych zawierających pierścienie cyklobutenu. Barwniki te, zwane skwarynami, otrzymali w wyniku reakcji kondensacji pochodnych pirolu z kwasem kwadratowym (Schemat 3) [147, 148].



Schemat 3. Synteza barwników skwarynowych opisana przez Treibsa i Jacoba [147].

Wkrótce, po odkryciu Treibsa i Jacoba pojawiły się kolejne prace traktujące o nowych barwnikach skwarynowych. W 1968 roku Sprenger i Ziegenbein [149] dokonali przeglądu metod syntezy niektórych mono-, di-, tri- oraz tetra- podstawionych pochodnych kwasu kwadratowego. W ciągu kilkudziesięciu lat opracowano różne procedury syntezy nowych pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu, co w znacznym stopniu przyczyniło się do rozwoju grupy barwników skwarynowych. Większość opublikowanych w tym zakresie prac dotyczy barwników skwarynowych zawierających podstawniki w pozycjach 1 i 3 pierścienia kwasu kwadratowego (1,3-dipodstawione skwaryny) [150, 151]. Przykłady 1,3-dipodstawionych skwaryn przedstawiono na Rysunku 5.

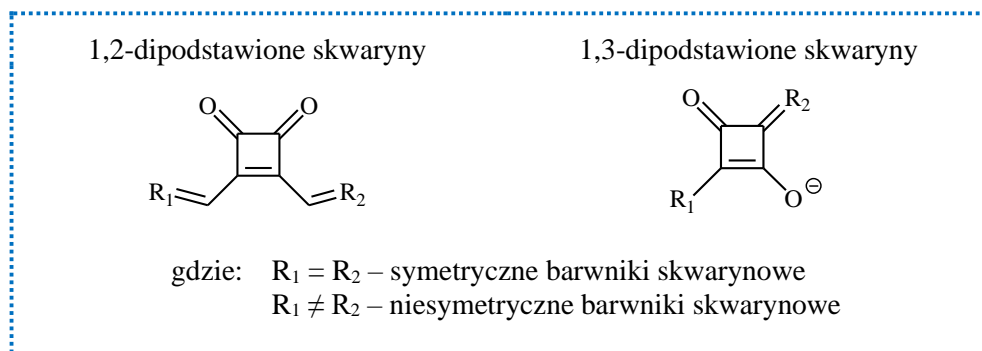


Rysunek 5. Przykłady 1,3-dipodstawionych barwników skwarynowych.

Barwniki skwarynowe, zwane także skwaryliowymi, należą do grupy barwników polimetinowych [152, 153]. Cechą charakterystyczną tych związków jest struktura typu donor-akceptor-donor (D-A-D), w której centralny, czterocłonowy pierścień cyklobutenu (C₄O₂) o deficycie elektronów połączony jest z dwoma podstawnikami elektronodonorowymi [154, 155]. Jedną z możliwych struktur mezomerycznych stanowi forma obojnacza (zwitterjonowa) charakteryzująca się dwudodatnio naładowanym pierścieniem cyklobutenu i dwoma ujemnie naładowanymi atomami tlenu [156]. Stabilizację układu D-A-D zapewnia obecność w strukturze układów bogatych w elektrony, takich jak związki aromatyczne (fenol,

pochodne aniliny i inne) lub heterocykliczne, np.: benzotiazol, indol [157, 158]. Strukturę skwaryn można łatwo modyfikować poprzez wprowadzenie różnych podstawników elektronodonorowych.

W zależności od rodzaju grup końcowych przyłączonych do pierścienia kwasu kwadratowego, wyróżnia się dwa podstawowe typy skwaryn: symetryczne i niesymetryczne. Symetryczne barwniki skwarynowe zawierają dwa identyczne podstawniki elektronodonorowe przyłączone do cyklobutenu. Z kolei, niesymetryczne barwniki skwarynowe zawierają różne donory elektronów a synteza tego typu związków jest bardziej skomplikowana i obejmuje kilka etapów [150, 159]. Strukturę barwników skwarynowych przedstawiono na Rysunku 6.



Rysunek 6. Ogólna struktura barwników skwarynowych [126].

Skwaryny posiadają wiele unikalnych właściwości fotofizycznych i fotochemicznych, które umożliwiają ich wszechstronne zastosowanie [160]. Pochodne kwasu kwadratowego absorbują promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni i światła widzialnego [161,162]. Silna absorpcja związana jest z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku podczas przejścia ze stanu podstawowego (S_0) do najniższego wzbudzonego stanu singletowego (S_1) [163]. Barwniki skwarynowe charakteryzują się dużymi wartościami molowych współczynników absorpcji ($\epsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a także wykazują intensywną fluorescencję [164]. Kolejną cechą tych związków jest dobre fotoprzewodnictwo oraz stabilność fotochemiczna i termiczna [165, 166]. Pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu tworzą kompleksy z rozpuszczalnikami organicznymi [167], a także wykazują zdolność do samoorganizacji poprzez tworzenie agregatów typu H i J [168, 169]. Właściwości optyczne skwaryn zależą od ich przerwy energetycznej, czyli różnicy pomiędzy najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym (LUMO) a najwyższym zajęтым orbitalem molekularnym (HOMO) [170]. Odpowiednia modyfikacja struktury polegająca na wprowadzeniu różnych ugrupowań elektronodonorowych umożliwia otrzymanie barwników skwarynowych o pożądanym właściwościach fizykochemicznych [171].

Skwaryny należą do grupy barwników o dużym znaczeniu w chemii materiałów, optyce nieliniowej czy fotonice [158]. Zdolności fotosensybilizujące barwników skwarynowych zbadali jako pierwsi w 1993 roku Kamat i współpracownicy [172]. Naukowcy zaobserwowali, że fotokomórki skonstruowane przy użyciu barwników skwarynowych wykazywały niewielką konwersję energii, co przypisywano szybkiemu powrotnemu procesowi przeniesienia elektronu oraz małej wydajności kwantowej fluorescencji w stanie singletowym. W kolejnych latach prowadzono szereg prac nad możliwością wykorzystania skwaryn w fotonice. Od 2010 roku pojawiło się ogromne zainteresowanie zastosowaniem barwników skwarynowych jako efektywnych fotosensybilizatorów w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych [173].

Pochodne kwasu kwadratowego są również stosowane jako chemosensory do wykrywania śladowych ilości kationów metali, np.: Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , a także gazów. Tego typu czujniki wykazują odpowiednią czułość i selektywność, dlatego umożliwiają identyfikację różnych analitów [174-177].

W literaturze można znaleźć wiele prac na temat zastosowania barwników skwarynowych w medycynie, m.in. w technice obrazowania. Sondy fluorescencyjne na bazie skwaryn mogą służyć do znakowania biocząsteczek, takich jak białka. Barwniki skwarynowe wiążą się z serum albuminy ludzkiej w skuteczny sposób tworząc asocjaty, czemu towarzyszy zwiększenie intensywności absorpcji i fluorescencji sondy [178-180]. Ze względu na intensywną absorpcję skwaryn w tzw. oknie fototerapeutycznym (600-850 nm), związki te znajdują zastosowanie jako fotosensybilizatory w terapii fotodynamicznej (PDT, ang. Photodynamic Therapy) [158, 181]. Dobra fotostabilność oraz niewielka cytotoksyczność skwaryn umożliwia ich wykorzystanie w leczeniu chorób nowotworowych [182-184].

Przytoczone powyżej przykłady w sposób ogólny przedstawiają podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz możliwe kierunki zastosowania barwników w różnych dziedzinach nauki i techniki. Poszukiwanie nowych pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu jest niezwykle istotne ze względu na ogromny potencjał aplikacyjny tej grupy barwników organicznych.

8.1. Barwniki skwarynowe jako fotosensybilizatory w procesie polimeryzacji inicjowanej za pomocą światła

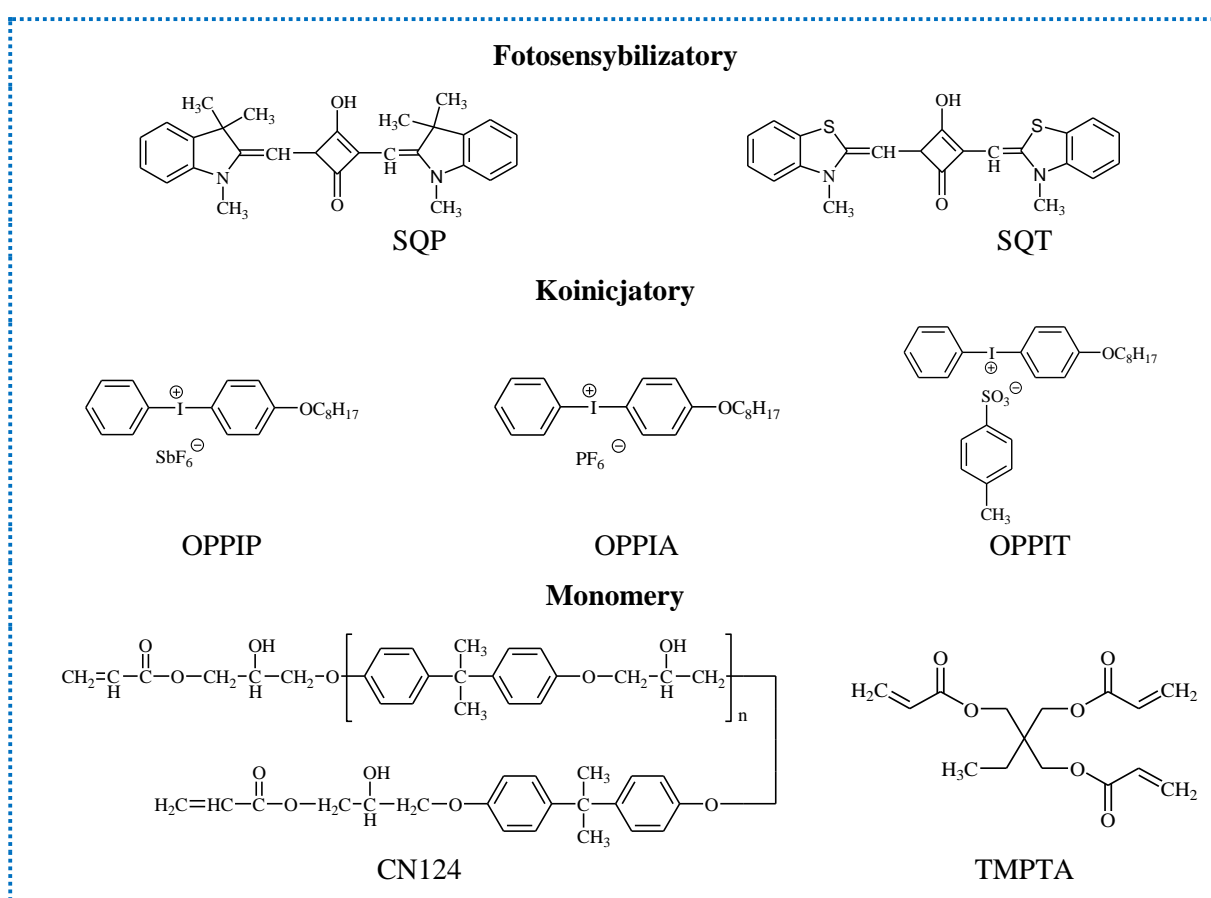
Chociaż barwniki skwarynowe znane są od 1965 roku, pierwsze informacje na temat zastosowania tej grupy związków jako fotosensybilizatorów w procesie polimeryzacji pojawiły się dopiero w 2004 roku. Wówczas Wang i współpracownicy [185] zaproponowali nowatorskie, dwuskładnikowe układy fotoinicjujące barwnik skwarynowy/sól jodoniowa. Pierwszymi opisanymi fotosensybilizatorami z grupy skwaryn były *bis*(1,2,3,3-tetrametyloindoleno-2-ylideno)skwaryna (SQP) i *bis*(3-metylobenzotiazolo-2-ylideno)skwaryna (SQT). Barwniki skwarynowe w połączeniu z koinicjatorami z grupy soli jodoniowych (OPPIP, OPPIA, OPPIT) zastosowano do polimeryzacji rodnikowej metakrylanu metylu (MMA) oraz kompozycji fotoutwardzalnej na bazie epoksyakrylanu (CN124) i triakrylanu trimetylolopropanu (TMPTA). Związki, pełniące rolę koinicjatorów różniły się rodzajem przeciwjonu (anion heksafluoroantymonianowy, heksafluorofosforanowy i 4-toluenosulfonowy, odpowiednio dla OPPIP, OPPIA i OPPIT). Wzory fotosensybilizatorów, koinicjatorów i monomerów zastosowanych w procesie fotopolimeryzacji przedstawiono na Rysunku 7.

Wprowadzenie do układu fotoinicjującego barwnika skwarynowego SQP lub SQT skutkowało rozszerzeniem zakresu działania fotoinicjatora a w rezultacie umożliwiło polimeryzację kompozycji fotoutwardzalnych w obszarze światła widzialnego. Obecność soli jodoniowej w mieszaninie polimeryzującej powodowała stopniowe wybielanie barwnika skwarynowego. W zależności od rodzaju zastosowanego koinicjatora proces fotowybielania zachodził z różną szybkością. Ustalono, że reaktywność soli wzrasta w kierunku OPPIA < OPPIP < OPPIT. W przypadku soli jodoniowych zawierających duży przeciwjon, dysocjacja utworzonej pary jonowej jest ułatwiona z uwagi na rozproszony ładunek ujemny anionu oraz jego niższą nukleofilowość. Badania procesu fotopolimeryzacji wykazały, że układy barwnik skwarynowy/sól jodoniowa inicjują polimeryzację metakrylanu metylu. Efektywność inicjacji była jednak niewielka, bowiem po 2 h naświetlania mieszaniny polimeryzującej uzyskano konwersję monomeru na poziomie 10-14%, odpowiednio dla par SQP/OPPIA i SQT/OPPIA. Wraz ze wzrostem stężenia fotosensybilizatora zaobserwowano spadek konwersji monomeru. Istotnie, zwiększenie stężenia barwnika powodowało

zwiększenie gęstości optycznej układu utrudniając tym samym przenikanie światła w głąb mieszaniny polimeryzującej. Zastosowanie dwuskładnikowych układów barwnik skwarynowy/sól jodoniowa (SQP/OPPIA lub SQT/OPPIA) do inicjacji polimeryzacji kompozycji zawierającej żywicę epoksydowo-akrylanową (CN124/TMPTA) było bardziej efektywne. Po 25 s naświetlania określono konwersję mieszaniny monomerów na poziomie około 35% [185].

Zaproponowano dwa mechanizmy inicjacji procesów polimeryzacji:

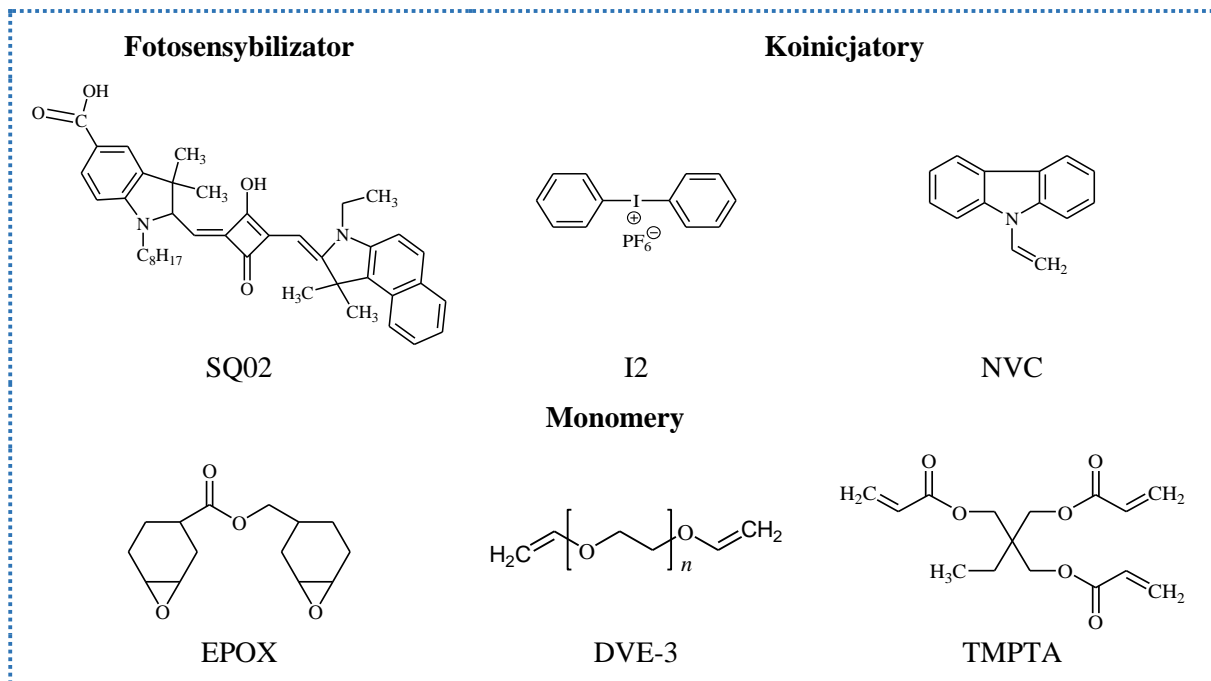
- oparty na oddziaływaniach elektrostatycznych między barwnikiem skwarynowym a solą jodoniową – rodniki inicjujące powstają w wyniku przeniesienia elektronu wewnątrz utworzonej pary jonowej
- oparty na klasycznym oddziaływaniu dwucząsteczkowym – rodniki inicjujące powstają w wyniku przeniesienia elektronu od wzbudzonej cząsteczki barwnika (donor elektronu) do cząsteczki koinicjatora w stanie podstawowym (akceptor elektronu) [126, 185].



Rysunek 7. Struktury chemiczne fotosensybilizatorów, koinicjatorów oraz monomerów stosowanych w procesie fotopolimeryzacji [185].

Kolejna praca na temat zastosowania barwników z grupy skwaryn w procesie polimeryzacji pojawiła się w 2013 roku. Wówczas Xiao i współpracownicy [186] opisali zdolności fotoinicjujące systemów zawierających nowy barwnik skwarynowy: 5-karboksy-2-[[3-[(2,3-dihydro-1,1-dimetylo-3-etylo-1-H-benzo[e]indol-2-ylideno)metylo]2-hydrokso-4-okso-2-cyklobuten-1-ylideno]metylo]-3,3-dimetylo-1-oktylo-3H-indol (SQ02). Rolę koinicjatorów w badanych układach pełniły: heksafluorofosforan difenylojodoniowy (I2), *N*-winylokarbazol (NVC) i *tris*(trimetylokrzem)krzem (TTMSS). Układy dwuskładnikowe

SQ02/I2, trójskładnikowe SQ02/I2/NVC oraz czteroskładnikowe SQ02/I2/NVC/TTMSS zastosowano do inicjowania polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA), a także polimeryzacji kationowej 3,4-epoksycykloheksylometylo-3,4-epoksycykloheksanokarboksylanu (EPOX) i eteru diwinylowego glikolu trietylenowego (DVE-3). Wzory monomerów i składników systemów fotoinicjujących przedstawiono na Rysunku 8.



Rysunek 8. Struktury chemiczne fotosensybilizatorów, koinicjatorów oraz monomerów stosowanych w procesie fotopolimeryzacji [186].

Stopień konwersji akrylanu z zastosowaniem dwu- i trójskładnikowych układów fotoinicjujących był podobny i wynosił około 40% po około 800 s naświetlania mieszaniny polimeryzującej światłem z zakresu 370-800 nm, emitowanym przez lampę halogenową. Bimolekularne układy SQ02/I2 oraz trójskładnikowe systemy SQ02/I2/NVC wykazywały mniejszą efektywność inicjowania polimeryzacji kationowej epoksydu. Konwersja EPOX z zastosowaniem tych układów wynosiła odpowiednio około 25% i 30%. Wprowadzenie czwartego składnika do układu nie wpłynęło znacząco na poprawę parametrów kinetycznych polimeryzacji kationowej epoksydu (wzrost wartości stopnia konwersji o około 3%). W przypadku polimeryzacji eteru diwinylowego glikolu trietylenowego (DVE-3) inicjowanej światłem emitowanym przez lampę halogenową oraz diodę laserową o maksimum absorpcji 535 nm, zastosowanie dwuskładnikowego układu SQ02/I2 umożliwiło uzyskanie dużej konwersji monomeru, tj. 90%. Na podstawie wyników laserowej fotolizy błyskowej zaproponowano mechanizm tworzenia indywiduów inicjujących polimeryzację. Stała szybkości wygaszania fluorescencji barwnika skwarynowego przez sól jodoniową była wyższa niż $1,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (proces kontrolowany przez dyfuzję). Ujemne wartości ΔG_{et} dla pary SQ02/I2 świadczyły o możliwości przeniesienia elektronu pomiędzy składnikami układu. Udowodniono, że polimeryzacja rodnikowa TMPTA jest inicjowana przez rodniki fenylowe, natomiast rodnikami inicjującymi polimeryzację EPOX są kationorodnik barwnika oraz kation Ph-NVC^+ . Z kolei za inicjację polimeryzacji kationowej DVE-3 odpowiada kation pochodzący od tego monomeru (DVE-3^+) [126, 186].

Powyższe przykłady wskazują na ograniczoną liczbę publikacji opisujących barwnikowe układy fotoinicjujące zawierających skwaryny. W przeciągu niespełna 10 lat pojawiły się

tylko dwie prace opisujące zastosowanie pochodnych kwasu kwadratowego w reakcjach polimeryzacji inicjowanej fotochemicznie.

Od 2015 roku tematyka projektowania układów fotoinicjujących zawierających barwniki skwarynowe została podjęta przez zespół badawczy Zakładu Chemii Organicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy. Prace badawcze dotyczące syntezy nowych pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu są kontynuowane po dzień dzisiejszy.

Barwniki skwarynowe wykazują szereg zalet, dzięki czemu wydają się być efektywnymi fotosensybilizatorami w reakcjach fotopolimeryzacji. Systemy na bazie skwaryn, podobnie jak fotoinicjatory zawierające inne absorbery promieniowania wykazują intensywną absorpcję w zakresie widzialnym oraz dobre zdolności fotoinicjujące. Substraty do syntezy skwaryn są na ogół komercyjnie dostępne a procedura otrzymywania tego typu związków nie jest skomplikowana i obejmuje kondensację kwasu kwadratowego z układami elektronodonorowymi. Oprócz wielu korzyści płynących z zastosowania tego typu związków jako absorberów promieniowania w układach fotoinicjujących, można wymienić pewne ograniczenia. Głównym czynnikiem ograniczającym zastosowanie 1,3-dipodstawionych skwaryn jest ich słaba rozpuszczalność w niektórych rozpuszczalnikach organicznych [126].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

9. Materiały i metody badań

9.1. Materiały

Substraty do syntezy barwników skwarynowych, soli boranowych, jodoniowych i soli *N*-alkoksypirydyniowych zostały zakupione w firmach Alfa Aesar, Acros Organics i Sigma-Aldrich. Rozpuszczalniki do badań spektroskopowych, a także koinicjatory i monomery pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Komercyjnie dostępne inicjatory i koinicjatory, takie jak: kamforochinon (CQ), tioksanton (TX), *N*-fenyloglicyna (NPG), chlorek difenylojodoniowy (I1), heksafluorofosforan difenylojodoniowy (I2), *tris*(trimetylokrzem)krzem (TTMSS), *N*-winylokarbazol (NVC), *N*-metylodietanoloamina (MDEA) oraz 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu (EDMAB) zakupiono w firmie Sigma-Aldrich. Sole jodoniowe, takie jak: 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(fenylo)jodoniowy (I77), 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(4-nitrofenylo)jodoniowy (I81), 4-toluenosulfonian (4-bromofenylo)-(4-metoksyfenylo)jodoniowy (I84), a także 4-toluenosulfonian (4-fluorofenylo)-(4-metoksyfenylo)jodoniowy (I93) zostały pozyskane dzięki uprzejmości Pani dr hab. inż. Joanny Ortyl, prof. PK.

9.2. Charakterystyka fotoinicjatorów

- określenie struktury fotoinicjatora

Barwniki skwarynowe pełniące rolę fotosensybilizatorów oraz nowe koinicjatory zsyntezowano w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy. W celu potwierdzenia struktury i określenia stopnia czystości zsyntezowanych związków zastosowano technikę magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR, ang. Nuclear Magnetic Resonance) oraz wykonano pomiar temperatury topnienia. Widma ¹H NMR oraz ¹³C NMR zarejestrowano za pomocą spektrometru Ascend III (Bruker) o częstotliwości 400 MHz. Wartości przesunięć chemicznych (δ) podano w ppm.

- pomiar widm absorpcji i fluorescencji

Widma absorpcji zarejestrowano za pomocą spektrofotometr UV-Vis Cary 60 (Agilent Technology). Do pomiaru widm fluorescencji wykorzystano spektrofluorymetr F-7000 (Hitachi). Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

9.3. Źródło promieniowania

Jako źródło promieniowania w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej zastosowano wysokociśnieniową lampę rtęciową firmy OmniCure S2000 o mocy 200 W (Excelitas Technologies), emitującą promieniowanie z zakresu 300-500 nm.

9.4. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji rodnikowej

Kinetykę polimeryzacji monomerów akrylanowych inicjowaną promieniowaniem z zakresu UV-Vis monitorowano z zastosowaniem różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Q2000 (TA Instruments) wyposażonego w wysokociśnieniową lampę rtęciową (photo-DSC). Eksperymenty fotopolimeryzacji prowadzono w atmosferze azotu (przepływ gazu wynosił 50 ml min⁻¹). Mieszaniny polimeryzujące przygotowano poprzez rozpuszczenie

odpowiedniej naważki fotoinicjatora w 0,2 ml 1-metylo-2-pirolidonu (MP) a następnie dodanie 1,8 ml monomeru. Zastosowanie rozpuszczalnika było konieczne z uwagi na słabą rozpuszczalność barwników skwarynowych w monomerach. Kompozycje fotoutwardzalne o masie $30 \pm 0,1$ mg umieszczano w tygielku aluminiowym i utrzymywano przez 2 min w warunkach izotermicznych przed rozpoczęciem każdego pomiaru. Na podstawie ilości ciepła wydzielonego podczas reakcji, obliczono parametry kinetyczne procesu fotopolimeryzacji, takie jak:

- szybkość polimeryzacji – R_p [s^{-1}]:

$$R_p = \frac{dH}{dt} \times \frac{M_{cz}}{H_0 \times n \times m} \quad (1)$$

gdzie:

dH/dt – szybkość wydzielania ciepła w czasie reakcji [mW]

M_{cz} – masa cząsteczkowa [$g \text{ mol}^{-1}$]

H_0 – teoretyczna entalpia polimeryzacji jednego ugrupowania reaktywnego (dla akrylanów przyjęto wartość $H_0 = 78 \text{ kJ mol}^{-1}$) [kJ mol^{-1}]

n – liczba ugrupowań reaktywnych (wiązań podwójnych) w monomerze

m – masa próbki [g]

- stopień konwersji monomeru – $C_{\%}$ [%]:

$$C_{\%} = \frac{\Delta H_t}{H_0} \times \frac{M_{cz}}{n \times m} \times 100 \quad (2)$$

gdzie:

ΔH_t – całkowite ciepło wydzielone podczas polimeryzacji (całkowite pole pod krzywą $f(t) = dH/dt$) [mJ]

9.5. Określenie właściwości elektrochemicznych

Potencjały utleniania i redukcji zsyntezowanych związków wyznaczono stosując technikę woltamperometrii cyklicznej. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem zintegrowanego układu składającego się z potencjostatu ER466 (eDAQ) i trzech elektrod. Elektroda pracującą była platynowa elektroda dyskowa o średnicy 1 mm, natomiast drucik platynowy i elektrodę chlorosrebrową Ag/AgCl zastosowano odpowiednio jako elektrodę pomocniczą i elektrodę odniesienia. Jako elektrolit podstawowy zastosowano 0,1 M roztwór nadchloranu tetrabutylamonowego. Przed wykonaniem pomiaru, każdy roztwór odtleniono za pomocą strumienia azotu.

Wartości zmiany entalpii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu (ΔG_{el} [eV]) obliczono na podstawie równania Rehma-Wellera (równanie (3)):

$$\Delta G_{el} = E_{ox} - E_{red} - E_{00} \quad (3)$$

gdzie:

E_{ox} – potencjał utleniania donora elektronu [eV]

E_{red} – potencjał redukcji akceptora elektronu [eV]

E_{00} – energia przejścia fotosensybilizatora ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego [eV]

9.6. Wyznaczenie czasów życia fluorescencji

Pomiary czasów życia fluorescencji przeprowadzono z wykorzystaniem spektrofluorometru UV-Vis-NIR Fluorolog 3 (Horiba Yobin Yvon). Jako źródło wzbudzące zastosowano pikosekundowy laser diodowy generujący impulsy około 55 ps przy długości fali 370 nm.

Stałe szybkości wygaszania stanu wzbudzonego fotosensybilizatora wyznaczono na podstawie równania Sterna-Volmera:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] = 1 + k_q\tau[Q] \quad (4)$$

gdzie:

I_0 – intensywność fluorescencji barwnika bez wygaszacza

I – intensywność fluorescencji barwnika w obecności wygaszacza

K_{SV} – stała Sterna-Volmera

$[Q]$ – stężenie wygaszacza [M]

k_q – stała szybkości procesu wygaszania fluorescencji [$M^{-1} s^{-1}$]

τ – czas życia stanu wzbudzonego barwnika [ns]

9.7. Fotoliza w stanie stacjonarnym

Roztwory: fotosensybilizator oraz fotosensybilizator/koinicjator naświetlano laserem 177-G01 (Spectra Physics) emitującym promieniowanie o długości fali 518 nm a następnie rejestrowano widma absorpcji za pomocą spektrofotometru UV-Vis Cary 60 (Agilent Technology).

9.8. Badanie mechanizmu fotoinicjacji procesu polimeryzacji za pomocą laserowej fotolizy błyskowej

Eksperymenty nanosekundowej fotolizy błyskowej przeprowadzono przy użyciu aparatu LKS.60 (Applied Photophysics). Jako źródło wzbudzące zastosowano laser impulsowy YAG (Lambda Physik, model LPY 150) emitujący promieniowanie o długości fali 355 nm. Absorbancję przejściową monitorowano za pomocą układu składającego się z monochromatora, fotopowielacza i impulsowej lampy ksenonowej o mocy 150 W. Sygnał z fotopowielacza był przetwarzany przez oscyloskop cyfrowy kompatybilny z komputerem służącym do rejestracji zebranych danych doświadczalnych.

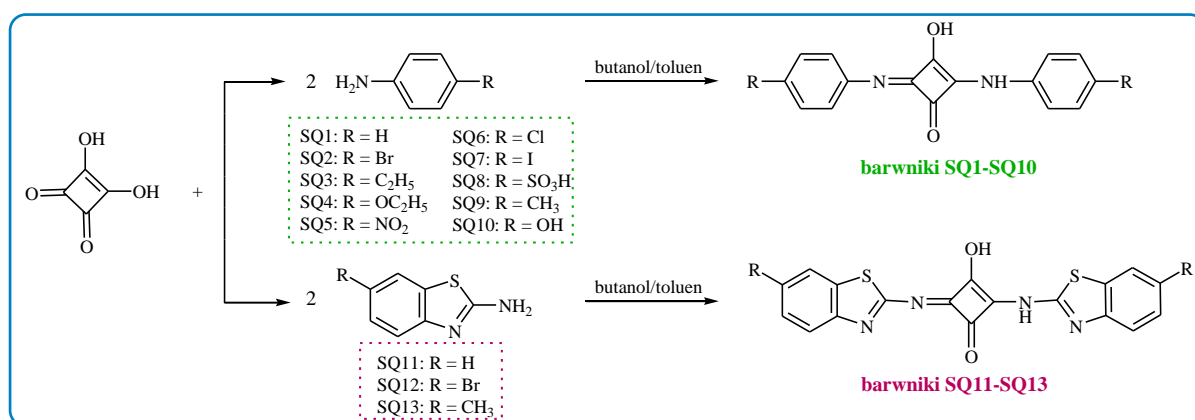
10. Wyniki badań własnych

Wzmożone zapotrzebowanie na inicjatory aktywne w zakresie światła widzialnego skłania do poszukiwania nowych, efektywnych układów inicjujących procesy fotopolimeryzacji. Dokonując przeglądu literatury na temat barwnikowych systemów fotoinicjujących zwrócono uwagę na fotoinicjatory zawierające pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu. Rezultaty badań przedstawione w pracy Wanga i współpracowników [185] oraz artykule naukowym autorstwa Xiao i współpracowników [186] wydawały się być obiecujące i stały się inspiracją do zaprojektowania kolejnych układów zawierających fotosensybilizatory z grupy barwników skwarynowych. Dotychczasowe osiągnięcia zespołu badawczego Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich dotyczące zastosowania nowych fotoinicjatorów opartych na skwarynach do inicjowania w głównej mierze polimeryzacji rodnikowej akrylanów zostały podsumowane w pracy przeglądowej opublikowanej w 2022 roku [187].

W ramach badań otrzymano 17 barwników skwarynowych, z czego 13 z nich to nowe 1,3-dipodstawione pochodne kwasu kwadratowego. Należy podkreślić, że są to barwniki posiadające ugrupowanie -N=C- oraz -HN-C- nieopisane jak dotąd w literaturze. Pozostałe 4 barwniki to związki, które zaproponowała inna grupa badawcza, jednak ich zdolności fotoinicjujące nie zostały zbadane.

Nowe, symetryczne barwniki skwarynowe zsyntezowano na podstawie procedury zaproponowanej przez Sprengera i Ziegenbeina [149].

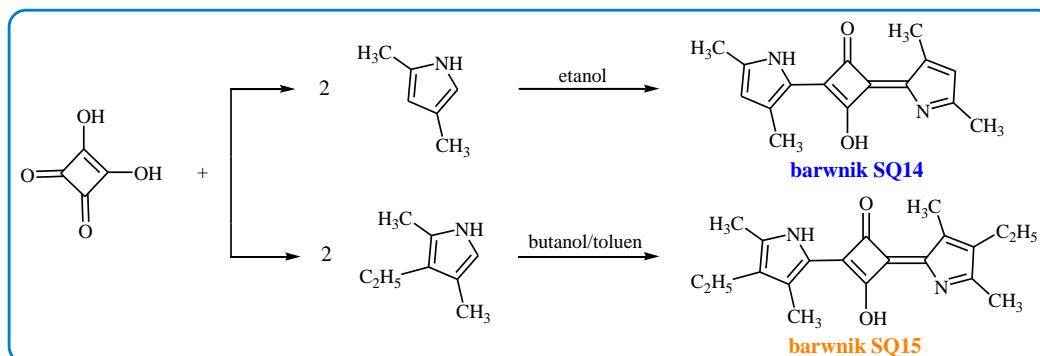
Barwniki skwarynowe otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2,5 mmola kwasu kwadratowego z 5 mmolami 4-podstawionych pochodnych aniliny (barwniki SQ1-SQ10), bądź pochodnych 2-aminobenzotiazolu (barwniki SQ11-SQ13). Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia, w mieszaninie bezwodnych rozpuszczalników *n*-butanol/toluen (stosunek objętościowy butanolu do toluenu wynosił 2:1). Powstającą podczas reakcji wodę oddestylowano azeotropowo stosując nasadkę Deana-Starka. Po 4 godzinach ogrzewania, mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane ciało stałe wysuszono na powietrzu [164]. Metodę syntezy skwaryn SQ1-SQ10 oraz SQ11-SQ13 przedstawiono na Schemacie 4.



Schemat 4. Synteza barwników skwarynowych SQ1-SQ13.

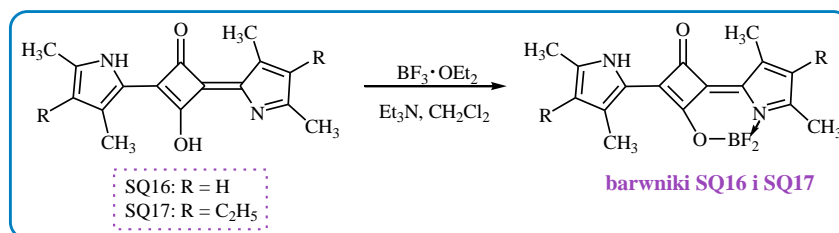
Reakcja 5,2 mmoli kwasu kwadratowego z 10,5 mmolami 2,4-dimetylopirolu (w przypadku syntezy barwnika SQ14) lub 3-etylo-2,4-dimetylopirolu (dla SQ15) w bezwodnym etanolu (synteza skwaryny SQ14) lub mieszaninie bezwodnych rozpuszczalników *n*-butanol/benzen w stosunku objętościowym 1:1 (synteza skwaryny SQ15)

proceeding to the synthesis of symmetrical squaric dyes SQ14 and SQ15 (Scheme 5) [188].



Schemat 5. Synteza barwników skwarynowych SQ14 i SQ15.

Kubota and his colleagues proposed a procedure for the synthesis of boron difluoride complexes of squaric dyes [189]. According to this method, dyes SQ16 and SQ17 were synthesized. The complexation of squaric dyes SQ14 and SQ15 with boron trifluoride in diethyl ether in the presence of triethylamine in anhydrous dichloromethane led to the synthesis of boron difluoride complexes of squaric dyes, respectively SQ16 and SQ17 (Scheme 6).

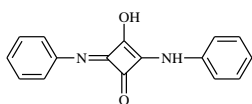


Schemat 6. Synteza barwników skwarynowych SQ16 i SQ17.

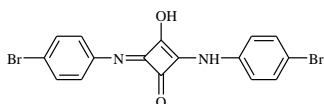
New derivatives of squaric acid (SQ1-SQ13) and described in the literature squaric dyes containing a pyrrole group (SQ14-SQ17) were used as photoinitiators for the radical polymerization of acrylates initiated by light in the range 300-500 nm. The ability of two- and three-component systems containing different combinations of type: photoinitiator/coinitiator and photoinitiator/coinitiator 1/coinitiator 2. The effectiveness of the action of new photoinitiators was determined on the basis of determined kinetic parameters of the process, such as the rate of polymerization (R_p) and the degree of monomer conversion ($C\%$). A proposed mechanism for the initiation of the radical polymerization process with the use of 1,3-bis(arylamino)squaric dyes.

For the needs of this work, the nomenclature and the introduction of new designations of the components of the photoinitiating systems. The structures of photoinitiators, coinitiators and monomers used in the photopolymerization processes are presented in Figure 9.

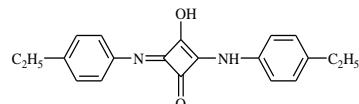
Fotosensibilizatory



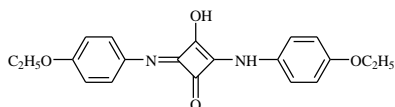
SQ1



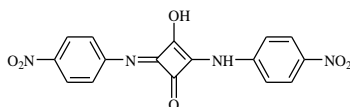
SQ2



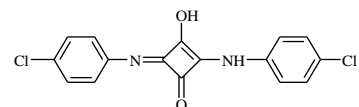
SQ3



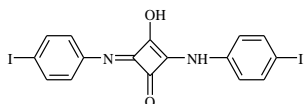
SQ4



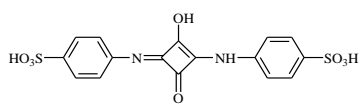
SQ5



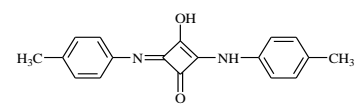
SQ6



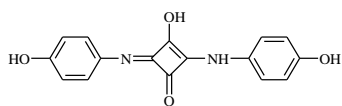
SQ7



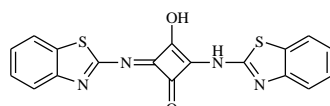
SQ8



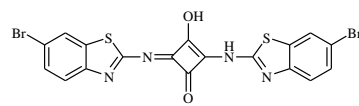
SQ9



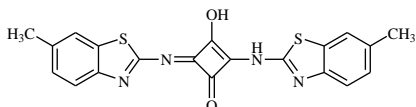
SQ10



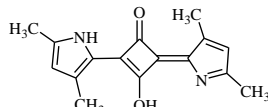
SQ11



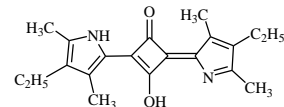
SQ12



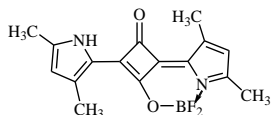
SQ13



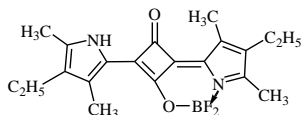
SQ14



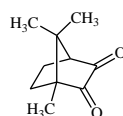
SQ15



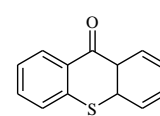
SQ16



SQ17

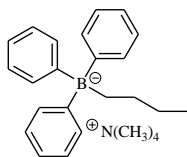


CQ

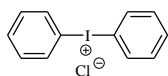


TX

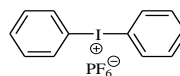
Koinicjatory



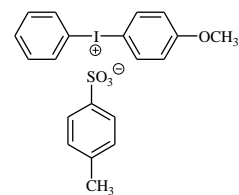
B2



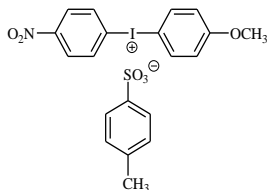
I1



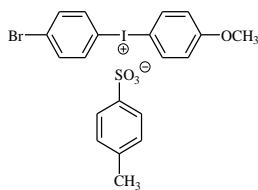
I2



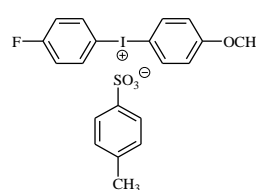
I77



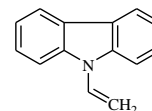
I81



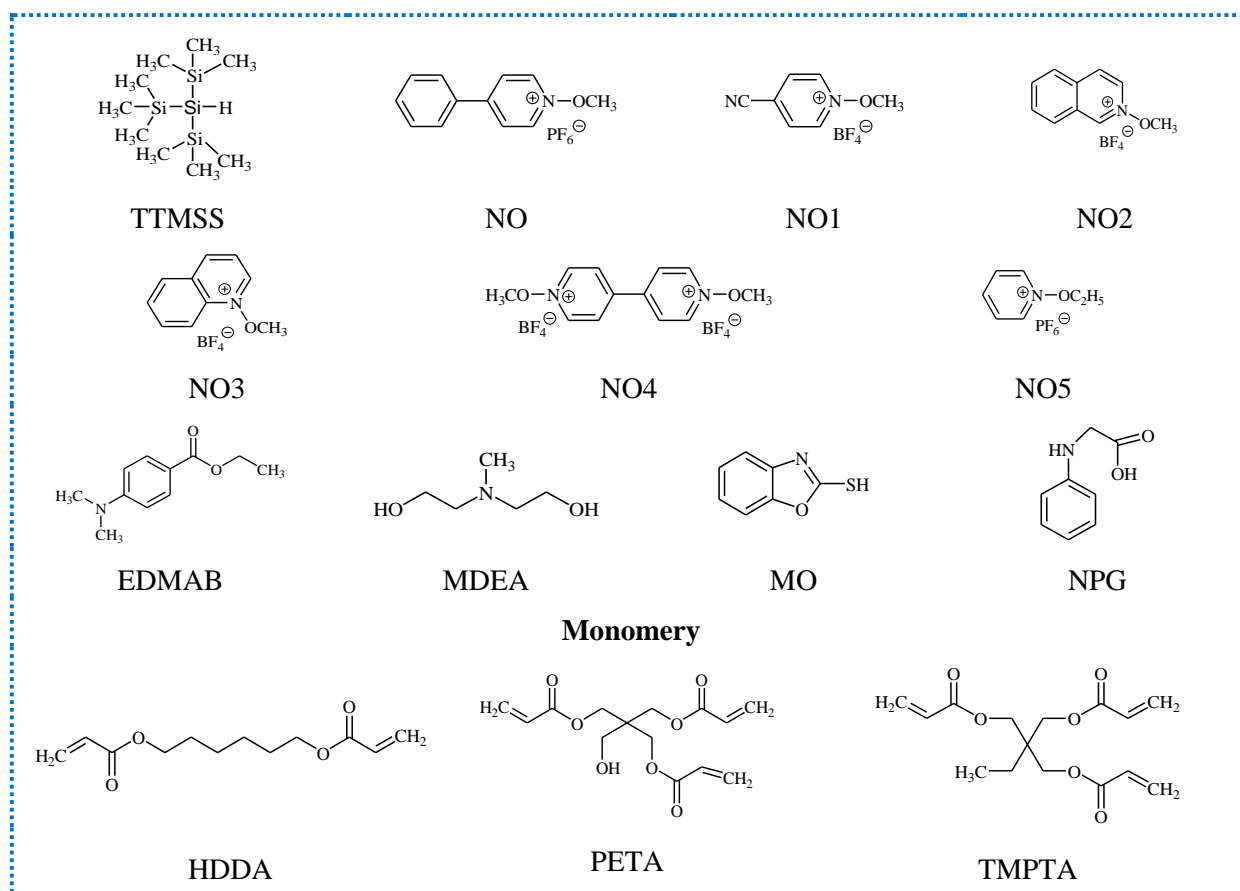
I84



I93



NVC

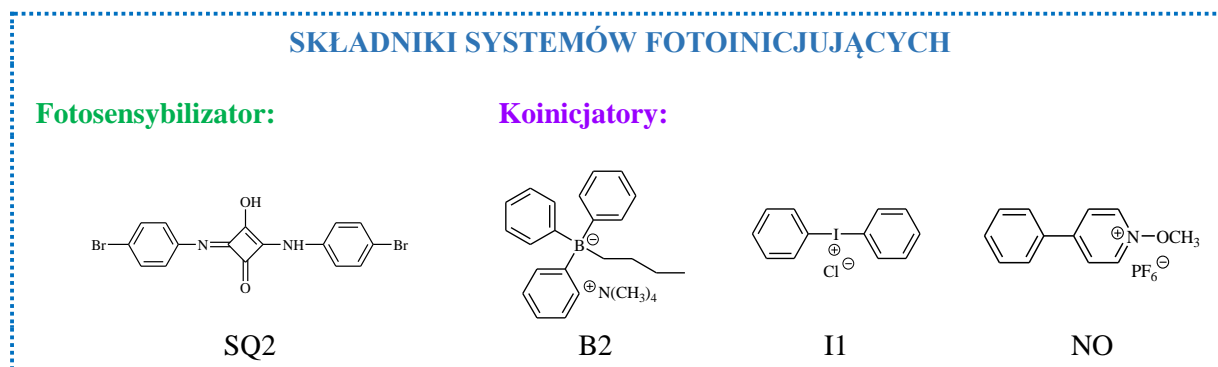


Rysunek 9. Wzory strukturalne i oznaczenia fotosensybilizatorów, koinicjatorów oraz monomerów stosowanych w badaniach kinetyki fotopolimeryzacji rodnikowej.

10.1. Pochodne 1,3-bis(aryloamino)skwaryny jako fotosensybilizatory w dwu- i trójskładnikowych układach inicjujących polimeryzację wielofunkcyjnych akrylanów

10.1.1. Dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące zawierające 1,3-bis(4-bromofenyloamino)skwarynę

[A1] Kabatc J., Kostrzewska K., Kozak M., **Balcerak A.**, Visible light photoinitiating systems based on squaraine dye: kinetic, mechanistic and laser flash photolysis studies, RSC Adv., 2016, 6, 103851-103863.



Rysunek 10. Wzory strukturalne i oznaczenia składników systemów fotoinicjujących.

Jednym z warunków skutecznej inicjacji procesu polimeryzacji rodnikowej jest zastosowanie odpowiedniego inicjatora, który stanowi źródło rodników inicjujących. W przypadku polimeryzacji w zakresie promieniowania widzialnego, istotną rolę odgrywają fotoinicjatory składające się z barwnika jako absorbera promieniowania, który w połączeniu z odpowiednim koinicjatorem tworzy wydajny system fotoinicjujący.

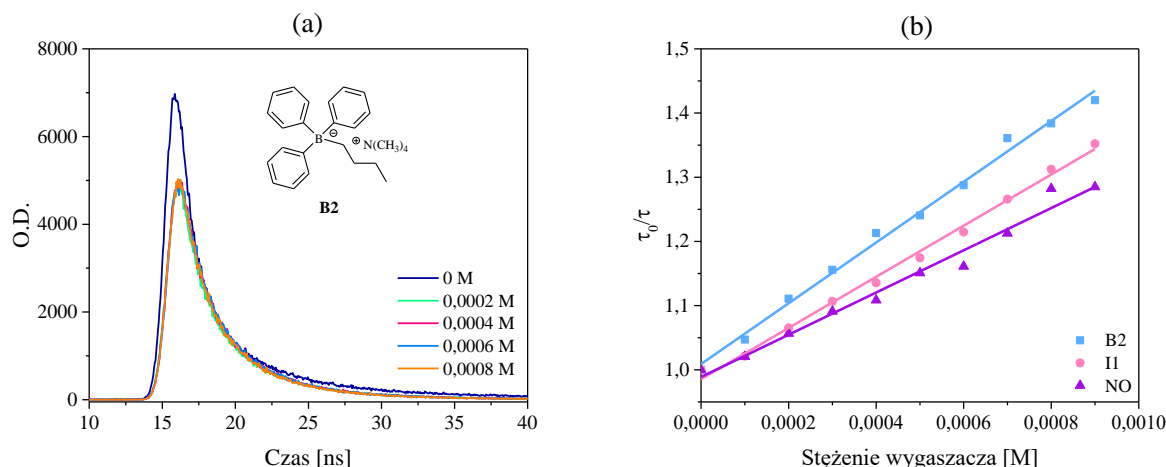
W publikacji [A1] opisano dwuskładnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację rodnikową wielofunkcyjnych akrylanów, takich jak: diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA), triakrylan pentaerytrytolu (PETA) i triakrylan trimetylopropanu (TMPTA). Rolę fotosensybilizatora pełniła 1,3-*bis*(4-bromofenyloamino)skwaryna (SQ2), natomiast jako koinicjatory zastosowano *n*-butylotrifenylboran tetrametyloamoniowy (B2), chlorek difenylojodoniowy (I1) oraz tetrafluoroboran *N*-metoksy-4-fenylopirydyniowy (NO) [190].

Jak wiadomo, sole oniove (np.: sole jodoniowe, *N*-alkoksypirydyniowe, sulfoniowe) mogą być stosowane jako skuteczne fotoinicjatory, jednakże bezpośrednie wzbudzenie tych związków umożliwia inicjowanie procesów polimeryzacji poniżej 290 nm. Zastosowanie barwnika skwarynowego (SQ2) jako absorbera promieniowania powoduje rozszerzenie zakresu czułości inicjatorów z grupy soli oniowych, jak również soli boranowej. 1,3-*Bis*(4-bromofenyloamino)skwaryna charakteryzuje się pasmem absorpcji położonym w obszarze światła UV-Vis, zatem zastosowanie jako źródła światła wysokociśnieniowej lampy rtęciowej o charakterystyce absorpcji mieszczącej się w zakresie 300-500 nm było uzasadnione.

Barwnik SQ2 otrzymano w wyniku modyfikacji struktury 1,3-*bis*(fenyloamino)skwaryny (SQ1). Wprowadzenie grupy elektronoakceptorowej (-Br) w pozycji *para* pierścienia fenylowego spowodowało przesunięcie pasma absorpcji w kierunku czerwonego obszaru widma. 1,3-*Bis*(4-bromofenyloamino)skwaryna absorbowała promieniowanie z zakresu od 350 nm do około 450 nm. Położenie pasma absorpcji tego barwnika nieznacznie zmieniało się w zależności od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika. Wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika obserwowano niewielkie przesunięcie batochromowe. Maksimum absorpcji 1,3-*bis*(4-bromofenyloamino)skwaryny (SQ2) zlokalizowane było przy długości fali około 400-415 nm. Wartość molowego współczynnika absorpcji zmieniała się w zakresie od $0,56 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ do $4,95 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ w kierunku od rozpuszczalników polarnych do niepolarnych. Wzrost stężenia barwnika nie skutkowało tworzeniem typowych dla tej grupy agregatów typu J lub H. Skwaryna SQ2 wykazywała tendencję do pozostawania w formie monomerycznej nawet w dużym stężeniu. Ponadto charakteryzowała się intensywnym pasmem fluorescencji. Wydajność kwantowa fluorescencji tego barwnika w 1-metylo-2-pirolidynie wynosiła $34,5 \times 10^{-4}$. Niewielka wartość tego parametru wskazywała na występowanie promienistych i/lub bezpromienistych procesów dezaktywacji stanu wzbudzonego SQ2. Krzywe zaniku fluorescencji 1,3-*bis*(aryloamino)skwaryny w 1-metylo-2-pirolidynie wskazywały, że barwnik w stanie wzbudzonym występował w dwóch różnych konformacjach, różniących się czasem życia fluorescencji. Wyznaczone czasy życia fluorescencji wynosiły odpowiednio 2,7 ns i 10 ns.

Wygaszanie wzbudzonego stanu singletowego cząsteczki barwnika skwarynowego może nastąpić w obecności odpowiedniego koinicjatora. Interakcja fotosensybilizatora z cząsteczką wygaszacza, takiego jak sól boranowa (B2) lub sól oniowa (I1, NO), skutkowało stopniowym wygaszeniem stanu wzbudzonego barwnika. Proces wygaszania fluorescencji wzbudzonej cząsteczki barwnika SQ2 zachodził w obrębie pary jonowej fotosensybilizator/koinicjator. Szybkość wygaszania zależy zarówno od stężenia jak i od rodzaju zastosowanego wygaszacza. Wpływ stężenia *n*-butylotrifenylboranu tetrametyloamoniowego (B2) na czas życia fluorescencji 1,3-*bis*(aryloamino)skwaryny (SQ2) oraz zależność Sterna-Volmera dla

procesu wygaszania barwnika SQ2 przez różne koinicjatory (B2, I1 oraz NO) obrazuje Rysunek 11.



Rysunek 11. (a) Wpływ stężenia *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego (B2) na czas życia fluorescencji 1,3-*bis*(4-bromofenyloamino)skwaryny (SQ2). (b) Zależność Sterna-Volmera dla procesu wygaszania fluorescencji barwnika SQ2 przez różne koinicjatory: B2, I1, NO (opracowano na podstawie [190]).

Obecność wygaszacza powodowała zwiększenie szybkości procesu wygaszania fluorescencji barwnika SQ2. Zaobserwowano liniową zależność czasu życia fluorescencji fotosensybilizatora od stężenia koinicjatora (zależność Sterna-Volmera opisana równaniem (4)).

Wygaszanie wzbudzonego stanu singletowego 1,3-*bis*(aryloamino)skwaryny zachodziło najszybciej w obecności tetrafluoroboranu *N*-metoksy-4-fenylopirydyniowego (NO). Stałe szybkości wygaszania (k_q) dla par jonowych były o około jeden rząd wielkości większe niż stała szybkości reakcji dwucząsteczkowej kontrolowana przez dyfuzję. Wartości k_q dla par SQ2/B2, SQ2/I1, SQ2/NO wynosiły odpowiednio $8,19 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $6,89 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ oraz $5,69 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Potencjały utleniania i redukcji wyznaczone metodą woltamperometrii cyklicznej wynosiły odpowiednio 1,24 eV i -0,252 eV. Barwnik SQ2 wykazywał jeden, bardzo słaby, nieodwracalny pik utleniania. Wyższa wartość potencjału utleniania skwaryny SQ2 niż obserwowana dla innych związków z tej grupy wynikała z mniejszego udziału przesunięcia ładunku elektronowego i większego udziału fotosensybilizatora w formie jonu objnającego.

Biorąc pod uwagę wartości potencjałów redoks określono prawdopodobieństwo zajścia procesu przeniesienia elektronu pomiędzy składnikami układu fotoinicjującego. Wartości zmiany energii swobodnej Gibbsa dla procesu przeniesienia elektronu (ΔG_{el}) obliczone na podstawie równania Rehma-Wellera (równanie (3)) dla wszystkich badanych układów fotosensybilizator/koinicjator były ujemne. Zatem PET było możliwe z termodynamicznego punktu widzenia. Siła napędowa dla procesu przeniesienia elektronu pomiędzy barwnikiem a koinicjatorem wynosiła $-142,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla układu SQ2/B2, $-110,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla pary SQ2/I1 oraz $-100,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla kombinacji SQ2/NO. Barwnik skwarynowy (SQ2) w obecności *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego (B2) ulegał fotoredukcji. Z kolei, zastosowanie chlorku difenylojodoniowego (I1) lub tetrafluoroboranu *N*-metoksyperydyniowego (NO) powodowało utlenienie cząsteczki barwnika (sensybilizacja fotoutleniająca).

Zaproponowane dwuskładnikowe układy zawierające 1,3-bis(4-bromofenyloamino)-skwarynę (SQ2) w roli fotosensybilizatora w połączeniu z odpowiednim koinicjatorem, takim jak sól boranowa (B2), jodoniowa (I1) lub *N*-alkoksypirydynowa (NO) inicjowały polimeryzację rodnikową akrylanów (HDDA, PETA, TMPTA) w zakresie światła o długości fali 300-500 nm i natężeniu 30 mW cm⁻².

Parametry kinetyczne procesu fotopolimeryzacji wielofunkcyjnych akrylanów z zastosowaniem bimolekularnych fotoinicjatorów barwnik SQ2/koinicjator (stężenie fotosensybilizatora i koinicjatora: 2×10⁻³ M) zestawiono w Tabeli 2.

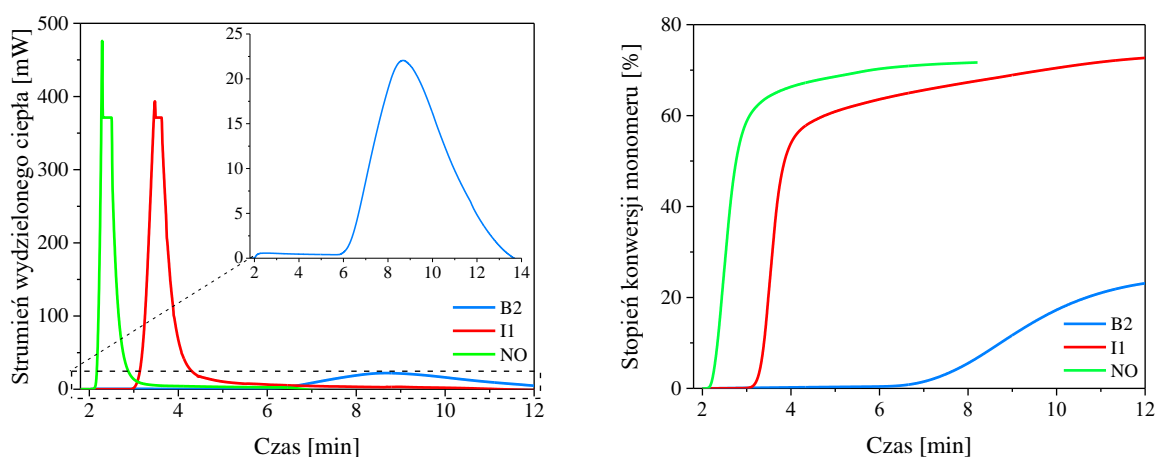
Tabela 2 Parametry kinetyczne procesu polimeryzacji rodnikowej wielofunkcyjnych akrylanów inicjowanej przez dwuskładnikowe układy SQ2/koinicjator (B2, I1, NO) [190].

	Monomer					
	HDDA		PETA		TMPTA	
Fotoinicjator	R _p [×10 ⁻³ s ⁻¹]	C% [%]	R _p [×10 ⁻³ s ⁻¹]	C% [%]	R _p [×10 ⁻³ s ⁻¹]	C% [%]
SQ2/B2	0,60	24,12	1,02	23,54	1,00	6,90
SQ2/I1	9,90	73,30	2,03	27,05	2,60	36,70
SQ2/NO	11,96	71,80	9,22	45,43	7,42	47,30

Zarówno stężenie jak i rodzaj zastosowanego koinicjatora mają istotny wpływ na szybkość procesu polimeryzacji. Zasadniczo, zwiększenie stężenia fotoinicjatora w mieszaninie polimeryzującej skutkuje zwiększeniem szybkości polimeryzacji. Jednakże, zbyt duże stężenie inicjatora może powodować gwałtowny spadek wartości R_p, co związane jest z wystąpieniem negatywnego efektu określanego mianem „efektu filtra wewnętrznego” (ang. inner filter effect). Zwykle, efekt ten obserwuje się dla fotoinicjatorów charakteryzujących się dużymi wartościami molowych współczynników absorpcji. Zatem, dobór odpowiedniego stężenia inicjatora jest niezwykle istotny [187, 190]. W przypadku zaproponowanych układów optymalne stężenie fotoinicjatora, które zapewniało uzyskanie największych szybkości polimeryzacji wynosiło 2×10⁻³ M.

Zaproponowane systemy wykazywały odmienne zdolności fotoinicjujące. Szybkość polimeryzacji akrylanów mieściła się w zakresie 0,60×10⁻³ s⁻¹ do 11,96×10⁻³ s⁻¹. Największe wartości tego parametru zaobserwowano dla układów zawierających sól *N*-alkoksypirydyniową. Szybkość polimeryzacji z zastosowaniem akceptora elektronu (NO) była około 7-20 razy większa niż obserwowana dla układów zawierających boran (B2) oraz 1-5 razy większa w stosunku do fotoinicjatora na bazie soli difenylojodoniowej (I1). Należy zaznaczyć, że największe wartości parametru R_p uzyskano dla dwufunkcyjnego akrylanu (HDDA).

Jak wynika z danych zestawionych w Tabeli 2, zaproponowane układy na bazie barwnika skwarynowego SQ2 wykazywały największą efektywność inicjowania polimeryzacji rodnikowej diakrylanu 1,6-heksanodiolu (HDDA). W zależności od zastosowanego koinicjatora, stopień konwersji tego monomeru mieścił się w zakresie od 24,12% (dla układu SQ2/B2) do 73,30% (dla układu zawierającego barwnik SQ2 i sól jodoniową I1). Przykładowe krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji rodnikowej diakrylanu inicjowanej przez układy zawierające 1,3-bis(4-bromofenyloamino)skwarynę w połączeniu z różnymi koinicjatorami przedstawiono na Rysunku 12.



Rysunek 12. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji rodnikowej diakrylanu 1,6-heksanodiolu (HDDA) inicjowanej przez dwuskładnikowe systemy inicjujące zawierające 1,3-bis(4-bromofenyloamino)skwarynę (SQ2) w roli fotosensybilizatora oraz koinicjator (B2, I1, NO). Stężenie fotoinicjatora: 2×10^{-3} M, natężenie światła: 30 mW cm^{-2} (opracowano na podstawie [190]).

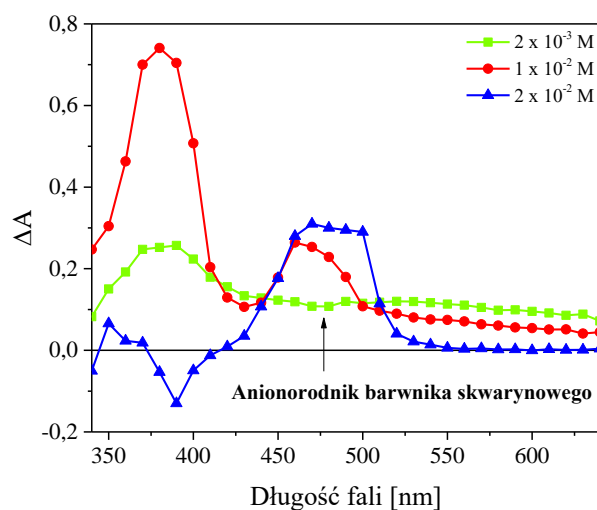
Stopień konwersji triakrylanów był około 1,5 razy mniejszy w stosunku do stopnia konwersji obserwowanego dla diakrylanu. Najmniejsze wartości $C\%$ uzyskano dla układów zawierających jako koinicjator *n*-butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy (B2). Maksymalny stopień przereagowania wiązań podwójnych triakrylanu pentaerytrytolu (PETA) mieścił się w zakresie 24-45%. Zbliżone wartości konwersji można było zaobserwować dla TMPTA, chociaż w tym przypadku efektywność inicjowania polimeryzacji przez fotoinicjator SQ2/B2 była prawie 3-krotnie niższa.

Przedstawione wyniki kinetyczne pokazują, że nowe, dwuskładnikowe fotoinicjatory efektywnie inicjują polimeryzację rodnikową akrylanów. Opracowane kombinacje SQ2/B2, SQ2/I1, SQ2/NO są lepszymi fotoinicjatorami niż pierwsze układy fotoinicjujące zawierające pochodne kwasu kwadratowego zaproponowane przez Wanga i współpracowników [185] oraz grupę badawczą reprezentowaną przez Xiao [186].

Mechanizm inicjowania procesu polimeryzacji rodnikowej akrylanów z zastosowaniem bimolekularnych układów fotoinicjujących zawierających sensybilizator SQ2 w połączeniu z koinicjatorami z grupy soli boranowych (B2) i onionych (I1, NO), opracowano na podstawie oceny właściwości fotochemicznych i fotofizycznych fotoinicjatorów oraz wyników nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej.

Jak wspomniano wcześniej, w obecności koinicjatorów: *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego (B2), chlorku difenylojodoniowego (I1) czy tetrafluoroboranu *N*-alkoksypirydyniowego (NO) następowało wygaszanie fluorescencji wzbudzonej cząsteczki 1,3-bis(4-bromofenyloamino)skwaryny (SQ2). Napromieniowanie roztworu barwnika w acetonitrylu laserem generującym impuls 5 ns powodowało natychmiastowe wzbudzenie tej cząsteczki (pasmo absorpcji z maksimum przy 380 nm). Stała szybkości tworzenia stanu wzbudzonego skwaryny SQ2 wynosiła $2,48 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Z kolei czas zaniku oraz stała szybkości wygaszania stanu wzbudzonego barwnika wyniosły odpowiednio 2,33 μs i $4,29 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Czas życia stanu wzbudzonego malał w miarę zwiększania stężenia soli boranowej. Na widmie absorpcji przejściowej (Rysunek 13) można zauważyć pojawienie się pasma absorpcji z maksimum zlokalizowanym przy 480-500 nm. Pasma to można przypisać pojawieniu się anionorodnika barwnika skwarynowego SQ2. Czas tworzenia jonorodnika skwaryny wynosił

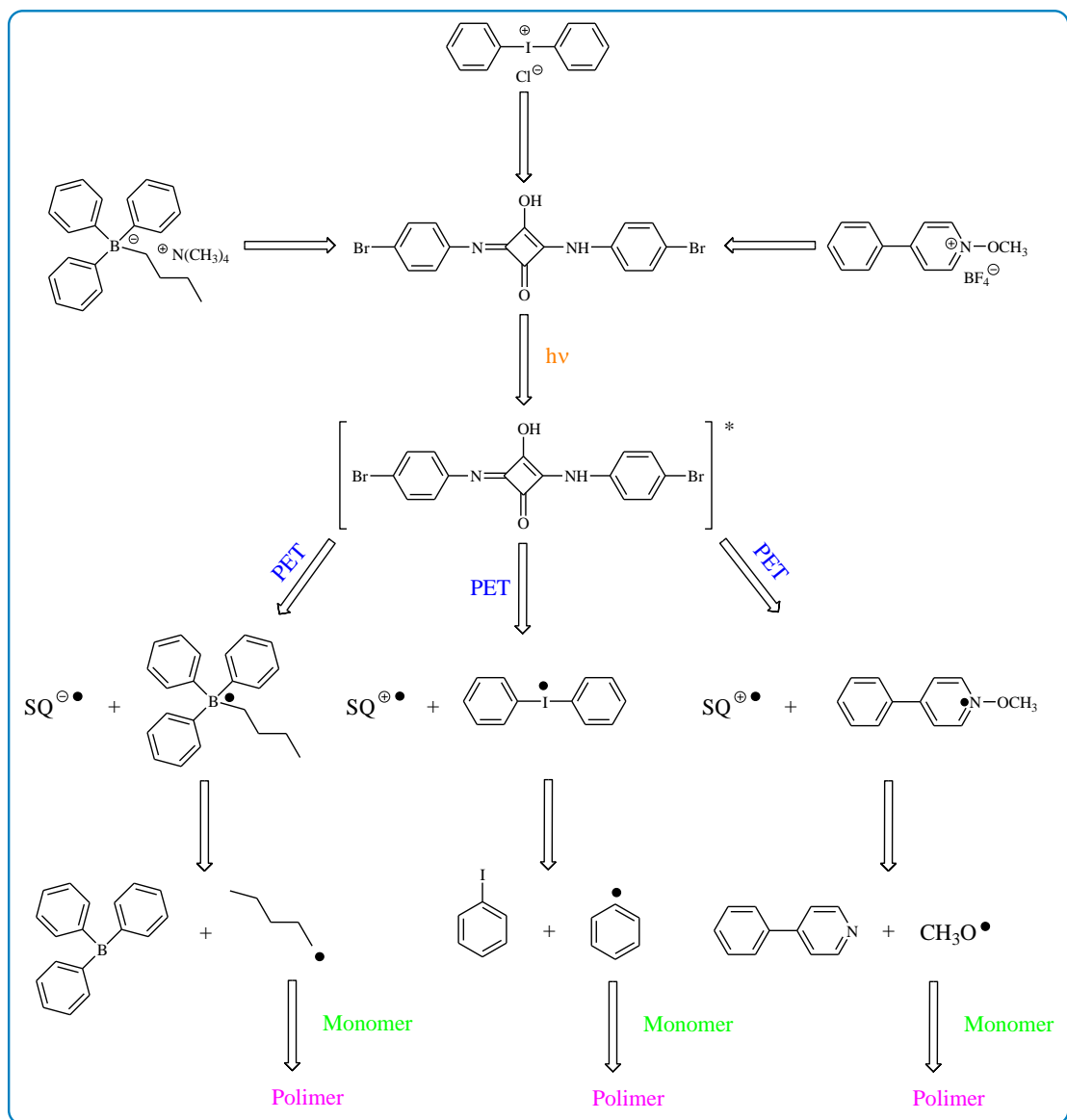
10 ns, zaś zanik tego indywiduum następował w ciągu 1,14 μ s. Wygaszanie stanu wzbudzonego barwnika przez koinicjator powodowało jednoczesny zanik pasma absorpcji barwnika w stanie podstawowym.



Rysunek 13. Widmo absorpcji przejściowej 1,3-bis(4-bromofenyloamino)skwaryny (SQ2) w obecności *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego (B2) w acetonitrylu zarejestrowane: 2 ns (kwadraty, kółka) i 100 ns (trójkąty) po impulsie lasera. Stężenie koinicjatora zaznaczono na wykresie (opacowano na podstawie [190]).

Podobną sytuację można zaobserwować w przypadku zastosowania soli oniowych jako wygaszaczy. W tym przypadku obserwowany był również zanik pasma absorpcji barwnika przy 380 nm (stała szybkości wygaszania fluorescencji – $2,31 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) z jednoczesnym pojawieniem się pasma absorpcji przy długości fali 480-500 nm. Jednakże, nowe pasmo przypisuje się absorpcji utworzonego kationorodnika skwaryny SQ2. Czas tworzenia jonorodnika w obecności soli jodoniowej wynosił 14 ns a w przypadku koinicjatora takiego jak sól *N*-alkoksypirydyniowa – 20 ns. Czasy zaniku kationorodnika barwnika skwarynowego SQ2 wynosiły 200 ns oraz 1,47 μ s, odpowiednio dla układów SQ2/I1 oraz SQ2/NO.

Tworzenie rodników inicjujących zachodziło w wyniku fotoindukowanego przeniesienia elektronu pomiędzy barwnikiem a koinicjatorem. Mechanizm inicjowania polimeryzacji rodnikowej z zastosowaniem układów barwnik skwarynowy/sól boranowa (SQ2/B2) oraz barwnik skwarynowy sól oniowa (SQ2/I1, SQ2/NO) przedstawia Schemat 7.



Schemat 7. Mechanizm inicjacji polimeryzacji rodnikowej przez dwuskładnikowe układy fotoinicjujące: SQ2/I1, SQ2/B2, SQ2/NO (opracowano na podstawie [190]).

W zależności od rodzaju zastosowanego koinicjatora, fotosensybilizator może działać jako donor bądź akceptor elektronu. Napromieniowanie układu fotoinicjującego światłem z zakresu 300-500 nm powoduje wzbudzenie cząsteczki barwnika skwarynowego. W obecności soli boranowej (B2), skwaryna (SQ2) ulega fotoredukcji. Przeniesienie elektronu od boranu do wzbudzonej cząsteczki barwnika powoduje utworzenie anionorodnika skwaryny oraz rodnika boranylowego. W wyniku rozerwania wiązania węgiel-bor powstaje rodnik *n*-butylowy, który inicjuje polimeryzację.

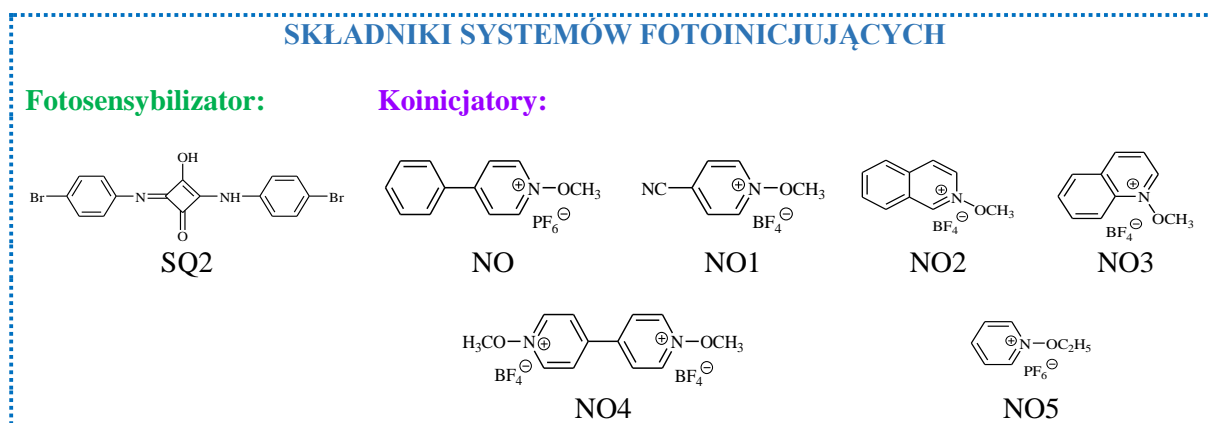
W przypadku koinicjatorów z grupy soli oniowych (I1, NO), barwnik skwarynowy SQ2 pełni rolę donora elektronu. Zatem przeniesienie elektronu od wzbudzonej cząsteczki barwnika do koinicjatora prowadzi do powstania kationorodnika skwaryny oraz rodnika difenylojodoniowego, pochodzącego z chlorku difenylojodoniowego lub rodnika *N*-metoksy-4-fenylpirydyniowego wynikającego z obecności soli *N*-alkoksyperydyniowej (NO). Utworzone rodniki ulegają szybkiej dekompozycji. Fragmentacja rodnika difenylojodoniowego następuje na skutek rozerwania wiązania węgiel-jod i prowadzi

do utworzenia jodobenzenu oraz rodnika fenylowego, który inicjuje polimeryzację. Jeśli koinicjatorem jest sól *N*-alkoksypirydyniowa (NO), rozerwanie wiązania azot-tlen prowadzi do fragmentacji rodnika *N*-metoksy-4-fenylopirydyniowego i otrzymania 4-fenylopirydyny oraz rodnika metoksyloвого, który odpowiada za inicjację polimeryzacji w układach barwnik skwarynowy/tetrafluoroboran *N*-metoksy-4-fenylopirydyniowy.

Podsumowując, szybkość polimeryzacji oraz stopień konwersji monomeru zależały od rodzaju i stężenia koinicjatora. Zaproponowane dwuskładnikowe układy zawierające nowy barwnik skwarynowy (SQ2) w roli fotosensybilizatora oraz odpowiedni koinicjator (sól boranowa, jodoniowa lub *N*-alkoksypirydyniowa) efektywnie inicjowały polimeryzację rodnikową wielofunkcyjnych akrylanów. Już po około 10 min naświetlania mieszaniny polimeryzującej zawierającej zaproponowane układy można było uzyskać stopień konwersji diakrylanu w zakresie 24-73% oraz 7-47% w przypadku triakrylanów [190].

10.1.2. Dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące 1,3-bis(4-bromofenyloamino)-skwaryna/sól *N*-alkoksoniowa

[A2] Kostrzewska K., Balcerak A., Dobosz R., Kabatc J., Sole *N*-alkoksonionowe jako koinicjatory w procesie polimeryzacji rodnikowej sensybilizowanej przez barwnik skwarynowy w zakresie światła UV-Vis, *Przem. Chem.*, 2017, 96, 1503-1507.



Rysunek 14. Wzory strukturalne i oznaczenia składników systemów fotoinicjujących.

Publikacja naukowa [A2] stanowiła kontynuację badań dotyczących poszukiwania nowych układów fotoinicjujących zawierających pochodne kwasu kwadratowego [191]. Wnikliwa analiza parametrów kinetycznych procesu polimeryzacji rodnikowej z zastosowaniem 1,3-bis(4-bromofenyloamino)skwaryny (SQ2) skłoniła do zaprojektowania nowych układów zawierających ten barwnik jako absorber promieniowania. Biorąc pod uwagę fakt, iż systemy fotoinicjujące składające się z barwnika skwarynowego SQ2 w połączeniu z komercyjnie dostępną solą *N*-alkoksypirydyniową (NO) wykazywały największą efektywność inicjowania polimeryzacji rodnikowej akrylanów, podjęto badania w zakresie opracowania nowych soli oniowych. W pracy [A2] opisano zdolności fotoinicjujące układów zawierających pochodną 1,3-bis(aryloamino)skwaryny (barwnik SQ2) oraz koinicjatory z grupy soli oniowych. Zbadano wpływ budowy koinicjatora na przebieg reakcji polimeryzacji [191]. W tym celu otrzymano kilka soli *N*-alkoksoniowych, które absorbowały promieniowanie poniżej 350 nm. Maksima absorpcji soli *N*-alkoksoniowych znajdowały się przy 235 nm (NO1, NO2, NO3), 270 nm (NO4 i NO5) oraz 300 nm w przypadku komercyjnego inicjatora NO.

Jak wspomniano powyżej, zaproponowano kilka układów składających się z barwnika SQ2 jako fotosensybilizatora o stężeniu 5×10^{-3} M w połączeniu z solą *N*-alkoksoniową,

o różnym stężeniu (5×10^{-4} M, 1×10^{-3} M, 2×10^{-3} M, 5×10^{-3} M, $7,5 \times 10^{-3}$ M oraz 1×10^{-2} M). Rolę koinicjatorów w dwuskładnikowych systemach pełniły: tetrafluoroboran *N*-metoksy-4-fenylpirydyniowy (NO), tetrafluoroboran *N*-metoksycyanopirydiniowy (NO1), tetrafluoroboran *N*-metoksyzochinolinowy (NO2), tetrafluoroboran *N*-metoksychinolinowy (NO3), *bis*(tetrafluoroboran) *N,N'*-dimetoksy-4,4'-bipirydylowy (NO4) i heksafluorofosforan *N*-etoksy-2-metylopirydyniowy (NO5). Nowe układy zastosowano do inicjowania polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) w zakresie światła UV-Vis (natężenie promieniowania wynosiło 30 mW cm^{-2}).

Efektywność inicjowania polimeryzacji rodnikowej triakrylanu zależała od rodzaju i stężenia zastosowanego koinicjatora. W Tabeli 3 podsumowano parametry kinetyczne polimeryzacji TMPTA dla najefektywniejszych fotoinicjatorów (stężenie fotosensybilizatora: 5×10^{-3} M, stężenie koinicjatora: 1×10^{-2} M).

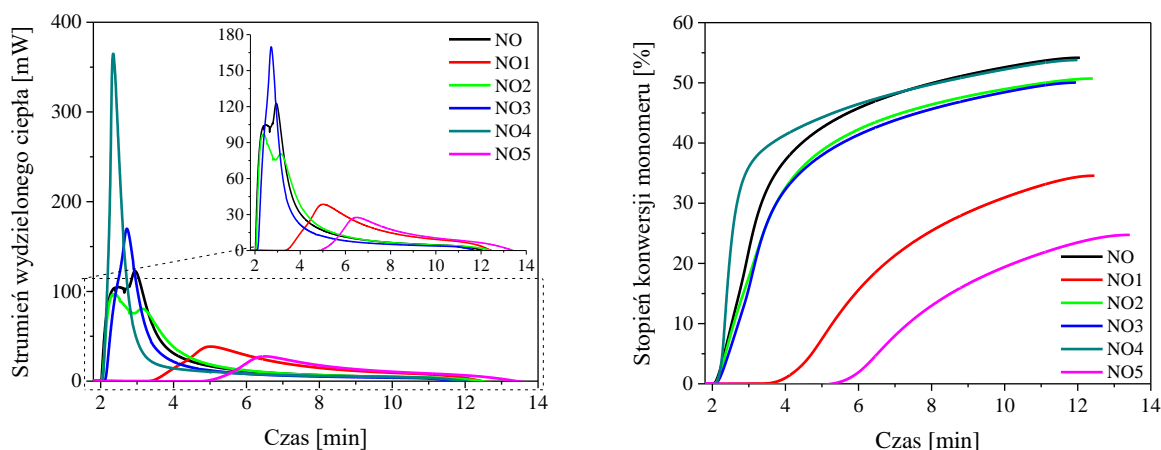
Tabela 3 Parametry kinetyczne procesu polimeryzacji rodnikowej TMPTA inicjowanej przez dwuskładnikowe układy SQ2/sól *N*-alkoksoniową (NO-NO5) [191].

Parametr		
Fotoinicjator	$R_p [\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	$C\% [\%]$
SQ2/NO	4,84	54
SQ2/NO1	1,52	35
SQ2/NO2	3,83	51
SQ2/NO3	4,23	50
SQ2/NO4	14,40	54
SQ2/NO5	1,09	25

Wraz ze wzrostem stężenia koinicjatora następował stopniowy wzrost szybkości polimeryzacji oraz stopnia konwersji monomeru. Po osiągnięciu maksimum obserwowano niewielki spadek tych wartości, co można przypisać takim czynnikom jak:

- zużycie fotoinicjatora w trakcie reakcji
- zwiększenie lepkości układu w wyniku stopniowego tworzenia się polimeru
- wygaszanie wolnych rodników [192].

Maksymalną szybkość polimeryzacji dla systemów SQ2/NO, SQ2/NO2, SQ2/NO3 osiągnięto dla stężenia koinicjatora 1×10^{-3} M. Dla pozostałych układów, tj. SQ2/NO1, SQ2/NO4 oraz SQ2/NO5 największą szybkość polimeryzacji można zaobserwować stosując wymienione koinicjatory w stężeniu 1×10^{-2} M. Na Rysunku 15 przedstawiono zmiany strumienia wydzielonego ciepła oraz stopnia konwersji monomeru w czasie polimeryzacji rodnikowej inicjowanej przez układy barwnik skwarynowy SQ2/sól *N*-alkoksoniowa.



Rysunek 15. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) inicjowanej przez dwuskładnikowe systemy zawierające 1,3-bis(4-bromofenyloamino)skwarynę (SQ2) w roli fotosensybilizatora oraz koinicjatory z grupy soli *N*-alkoksoniowych (NO-NO5). Stężenie fotosensybilizatora: 5×10^{-3} M, stężenie koinicjatora: 1×10^{-2} M, natężenie światła: 30 mW cm^{-2} (opracowano na podstawie [191]).

Spośród układów zawierających fotoinicjator o stężeniu 1×10^{-2} M, największą efektywność inicjowania polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) wykazywał system SQ2/NO4. Strumień wydzielonego ciepła w trakcie polimeryzacji wynosił około 400 mW, natomiast stopień konwersji monomeru przekroczył wartość 50%.

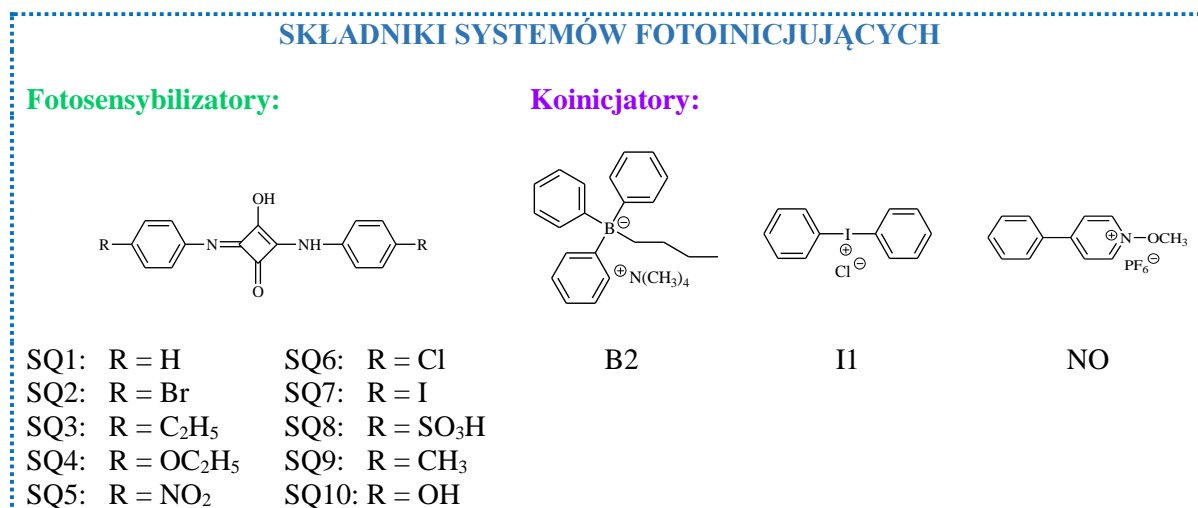
Zastosowanie układów zawierających skwarynę SQ2 o stężeniu 5×10^{-3} M w połączeniu z solą *N*-alkoksypirydyniową o stężeniu 1×10^{-2} M skutkowało największymi stopniami konwersji TMPTA, przekraczającymi 50%. Wyjątek stanowiły systemy zawierające skwarynę SQ2 w połączeniu z tetrafluoroboranem *N*-metoksy-4-cyjanopirydyniowym (NO1) lub heksafluorofosforanem *N*-etoksy-2-metylopirydyniowym (NO5). Dla tych fotoinicjatorów stopień przereagowania ugrupowań reaktywnych w monomerze wynosił około 30%.

Odnosząc się do wyników opublikowanych w pracy [A1] można stwierdzić, że procesem odpowiadającym za tworzenie indywiduów reaktywnych było przeniesienie elektronu. Na skutek przeniesienia elektronu od wzbudzonej cząsteczki fotosensybilizatora do koinicjatora powstaje rodnikokation barwnika oraz rodnik koinicjatora. Dekompozycja tego rodnika skutkuje utworzeniem rodników metoksylowych (gdy koinicjatorem jest sól *N*-alkoksoniowa NO1-NO4) lub etoksylowych (w przypadku zastosowania heksafluorofosforanu *N*-etoksy-2-metylopirydyniowego, (NO5)). Mechanizm inicjowania procesu polimeryzacji rodnikowej przez układy zawierające 1,3-bis(4-bromofenyloamino)skwarynę (SQ2) i koinicjator z grupy soli oniowych (NO-NO5) został udowodniony i opisany szczegółowo w innej pracy zespołu badawczego Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich [193].

Podsumowując, połączenie barwnika skwarynowego z koinicjatorem z grupy soli oniowych (NO-NO5) tworzy wydajny układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów w zakresie światła UV-Vis. Maksymalne stopnie konwersji TMPTA wynosiły około 50% [191].

10.1.3. Dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące zawierające różne 1,3-bis(aryloamino)-skwaryny w połączeniu z solą boranową lub oniową

[A3] Kabatc J., Kostrzevska K., Jurek K., Kozak M., **Balcerak A.**, Orzeł Ł., New squaraine-based two-component initiation systems for UV-blue light induced radical polymerization: Kinetic and time-resolved laser spectroscopy studies, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, 55, 471-484.

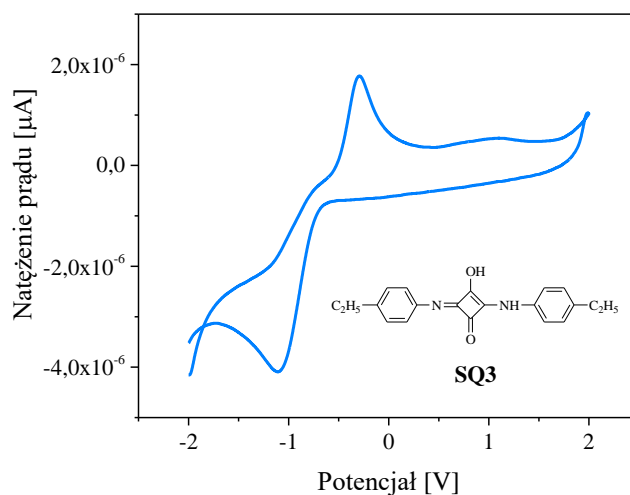


Rysunek 16. Wzory strukturalne i oznaczenia składników systemów fotoinicjujących.

Powszechnie wiadomo, iż rola każdego ze składników systemu fotoinicjującego jest niezwykle istotna. W przypadku fotoinicjatorów bimolekularnych zarówno rodzaj zastosowanego fotosensybilizatora, jak również koinicjatora ma wpływ na efektywność inicjowania procesu polimeryzacji. W celu dopasowania charakterystyki absorpcji fotoinicjatora do zakresu promieniowania emitowanego przez wybrane źródło światła, należy odpowiednio zaprojektować strukturę barwnika, który pełni rolę absorbera energii świetlnej. W poprzednich pracach [A1] oraz [A2] zwrócono uwagę na wpływ rodzaju zastosowanego koinicjatora na zdolności fotoinicjujące układu. W artykule [A3] podjęto tematykę opracowania nowych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej akrylanów, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu struktury fotosensybilizatora na wydajność procesu inicjacji. Zbadano kinetykę fotopolimeryzacji akrylanów z zastosowaniem nowych fotosensybilizatorów w połączeniu z koinicjatorem z grupy soli boranowych (B2) i oniowych (sól jodoniowa - II, sól *N*-alkoksyperydyniowa - NO) [194].

Zaproponowanymi fotosensybilizatorami były 1,3-dipodstawione symetryczne skwaryny, różniące się rodzajem podstawnika w pozycji *para* pierścieni fenyłowych dołączonych do centralnie usytuowanego, czteroczłonowego pierścienia cyklobutenu. Barwniki skwarynowe SQ2-SQ5 posiadały grupy elektronoakceptorowe, odpowiednio -Br, -NO₂, -Cl, -I lub -SO₃H. Pozostałe związki zawierały podstawniki elektronodonorowe, takie jak -C₂H₅, -OC₂H₅, -CH₃ oraz -OH, odpowiednio dla SQ3, SQ4, SQ9, SQ10. Zsyntezowane barwniki SQ2-SQ10 posiadały intensywne pasmo absorpcji w obszarze widzialnym widma elektromagnetycznego. Związki SQ2-SQ4 oraz SQ6-SQ10 absorbowały promieniowanie z zakresu od około 350 nm do 450 nm, natomiast widmo 1,3-bis(4-nitrofenyloamino)skwaryny (SQ5) w acetonitrylu rozciągało się od około 350 nm do 600 nm. Maksimum absorpcji barwników skwarynowych znajdowało się przy długości fali około 400 nm (487 nm dla barwnika SQ5). Zasadniczo, różnice położenia maksimum absorpcji dla barwników SQ2-SQ4 i SQ6-SQ10 były niewielkie.

Pomiary elektrochemiczne pokazują, iż barwniki te ulegały nieodwracalnym procesom utleniania i redukcji. Potencjały utleniania barwników skwarynowych mieściły się w zakresie od 0,89 eV do 1,24 eV. Najmniejszą wartość potencjału utleniania (E_{ox}) zaobserwowano dla 1,3-bis(4-jodofenyloamino)skwaryny (SQ7), natomiast największą dla 1,3-bis(4-bromofenyloamino)skwaryny (SQ2). Potencjały redukcji wynosiły około -0,25 eV. Przykładowy woltamperogram cykliczny dla 1,3-bis(4-etylofenyloamino)skwaryny (SQ3) pokazano na Rysunku 17.



Rysunek 17. Woltamperogram cykliczny dla 1,3-bis(4-etylofenyloamino)skwaryny (SQ3) w 0,1 M roztworze nadchloranu tetrabutylamoniowego w acetonitrylu (opracowano na podstawie [194]).

Dla wszystkich kombinacji barwnik skwarynowy/koinicjator obserwowano ujemne wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu pomiędzy barwnikiem w stanie wzbudzonym a koinicjatorem. Wartość ΔG_{el} dla układów SQ/B2 zmieniała się od $-147,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ do $-88,83 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dla pozostałych fotoinicjatorów wartość siły napędowej dla procesu przeniesienia elektronu mieściła się w zakresie od $-146,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ do $-77,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ (SQ/I1) oraz od $-137,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ do $-67,69 \text{ kJ mol}^{-1}$. Najmniejsze wartości energii swobodnej Gibbsa dla procesu przeniesienia elektronu zaobserwowano dla układów złożonych z barwnika skwarynowego i *n*-butylotrifenylboranu tetrametyloamoniowego (B2). Z kolei układy zawierające tetrafluoroboran *N*-metoksy-4-fenylopirydyniowy (NO) charakteryzowały się największymi wartościami tego parametru.

Zarówno sól boranowa (B2), sól jodoniowa (I1) oraz *N*-alkoksypirydiniowa (NO) silnie oddziaływały z cząsteczką barwnika skwarynowego w stanie wzbudzonym. Jak opisano w pracy [A1], szybkość wygaszania wzbudzonego stanu singletowego fotosensybilizatora zależy od stężenia i rodzaju zastosowanego koinicjatora, który pełni rolę wygaszacza. Zaobserwowano liniową zależność między zmianą czasu życia fluorescencji barwnika a stężeniem wygaszacza. Stałe szybkości wygaszania fluorescencji dla barwnika SQ3 zawierającego podstawnik elektronodonorowy (grupa etylowa) były wyższe niż dla barwnika SQ2 z grupą elektroakceptorową, taką jak -Br. Wartości k_q wynosiły $11,32 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $10,02 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $7,49 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ odpowiednio dla układów SQ3/B2, SQ3/I1, SQ3/NO oraz $8,19 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (SQ2/B2), $6,89 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (SQ2/I1), $5,96 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (SQ2/NO).

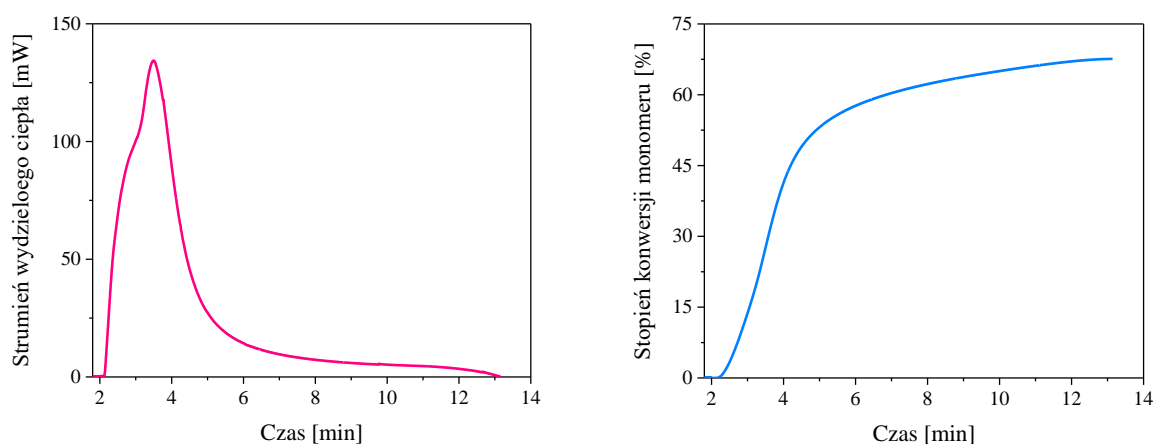
Zarówno struktura chemiczna fotosensybilizatora i koinicjatora wpływają na kinetykę procesu polimeryzacji. Wszystkie zaprojektowane układy (z wyjątkiem SQ10/B2) inicjowały polimeryzację rodnikową TMPTA w zakresie światła o długości fali 300-500 nm i natężeniu

30 mW cm⁻². Parametry kinetyczne fotopolimeryzacji z zastosowaniem nowych systemów fotoinicjujących (stężenie fotoinicjatora skwaryna/B2 i skwaryna/I1: 5×10⁻³ M, stężenie fotoinicjatora skwaryna/NO: 2×10⁻³ M) przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4 Parametry kinetyczne procesu polimeryzacji rodnikowej TMPTA inicjowanej przez dwuskładnikowe układy barwnik skwarynowy (SQ2-SQ10)/koinicjator (B2, I1, NO) [194].

Fotosensybilizator	Koinicjator					
	B2		I1		NO	
	R _p [×10 ⁻³ s ⁻¹]	C% [%]	R _p [×10 ⁻³ s ⁻¹]	C% [%]	R _p [×10 ⁻³ s ⁻¹]	C% [%]
SQ2	1,04	8,45	2,84	36,66	7,46	46,58
SQ3	0,44	20,78	1,95	36,12	5,25	47,85
SQ4	0,81	15,04	2,66	33,97	5,30	67,60
SQ5	1,38	9,07	2,21	14,42	5,60	35,19
SQ6	0,90	19,07	2,20	32,64	7,05	45,69
SQ7	1,05	17,71	2,70	27,05	8,47	46,61
SQ8	2,19	27,41	5,97	40,79	10,87	46,52
SQ9	0,58	7,78	2,82	30,04	8,17	50,08
SQ10	0	0	0,15	12,27	0,53	19,96

Wartości szybkości polimeryzacji akrylanu z zastosowaniem nowych barwnikowych układów fotoinicjujących mieściły się w zakresie od 0,15×10⁻³ s⁻¹ do 10,87×10⁻³ s⁻¹, natomiast stopień konwersji wiązania podwójnego osiągnął wartości pomiędzy 7,78% a 67,60%. Zależność zmiany strumienia wydzielonego ciepła oraz stopnia konwersji monomeru w czasie fotopolimeryzacji triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) z zastosowaniem układu SQ4/NO przedstawiono na Rysunku 18.



Rysunek 18. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) inicjowanej przez dwuskładnikowy system inicjujący zawierający 1,3-bis(4-etoksyfenyloamino)skwarynę (SQ4) w roli fotosensybilizatora oraz tetrafluoroboran *N*-metoksy-4-fenylopirydyniowy (NO) jako koinicjator. Stężenie fotoinicjatora: 2×10⁻³ M, natężenie światła: 30 mW cm⁻² (opracowano na podstawie [194]).

Spośród wszystkich zaproponowanych fotoinicjatorów, największe wartości szybkości polimeryzacji uzyskano dla układów zawierających 1,3-bis(4-aminobenzosulfo)skwarynę

(SQ8) jako absorber promieniowania. W tym przypadku parametr R_p wynosił $2,19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $5,97 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $10,87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, kolejno dla połączenia tego barwnika z koinicjatorami B2, I1 oraz NO. Stopień konwersji monomeru dla par SQ8/B2, SQ8/I1, SQ8/NO wynosił odpowiednio 27,41%, 40,79% i 46,52%. Efektywność inicjowania fotopolimeryzacji triakrylanu (TMPTA) z zastosowaniem fotosensybilizatorów zawierających atom halogenu (-Cl, -Br lub -I) w pozycji *para* pierścieni fenyłowych (skwaryny SQ2, SQ6, SQ7) była podobna.

Należy zaznaczyć, że naświetlanie mieszaniny polimeryzującej zawierającej jeden z barwników skwarynowych SQ2-SQ10 w połączeniu z tetrafluoroboranem *N*-metoksy-4-fenylopirydyniowym (NO) powodowało natychmiastową reakcję. W przypadku układów SQ/B2 oraz SQ/I1 można było zaobserwować stosunkowo długi czas indukcji, wynoszący około 4-8 min. Wyjątek stanowiły fotoinicjatory SQ5/B2, SQ5/I1, a także SQ8/B2, SQ8/I1, które inicjują polimeryzację rodnikową triakrylanu trimetylopropanu od razu po napromieniowaniu.

Zatem, można stwierdzić, że rodniki metoksyłowe inicjują szybciej polimeryzację niż rodniki *n*-butylowe, których źródłem jest *n*-butylotrifenyloboran tetrabutylamoniumowy (B2) oraz rodniki fenyłowe powstające w wyniku dekompozycji rodnika difenylojodoniowego (I1).

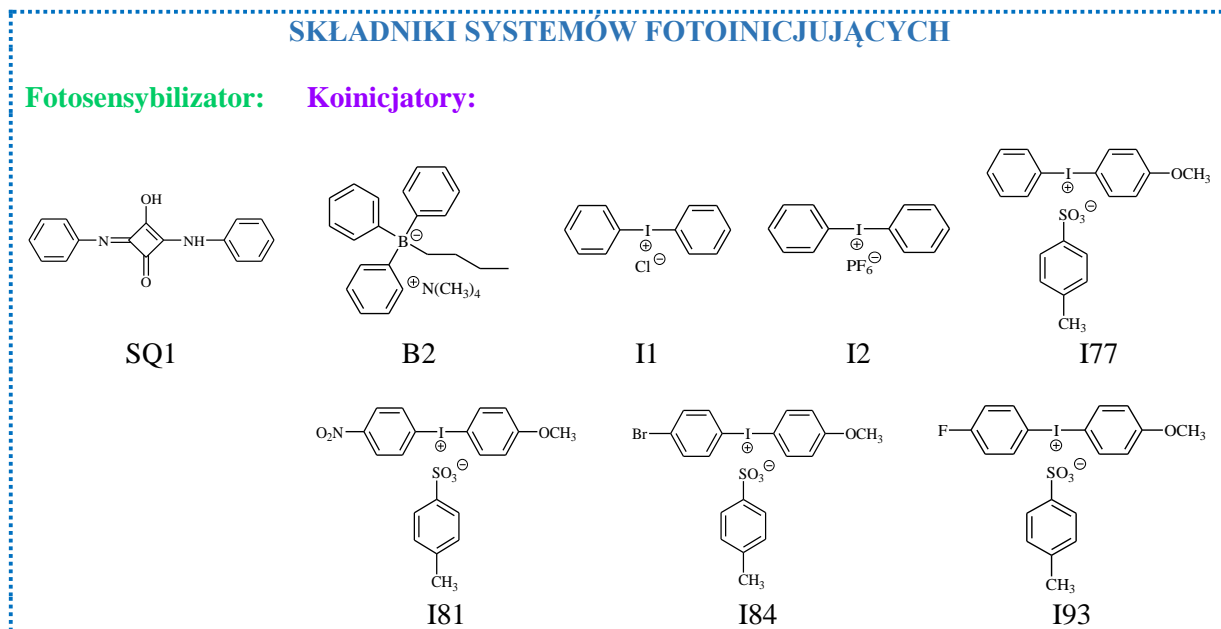
Analiza parametrów termodynamicznych wskazała, że najlepszymi fotoinicjatorami powinny być układy zawierające skwarynę i sól boranową (B2). Jednakże wyniki kinetyczne pokazały zupełnie inną zależność. Systemy fotoinicjujące, dla których wartości ΔG_{el} były największe (SQ/NO) wykazywały największą szybkość inicjowania polimeryzacji triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA). Z kolei, porównując zdolności fotoinicjujące bimolekularnych inicjatorów z wartościami zmian energii swobodnej Gibbsa dla procesu przeniesienia elektronu w obrębie układów zawierających różne fotosensybilizatory w połączeniu z tym samym koinicjatorem, zauważono, że systemy charakteryzujące się najbardziej ujemnymi wartościami ΔG_{el} były najbardziej efektywne. Biorąc pod uwagę te zależności można stwierdzić, że zarówno reaktywność rodników inicjujących, jak również szybkość przeniesienia elektronu pomiędzy wzbudzoną cząsteczką barwnika a koinicjatorem wpływają na zdolności fotoinicjujące opisywanych układów. Tak więc, różnice szybkości polimeryzacji dla badanych układów związane były z występowaniem procesów następczych zachodzących po przeniesieniu elektronu. Należy również zaznaczyć, że jeśli reakcja zachodzi w klatce rozpuszczalnika, utworzone produkty mogą ulegać reakcji odwrotnej bądź opuścić klatkę rozpuszczalnika. Na efektywność inicjowania polimeryzacji negatywny wpływ ma rekombinacja rodników terminujących polimeryzację, która współzawodniczy z procesem inicjowania.

Mechanizm inicjowania polimeryzacji rodnikowej akrylanów został przedstawiony w pracy [A1]. Procesem odpowiadającym za generowanie rodników inicjujących jest fotoindukowane przeniesienie elektronu. Podsumowując, dla układów SQ/B2 przeniesienie elektronu od koinicjatora do wzbudzonej cząsteczki fotosensybilizatora prowadzi do utworzenia rodników *n*-butylowych. Z kolei przeniesienie elektronu od barwnika w stanie wzbudzonym do cząsteczki koinicjatora, takiej jak sól jodoniowa (I1) lub *N*-alkoksypirydiniowa (NO) prowadzi do utworzenia odpowiednio rodników fenyłowych i metoksyłowych, które inicjują polimeryzację [190, 194].

Zaproponowane nowe bimolekularne fotoinicjatory mogą być stosowane do inicjowania polimeryzacji rodnikowej akrylanów i stanowić alternatywę dla komercyjnych fotoinicjatorów, takich jak tlenki acylofosfiny, np.: difenylo(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfina (TPO) lub tlenek *bis*(2,4,6-trimetylobenzoilo)fenylofosfiny (BAPO) [194].

10.1.4. Trójskładnikowe systemy fotoinicjujące 1,3-bis(fenylamino)skwaryna/sól jodoniowa/boran

[A4] Kabatc J., Iwińska K., **Balcerak A.**, Kwiatkowska D., Skotnicka A., Czech Z., Bartkowiak M., Onium salts improve the kinetics of photopolymerization of acrylate activated with visible light, RSC Adv., 2020, 10, 24817-24829.



Rysunek 19. Wzory strukturalne i oznaczenia składników systemów fotoinicjujących.

W kolejnej pracy kontynuowano koncepcję projektowania barwnikowych systemów fotoinicjujących zawierających pochodne kwasu kwadratowego w roli fotosensybilizatorów. Poprzednie artykuły potwierdziły fakt, iż zarówno stężenie jak i struktura chemiczna fotoinicjatora wpływają na wydajność inicjowania procesu fotopolimeryzacji. W publikacji [A4] opisano wpływ liczby składników wchodzących w skład układu fotoinicjującego na kinetykę polimeryzacji rodnikowej akrylanów [195].

W literaturze można znaleźć informacje na temat sposobów poprawy efektywności działania fotoinicjatorów polimeryzacji. Jedną z możliwości poprawy sprawności układów fotoinicjujących jest zwiększenie liczby składników tego systemu. W oparciu o tę zależność, w ramach pracy zaproponowano trójskładnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację rodnikową triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA).

Do badań kinetyki polimeryzacji zastosowano 1,3-bis(fenylamino)skwarynę (SQ1) absorbującą promieniowanie z zakresu światła UV-Vis (natężenie światła wynosiło 30 mW cm^{-2}). Rolę koinicjatora z grupy soli boranowych pełnił *n*-butylotryfenylboran tetrametyloamoniowy (B2), natomiast spośród szerokiej grupy soli jodoniowych wybrano następujące związki: chlorek difenylojodoniowy (I1), heksafluorofosforan difenylojodoniowy (I2), 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenyl)-(fenyl)jodoniowy (I77), 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenyl)-(4-nitrofenyl)jodoniowy (I81), 4-toluenosulfonian (4-bromofenyl)-(4-metoksyfenyl)jodoniowy (I84) oraz 4-toluenosulfonian (4-fluorofenyl)-(4-metoksyfenyl)jodoniowy (I93).

Barwnik skwarynowy SQ1 absorbował promieniowanie z zakresu 320-450 nm. Potencjał utleniania tego związku wynosił 1,13 eV, zaś potencjał redukcji -0,128 eV. Potencjały redukcji soli jodoniowych mieściły się w przedziale od -1,00 eV (dla heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (I2)) do -0,175 eV (dla 4-toluenosulfonianu (4-bromofenyl)-(4-

metoksyfenylo)jodoniowego (I84)). Wartość potencjału utleniania (E_{ox}) dla *n*-butylotrifenyloboranu tetrametyloamoniowego (B2) wynosiła 1,153 eV. Wartości zmiany energii swobodnej Gibbsa dla procesu przeniesienia elektronu dla każdej z par: barwnik skwarynowy SQ1/koinicjator były ujemne i mieściły się w przedziale od $-157,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (SQ1/I84) do $-72,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ (SQ1/I2). Dane termodynamiczne potwierdziły, że proces przeniesienia elektronu pomiędzy składnikami systemu fotoinicjującego jest dozwolony.

Wyniki fotolizy w stanie stacjonarnym pokazały, że barwnik skwarynowy (SQ1) w obecności soli boranowej (B2) lub jodoniowej (I1, I2, I77, I81, I84 lub I93) ulega procesowi fotowybielania, co wskazuje na interakcję fotosensybilizatora z koinicjatorem. Zaobserwowano liniową zależność pomiędzy zmianami absorbancji barwnika (SQ1) a czasem naświetlania dla wszystkich układów z wyjątkiem SQ1/I81. Stałe szybkości wybielania mieściły się w zakresie od $0,159 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ do $5,64 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Proces fotowybielania barwnika SQ1 zachodził najszybciej w obecności soli jodoniowej (I1) i soli boranowej (B2). Zatem w tym przypadku proces fotowybielania konkurował z fotoinicjacją, co miało bezpośrednie przełożenie na kinetykę fotopolimeryzacji. Analiza kinetyki procesu fotowybielania barwnika SQ1 wskazała, że badany fotosensybilizator w obecności soli jodoniowej (I81) ulegał powolnemu wybielaniu. W obecności koinicjatora następowało również wygaszanie fluorescencji 1,3-bis(fenyloamino)skwaryny (SQ1), co wskazywało na silną interakcję barwnika z koinicjatorem. Stałe szybkości wygaszania stanu wzbudzonego barwnika zależały od rodzaju zastosowanego wygaszacza. Najmniejszą wartość stałej szybkości wygaszania (k_q) zaobserwowano dla koinicjatora B2 (wartość k_q wynosiła $2,69 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), zaś największą dla koinicjatora I93 ($k_q = 53,1 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Nie zaobserwowano żadnej korelacji między stałą szybkości wybielania i stałą szybkości wygaszania SQ1 oraz szybkością polimeryzacji.

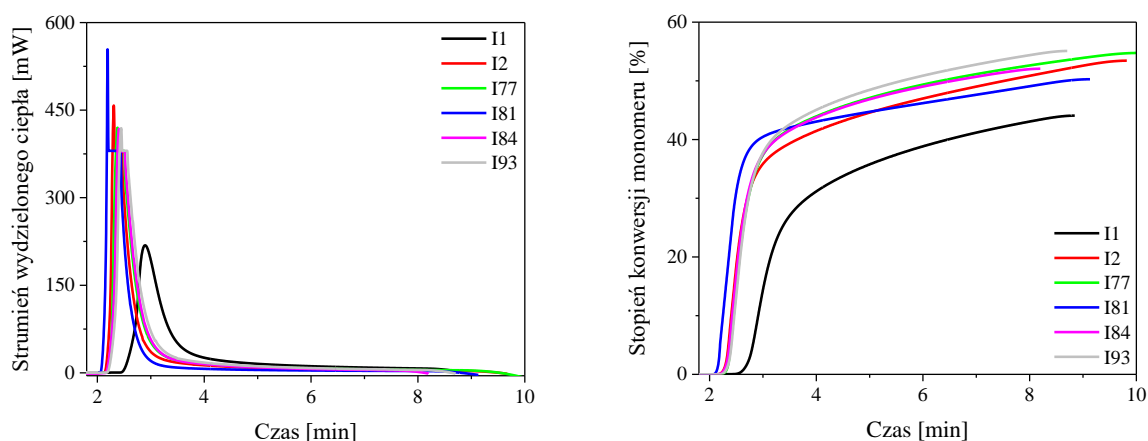
Nowe systemy stanowiły kombinację trzech składników, tj.: skwaryny (1,3-bis(fenyloamino)skwaryna) jako fotosensybilizatora oraz dwóch koinicjatorów: soli boranowej (B2) i jodoniowej zawierającej różne podstawniki w pozycjach 4-, 4'- pierścieni fenylowych (I1, I2, I77, I81, I84, I93). Dodanie trzeciego składnika w postaci soli jodoniowej miało na celu zwiększenie stężenia rodników inicjujących polimeryzację. W celu oceny wpływu obecności dwóch źródeł rodników inicjujących porównano zdolności fotoinicjujące dwu- i trójskładnikowych układów. Parametry kinetyczne procesu polimeryzacji rodnikowej TMPTA inicjowanej przez nowe systemy (stężenie fotoinicjatora w układach bimolekularnych: $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, stężenia składników w systemach trójskładnikowych: fotosensybilizator - $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, koinicjatory: $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ (B2), $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ (sól jodoniowa)) zestawiono w Tabeli 5.

Tabela 5 Parametry kinetyczne procesu polimeryzacji rodnikowej TMPTA inicjowanej przez dwuskładnikowe układy skwaryna SQ1/koinicjator (B2, I1, I2, I77, I81, I84, I93) oraz trójskładnikowe systemy skwaryna SQ1/sól jodoniowa (I1, I2, I77, I81, I84, I93)/sól boranowa (B2) [195].

Układy dwuskładnikowe			Układy trójskładnikowe		
Fotoinicjator	$R_p [\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	$C\% [\%]$	Fotoinicjator	$R_p [\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	$C\% [\%]$
SQ1/B2	0,66	10,5	SQ1/I1/B2	8,62	44,1
SQ1/I1	1,12	16,9	SQ1/I2/B2	18,07	54,0
SQ1/I2	0,53	6,0	SQ1/I77/B2	16,57	54,7
SQ1/I77	1,23		SQ1/I81/B2	21,87	50,3
SQ1/I81	15,15	48,0	SQ1/I84/B2	16,50	52,0
SQ1/I84	1,28		SQ1/I93/B2	16,54	55,1
SQ1/I93	1,21				

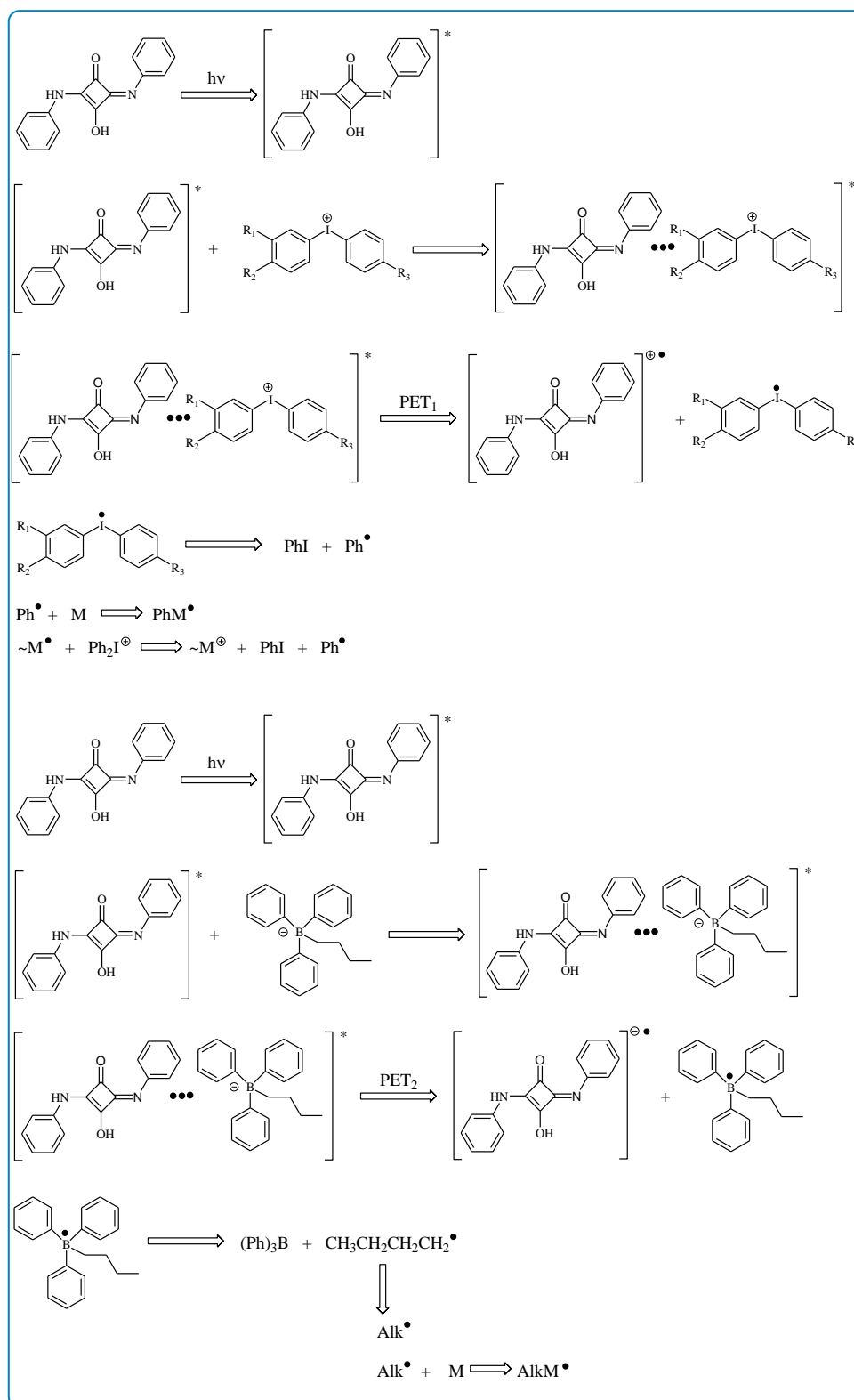
Przedstawione w Tabeli 5 dane pokazują, że systemy zawierające barwnik skwarynowy SQ1 w połączeniu z koinicjatorem, takim jak *n*-butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy (B2), chlorek difenylojodoniowy (I1) lub heksafluorofosforan difenylojodoniowy (I2) wykazywały najsłabsze zdolności fotoinicjujące. Stopień konwersji monomeru z zastosowaniem tych kombinacji był niewielki i wynosił odpowiednio 10,5%, 16,9%, 6,0%. Wymienione bimolekularne fotoinicjatory charakteryzowały się najmniejszą wartością szybkości inicjowania polimeryzacji (wartość R_p około $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Wśród zaproponowanych układów dwuskładnikowych, połączenie 1,3-*bis*(fenyloamino)skwaryny (SQ1) z 4-toluenosulfonianem (4-metoksyfenylo)-(4-nitrofenylo)jodoniowym (I81) było najbardziej efektywnym inicjatorem fotopolimeryzacji ($R_p = 15,15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $C\% = 48,0\%$). Parametry kinetyczne fotopolimeryzacji dla tego układu były nieco niższe niż wyznaczone dla trójskładnikowych systemów.

Trójskładnikowe układy fotoinicjujące wykazywały większą efektywność inicjowania polimeryzacji rodnikowej triakrylanu. Dodatek trzeciego składnika w postaci soli jodoniowej do systemu SQ1/B2 skutkowało skróceniem czasu fotoaktywacji, co miało wpływ na zwiększenie szybkości polimeryzacji oraz stopnia konwersji monomeru. Wartości szybkości polimeryzacji dla układów trójskładnikowych (stężenia składników wynosiły $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ oraz $3 \times 10^{-3} \text{ M}$, odpowiednio dla fotosensybilizatora, soli boranowej i soli jodoniowej) były około 20-30 razy większe i zawierały się w przedziale od $8,62 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ do $21,87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Z kolei stopnie przereagowania ugrupowań reaktywnych monomeru mieściły się w zakresie od 44,1% do 55,1%. Należy podkreślić, że pomimo zastosowania 2-2,5 razy niższego stężenia koinicjatorów, trójskładnikowe układy fotoinicjujące wykazywały większą efektywność inicjowania polimeryzacji akrylanu w porównaniu z fotoinicjatorami bimolekularnymi. Przykładowe krzywe kinetyczne zarejestrowane w trakcie polimeryzacji rodnikowej inicjowanej przez układy SQ1/boran/sól jodoniowa obrazuje Rysunek 20.



Rysunek 20. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) inicjowanej przez trójskładnikowe systemy zawierające 1,3-*bis*(fenyloamino)skwarynę (SQ1) w roli fotosensybilizatora, *n*-butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy (B2) oraz drugi koinicjator w postaci soli jodoniowej (I1, I2, I77, I81, I84 lub I93). Stężenie fotosensybilizatora: $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, stężenie koinicjatora B2: $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, stężenie soli jodoniowej: $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ natężenie światła: 30 mW cm^{-2} (opracowano na podstawie [195]).

Mechanizm inicjowania polimeryzacji rodnikowej akrylanów z zastosowaniem układów trójskładnikowych jest bardziej złożony w porównaniu do reakcji zachodzących w systemach bimolekularnych. Schemat 8 przedstawia procesy zachodzące w układach zawierających fotosensybilizator oraz dwa różne koinicjatory, takie jak sól boranowa i sól jodoniowa.



Schemat 8. Mechanizm inicjacji polimeryzacji rodnicowej przez układy zawierające sól boranową i jodoniową jako koinicjatory (opracowano na podstawie [195]).

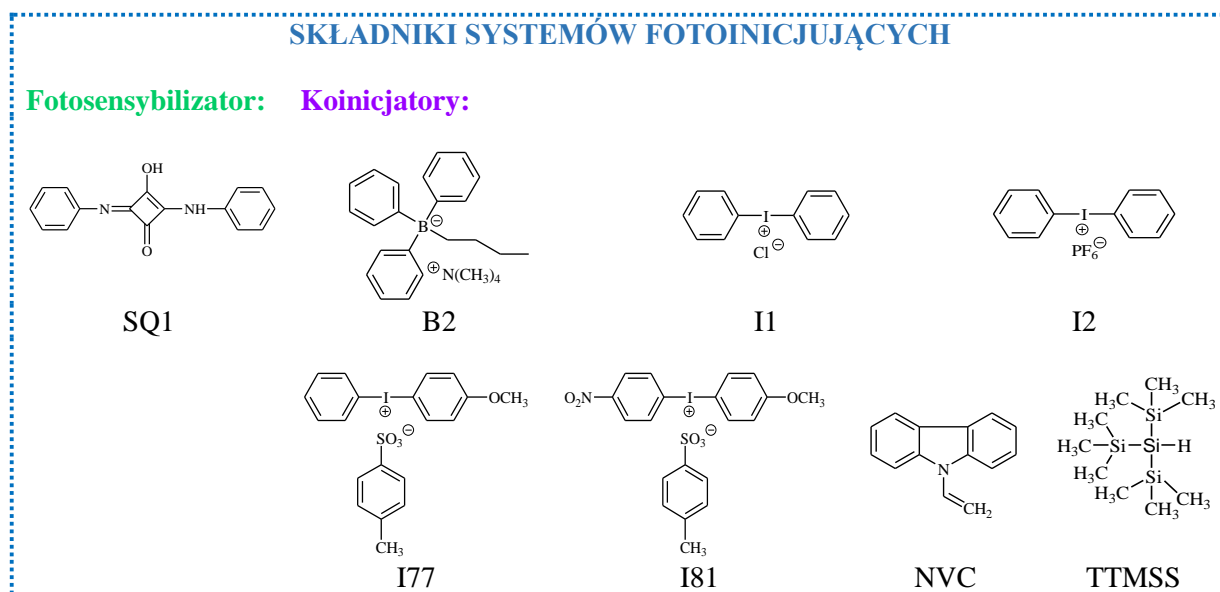
Z powyższego schematu wynika, że procesem odpowiadającym za tworzenie rodników inicjujących jest przeniesienie elektronu pomiędzy wzbudzoną cząsteczką barwnika a koinicjatorem. Absorpcja światła przez fotosensybilizator powoduje jego przejście ze stanu

podstawowego do stanu wzbudzonego. W obecności koinicjatora następuje tworzenie wzbudzonego kompleksu barwnik/koinicjator, w którym zachodzą dwa równoległe procesy redoks. Następuje przeniesienie elektronu od wzbudzonej cząsteczki barwnika do soli jodoniowej (ET₁). Utworzony rodnik difenylojodoniowy ulega dekompozycji, w wyniku czego powstaje rodnik jodofenyloy i fenylowy. Z kolei przeniesienie elektronu od soli boranowej do fotosensybilizatora w stanie wzbudzonym (ET₂) prowadzi do utworzenia rodnika *n*-butylotrifenylboranylowego. W wyniku rozszczepienia wiązania węgiel-bor powstaje rodnik *n*-butylowy, który inicjuje polimeryzację. Szybkość przeniesienia elektronu ET₁ zależy od budowy akceptora elektronów.

Opracowane nowe układy trójskładnikowe złożone z fotosensybilizatora (SQ1), donora elektronu (B2) oraz akceptora elektronu (I1, I2, I77, I81, I84 lub I93) stanowiły wydajne fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej. Zwiększenie stężenia rodników inicjujących skutkowało wzrostem szybkości inicjowania polimeryzacji [195].

10.1.5. Trójskładnikowe systemy fotoinicjujące zawierające 1,3-bis(fenylamino)skwarynę i tris(trimetylokrzem)krzem jako jeden z koinicjatorów

[A5] Balcerak A., Kwiatkowska D., Iwińska K., Kabatc J., Highly efficient UV-Vis light activated three-component photoinitiators composed of tris(trimethylsilyl)silane for polymerization of acrylates, Polym. Chem., 2020, 11, 5500-5511.



Rysunek 21. Wzory strukturalne i oznaczenia składników systemów fotoinicjujących.

Wyniki badań kinetycznych procesu fotopolimeryzacji przedstawione w pracy [A4] wskazywały, że trójskładnikowe układy barwnik skwarynowy/sól boranowa/sól jodoniowa wykazują znaczącą efektywność fotoinicjacji. Z tego powodu kolejne prace badawcze polegały na opracowaniu bardziej wydajnych systemów fotoinicjujących złożonych z trzech komponentów [196]. Podczas projektowania nowych, trójskładnikowych fotoinicjatorów, szczególną uwagę zwrócono na zwiększenie efektywności działania fotoinicjatora z jednoczesnym ograniczeniem niekorzystnego zjawiska, tzw. inhibicji tlenowej, która jest jedną z podstawowych wad procesów polimeryzacji przebiegających według mechanizmu rodnikowego. Obecność tlenu prowadzi do zmniejszenia efektywności inicjowania polimeryzacji, ponieważ powoduje wygaszanie stanów wzbudzonych inicjatorów (szczególnie inicjatorów rodnikowych drugiego rodzaju). Ponadto, tlen reaguje gwałtownie z rodnikami inicjatora (rodniki pierwotne) oraz rodnikami propagującymi, co prowadzi do

utworzenia rodników nadtlennokowych, które wykazują niewielką reaktywność względem wiązania podwójnego [62].

Jednym ze sposobów ograniczenia negatywnego wpływu tlenu na przebieg procesu polimeryzacji rodnikowej inicjowanej fotochemicznie jest wprowadzenie do układu fotoinicjującego składników, które umożliwiają usuwanie tlenu. Przykładem tego typu związków są organiczne pochodne krzemu, które mogą pełnić podwójną rolę w systemach fotoinicjujących. Po pierwsze, pochodne krzemu mogą być stosowane jako koinicjatory, a także działają jak tzw. „zmiatacze tlenu” (ang. oxygen scavengers), ograniczając tym samym inhibicję tlenową [126]. Tego typu podejście omówiono w pracy [A5]. Zaprojektowano nowe, trójskładnikowe układy zawierające barwnik skwarynowy w połączeniu z dwoma koinicjatorami, z których jednym była pochodna krzemu, tj. *tris*(trimetylokrzem)krzem (TTMSS) [196].

Podobnie jak w pracy [A4] w badanych trójskładnikowych układach fotoinicjujących zastosowano 1,3-*bis*(fenyloamino)skwarynę (SQ1) jako fotosensybilizator. Zaproponowano kilka kombinacji zawierających barwnik skwarynowy w połączeniu z dwoma koinicjatorami. *Tris*(trimetylokrzem)krzem (TTMSS) pełnił rolę pierwszego koinicjatora. Jako drugi koinicjator zastosowano jeden z następujących związków: *n*-butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy (B2), *N*-winylokarbazol (NVC), chlorek difenylojodoniowy (I1), heksafluorofosforan difenylojodoniowy (I2), 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(fenylo)jodoniowy (I77), a także 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(4-nitrofenylo)jodoniowy (I81). Stężenie TTMSS wynosiło 1×10^{-3} M, 2×10^{-3} M lub 5×10^{-3} M, natomiast dla pozostałych koinicjatorów stężenie wynosiło od 2×10^{-3} M do 5×10^{-3} M. Zbadano kinetykę polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) inicjowanej światłem z zakresu 300-500 nm o natężeniu 30 mW cm^{-2} . W Tabeli 6 zestawiono wyniki kinetyczne polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) dla trójskładnikowych układów fotoinicjujących zawierających barwnik skwarynowy SQ1 (1×10^{-3} M) w połączeniu z *tris*(trimetylokrzem)krzemem (2×10^{-3} M) oraz drugim koinicjatozem z grupy soli boranowych, jodoniowych lub *N*-winylokarbazolem (5×10^{-3} M), a także dla układów dwuskładnikowych SQ1/B2, SQ1/TTMSS (stężenie fotosensybilizatora: 1×10^{-3} M, stężenie koinicjatora wynosiło 2×10^{-3} M lub 5×10^{-3} M).

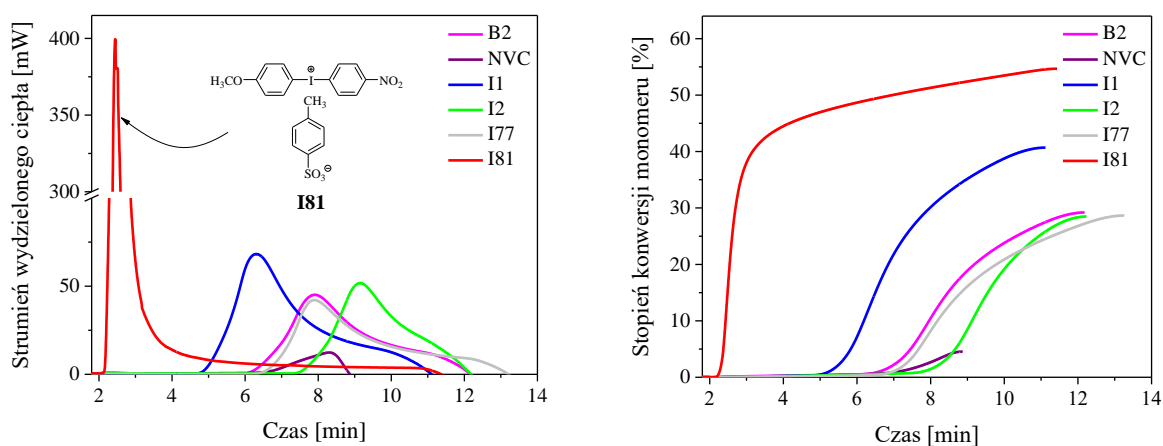
Tabela 6 Parametry kinetyczne procesu polimeryzacji rodnikowej TMPTA inicjowanej przez dwuskładnikowe układy barwnik skwarynowy SQ1/koinicjator (B2, TTMSS) oraz trójskładnikowe systemy barwnik skwarynowy SQ1/*tris*(trimetylokrzem)krzem (TTMSS)/drugi koinicjator (B2, NVC, I1, I2, I77, I81) [196].

Układy trójskładnikowe			Układy dwuskładnikowe			
Fotoinicjator	$R_p [\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	$C\% [\%]$	Fotoinicjator	Stęż. koinicjatora [M]	$R_p [\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	$C\% [\%]$
SQ1/TTMSS/B2	1,90	29,20	SQ1/B2	2×10^{-3}	0,18	5,97
SQ1/TTMSS/NVC	0,52	4,54	SQ1/B2	5×10^{-3}	0,66	9,98
SQ1/TTMSS/I1	2,88	40,70	SQ1/TTMSS	2×10^{-3}	0,61	3,26
SQ1/TTMSS/I2	2,19	28,49	SQ1/TTMSS	5×10^{-3}	0,28	11,67
SQ1/TTMSS/I77	1,78	28,66				
SQ1/TTMSS/I81	16,87	54,67				

Największą skuteczność inicjowania polimeryzacji TMPTA wykazywały fotoinicjatory składające się z barwnika skwarynowego SQ1, *tris*(trimetylokrzem)krzemu (TTMSS) oraz

soli jodoniowej (I1, I2, I77 lub I81). Szybkość polimeryzacji dla wymienionych układów mieściła się w zakresie od $1,78 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ do $16,87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, natomiast stopień konwersji monomeru zawierał się w przedziale około 30-55%. Największe wartości R_p oraz $C\%$ wykazywały systemy zawierające 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(4-nitrofenylo)-jodoniowy (I81) jako drugi koinicjator. Różnice w wartościach parametrów kinetycznych były związane ze strukturą drugiego koinicjatora (sól jodoniowa). W przypadku soli jodoniowych I1 oraz I2 zawierających ten sam kation (Ph_2I^+), lepszą skuteczność inicjowania polimeryzacji radikalowej wykazywały układy SQ1/TTMSS/I1, co może wynikać z wyższej wydajności kwantowej tworzenia radikalów inicjujących pochodzących z chlorku difenylojodoniowego. Z kolei, wśród soli jodoniowych zawierających ten sam przeciwjon (anion 4-tolueno- sulfonowy), największą efektywność inicjowania polimeryzacji akrylanu obserwowano dla układów zawierających 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(4-nitrofenylo)jodoniowy (I81). Obecność podstawników elektronodonorowego (grupa metoksylova) i elektronoakceptorowego (grupa nitrova) powodowało większą stabilizację powstającego radikalika. Energia stabilizacji radikalików zależała od trzech różnych oddziaływań orbitali molekularnych, takich jak interakcja centrum radikalowego z podstawnikiem w pozycji *para*, stabilizacja wynikająca z hiperkoniugacji centrum radikalowego z sąsiednimi wiązaniami węgiel-wodór bądź oddziaływanie centrum radikalika z orbitalami zawierającymi wolne pary elektronowe. Zatem, największą stabilizację wykazywały radikaliki 4-nitrofenylowe (energia stabilizacji tego radikalika wynosiła $-40,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ i była większa niż energia stabilizacji radikalika fenylowego, która wynosiła -37 kJ mol^{-1}).

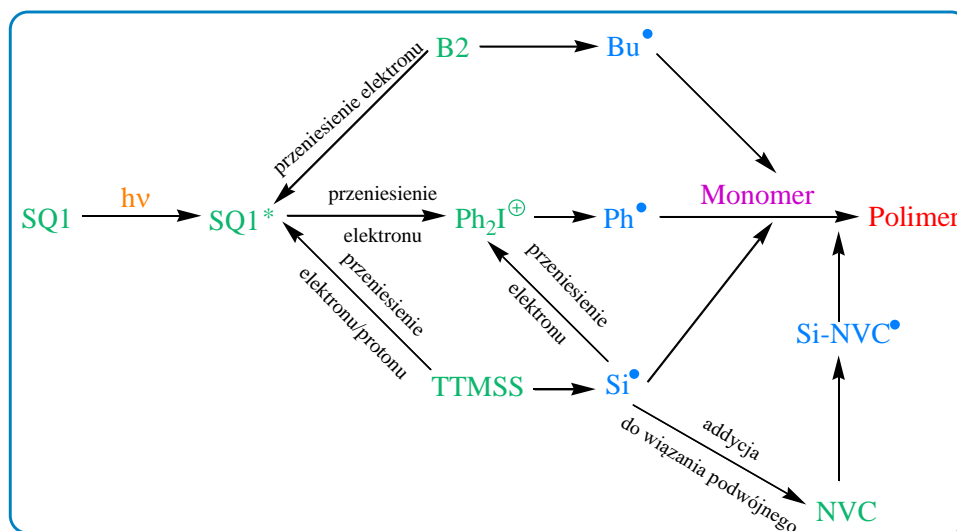
Efektywność inicjowania polimeryzacji przez układy SQ1/TTMSS/B2 oraz SQ1/TTMSS/I2 była podobna (stopień konwersji wynosił 18-30%). Spośród wszystkich zaproponowanych układów trójskładnikowych, najmniejszą skuteczność fotoinicjacji zaobserwowano dla kombinacji SQ1/TTMSS/NVC, co mogło być związane z mniejszą reaktywnością radikalików pochodzących z *N*-winylokarbazolu. Przykładowe krzywe kinetyczne przedstawiające zależności ilości wydzielonego ciepła oraz stopnia konwersji monomeru w czasie polimeryzacji z zastosowaniem trójskładnikowych układów fotoinicjujących barwnik skwarynowy SQ1/TTMSS/drugi koinicjator obrazuje Rysunek 22.



Rysunek 22. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji radikalowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) inicjowanej przez trójskładnikowe systemy inicjujące zawierające 1,3-bis(fenyloamino)skwarynę (SQ1) w roli fotosensybilizatora, *tris*(trimetylokrzem)krzem (TTMSS) oraz drugi koinicjator (B2, I1, I2, I77, I81 lub NVC). Stężenie fotosensybilizatora: $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, stężenie koinicjatora TTMSS: $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, stężenie drugiego koinicjatora: $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, natężenie światła: 30 mW cm^{-2} (opracowano na podstawie [196]).

Układy dwuskładnikowe wykazywały mniejszą zdolność fotoinicjowania polimeryzacji akrylanu. W zależności od stężenia koinicjatora, szybkość polimeryzacji wynosiła około $0,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, natomiast stopień konwersji monomeru nie przekraczał 12%.

Mechanizm tworzenia rodników inicjujących w układach trójskładnikowych zawierających *tris*(trimetylokrzem)krzem (TTMSS) oraz drugi koinicjator (B2, NVC, I1, I2, I77, lub I81) przedstawiono na Schemacie 9.



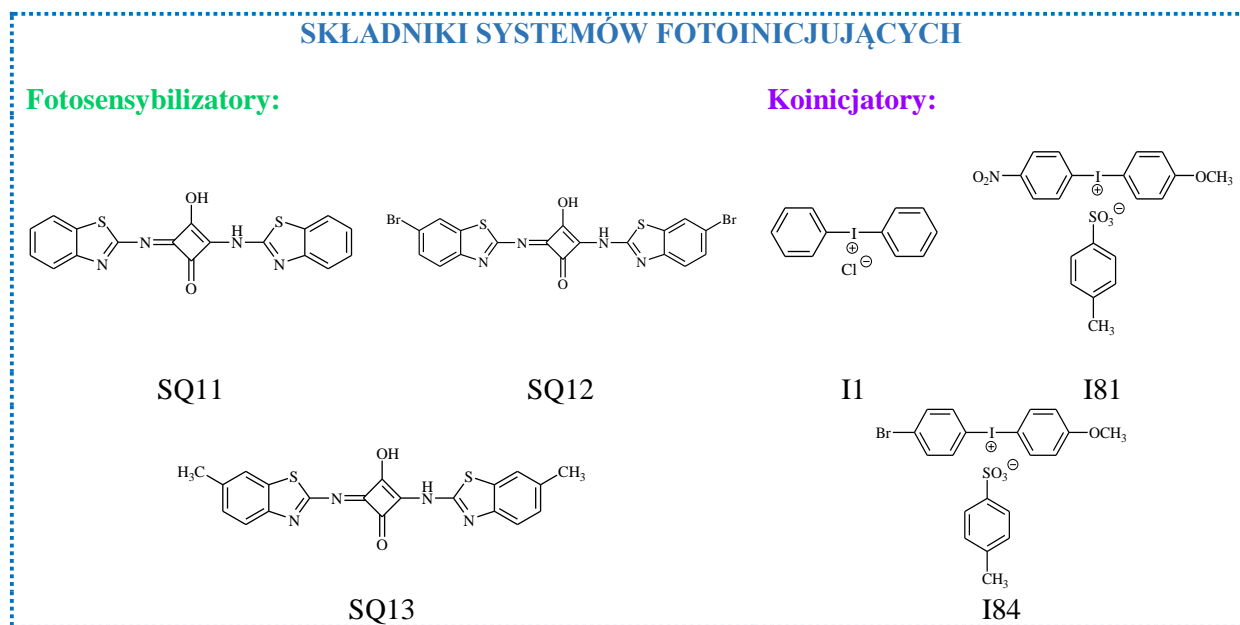
Schemat 9. Mechanizm inicjacji polimeryzacji przez zaproponowane układy trójskładnikowe (opracowano na podstawie [196]).

Z powyższego schematu wynika, że zarówno fotosensybilizator, jak i koinicjatory odgrywają zasadniczą rolę w procesie tworzenia rodników inicjujących polimeryzację. Można wyróżnić dwie główne ścieżki generowania indywidualów reaktywnych. W układach zawierających sól boranową (B2) lub jodoniową (I1, I2, I77, I81) w połączeniu z koinicjatorem TTMSS rodniki inicjujące powstają w wyniku procesu przeniesienia elektronu pomiędzy cząsteczką barwnika w stanie wzbudzonym a koinicjatorem (boran/sól jodoniowa) oraz na skutek przeniesienia elektronu/protonu od *tris*(trimetylokrzem)krzemu do wzbudzonej cząsteczki fotosensybilizatora. Ponadto rodniki silylowe mogą oddziaływać z solą jodoniową, zwiększając stężenie rodników fenylowych, inicjujących polimeryzację. Z kolei, w układach zawierających barwnik skwarynowy SQ1, *tris*(trimetylokrzem)krzem (TTMSS) oraz *N*-winylokarbazol (NVC), rodniki inicjujące powstają na skutek oddziaływania rodników pochodzących od TTMSS z *N*-winylokarbazolem. Jak wspomniano wcześniej, *tris*(trimetylokrzem)krzem pełni ponadto istotną rolę w hamowaniu inhibicji tlenowej. Na skutek oddziaływania TTMSS z fotosensybilizatorem powstają rodniki silylowe, które wychwytyją tlen, tworząc rodniki nadtlenkowe. Kolejno, rodniki nadtlenkowe oddziaływują z organiczną pochodną krzemu (TTMSS) a na skutek oderwania atomu wodoru od cząsteczki koinicjatora zwiększają stężenie rodników silylowych, które inicjują polimeryzację [196].

Zwiększenie efektywności inicjowania polimeryzacji można osiągnąć poprzez modyfikację składu chemicznego fotoinicjatora. Połączenie barwnika skwarynowego jako absorbera promieniowania z *tris*(trimetylokrzem)krzemem (TTMSS) oraz solą jodoniową powodowało zwiększenie stężenia rodników inicjujących polimeryzację a tym samym ograniczyło inhibicję tlenową i zwiększyło szybkość fotopolimeryzacji [196].

10.2. Barwniki skwarynowe zawierające ugrupowanie 2-aminobenzotiazolu jako fotosensybilizatory w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących

[A6] Balcerak A., Kabatc J., Czech Z., Nowak M., Mozelewska K., High-performance UV-Vis light induces radical photopolymerization using novel 2-aminobenzothiazole-based photosensitizers, *Materials*, 2021, 14, 7814.



Rysunek 23. Wzory strukturalne i oznaczenia składników systemów fotoinicjujących.

W poprzednich doniesieniach (prace [A1] ÷ [A5]) wykazano, że 1,3-*bis*(aryloamino)-skwaryny stanowią efektywne fotosensybilizatory polimeryzacji rodnikowej akrylanów. Nowością, przedstawioną w pracy [A6] było opracowanie kolejnych pochodnych kwasu kwadratowego zawierających inne podstawniki elektronodonorowe, które zostały dołączone do pierścienia kwasu kwadratowego (struktura typu donor-akceptor-donor). Zsyntezowano nowe barwniki skwarynowe będące pochodnymi 2-aminobenzotiazolu. Związki te zostały przebadane pod kątem możliwości ich zastosowania w barwnikowych układach fotoinicjujących [197].

Opracowano trzy symetryczne 1,3-dipodstawione pochodne skwaryny, takie jak: 1,3-*bis*(benzotiazoloamino)skwaryna (SQ11), 1,3-*bis*(6-bromobenzotiazoloamino)skwaryna (SQ12) oraz 1,3-*bis*(6-metylobenzotiazoloamino)skwaryna (SQ13). Nowe barwniki skwarynowe SQ11-SQ13 absorbowwały promieniowanie z zakresu około 300-460 nm. Maksimum absorpcji tych barwników w 1-metylo-2-pirolidonie było zlokalizowane przy około 345 nm. Wartości molowych współczynników absorpcji wynosiły $2,45 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $9,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ oraz $8,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, odpowiednio dla SQ11, SQ12 i SQ13. Pasma fluorescencji posiadały dwa maksima i rozciągały się od 360 nm do 660 nm. Wydajności kwantowe fluorescencji omawianych związków wynosiły około 1×10^{-2} . Przesunięcia Stokesa mieściły się w zakresie od $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ do $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Skwaryny SQ11-SQ13 ulegały fotowycielaniu w obecności soli jodoniowych. Fotoliza w stanie stacjonarnym wskazywała na wzajemne oddziaływanie barwników z koinicjatorami, takimi jak 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(4-nitrofenylo)jodoniowy (I81), 4-toluenosulfonian (4-bromofenylo)-(4-metoksyfenylo)jodoniowy (I84). Zaobserwowano stopniowe zmniejszenie intensywności pasma absorpcji barwnika w czasie naświetlania

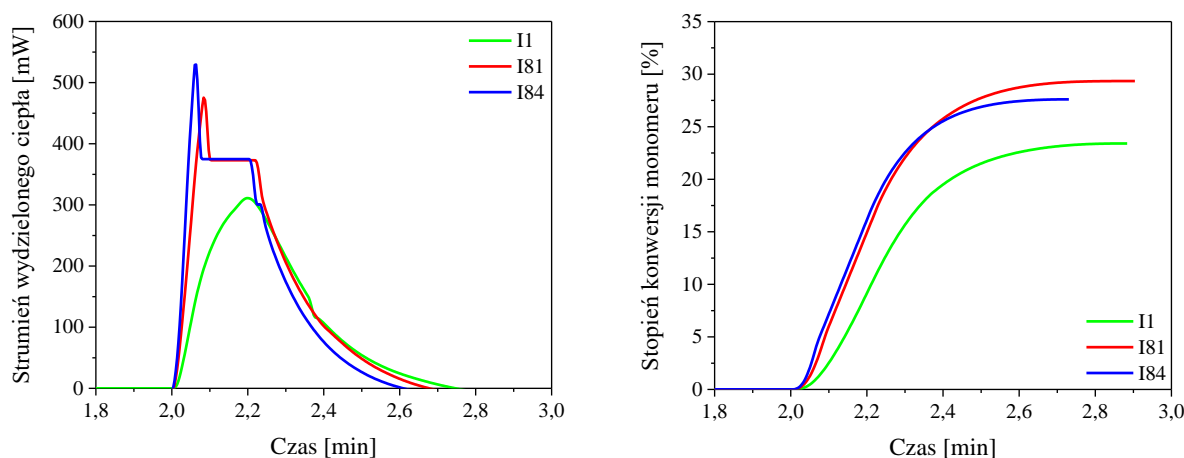
układu barwnik/koinicjator w *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF) jako rozpuszczalniku. Najszybsze fotowysyblanie skwaryny następowało w obecności soli jodoniowej I81.

Podobnie jak w poprzednich pracach, zbadano zdolności fotoinicjujące systemów zawierających nowe barwniki skwarynowe. Bimolekularne fotoinicjatory barwnik skwarynowy/sól jodoniowa wykazywały podobną skuteczność inicjowania polimeryzacji rodnikowej TMPTA w zakresie światła UV-Vis (natężenie promieniowania wynosiło 50 mW cm^{-2}). Największe parametry kinetyczne uzyskano, stosując fotoinicjatory o stężeniu $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. W Tabeli 7 zestawiono parametry kinetyczne procesu fotopolimeryzacji triakrylanu z zastosowaniem nowych systemów fotoinicjujących (stężenie fotoinicjatora: $5 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Tabela 7 Parametry kinetyczne procesu polimeryzacji rodnikowej TMPTA inicjowanej przez dwuskładnikowe układy barwnik skwarynowy (SQ11, SQ12, SQ13)/sól jodoniowa (I1, I81, I84) [197].

	Koinicjator					
	I1		I81		I84	
Fotosensybilizator	$R_p [\times 10^{-2} \text{ s}^{-1}]$	$C_{\%} [\%]$	$R_p [\times 10^{-2} \text{ s}^{-1}]$	$C_{\%} [\%]$	$R_p [\times 10^{-2} \text{ s}^{-1}]$	$C_{\%} [\%]$
SQ11	1,31	23,41	2,00	29,35	2,23	27,60
SQ12	1,96	25,70	2,31	28,18	2,58	29,68
SQ13	2,01	34,27	2,34	35,71	2,60	33,45

Dla koinicjatora I1, największą szybkość polimeryzacji ($R_p = 2,01 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) oraz stopień konwersji monomeru ($C_{\%} = 34,27\%$) uzyskano dla układów zawierających 1,3-bis(6-metylobenzotiazoloamino)skwarynę (SQ13). Wartości parametrów kinetycznych dla układów SQ11/sól jodoniowa oraz SQ12/sól jodoniowa były zbliżone (szybkość polimeryzacji wynosiła około $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a stopień konwersji monomeru zawierał się w przedziale 23-29%). Spośród wszystkich badanych połączeń, układy zawierające 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenylo)-(4-nitrofenylo)jodoniowy (I81) wykazywały największą skuteczność inicjowania polimeryzacji rodnikowej TMPTA. Fotoliza w stanie stacjonarnym powodowała również najszybsze fotowysyblanie barwników skwarynowych SQ11-SQ13 w obecności tego koinicjatora. Przykładowe krzywe kinetyczne dla zaproponowanych układów fotoinicjujących przedstawiono na Rysunku 24.



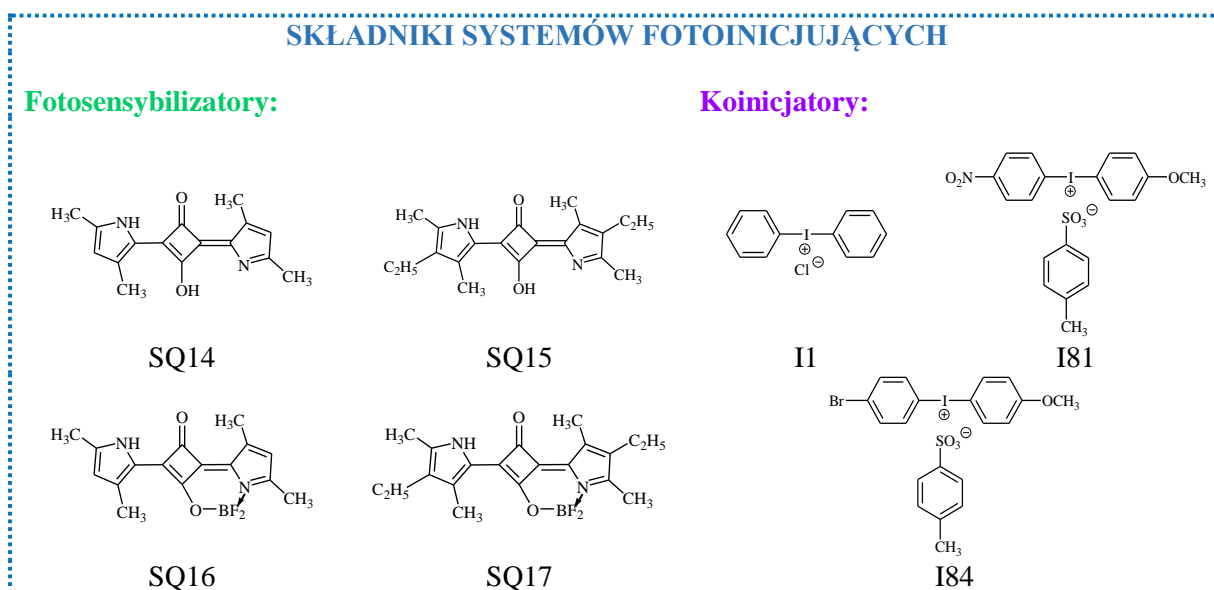
Rysunek 24. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) inicjowanej przez dwuskładnikowe systemy inicjujące zawierające

1,3-*bis*(benzotiazoloamino)skwarynę (SQ11) w roli fotosensybilizatora w połączeniu z solą jodoniową (I1, I81 lub I84) w roli koinicjatora. Stężenie fotoinicjatora: 5×10^{-3} M, natężenie światła: 30 mW cm^{-2} (opracowano na podstawie [197]).

W porównaniu do układów zawierających 1,3-*bis*(aryloamino)skwaryny SQ1-SQ10, zaproponowane w pracy [A6] bimolekularne fotoinicjatory składające się z barwnika skwarynowego (SQ11-SQ13) w połączeniu z solą jodoniową (I1, I81 lub I84) umożliwiały szybsze inicjowanie procesów polimeryzacji rodnikowej. Szybkość polimeryzacji była około jeden rząd wielkości większa. Kompozycje fotoutwardzalne polimeryzowały w ciągu kilku sekund po ekspozycji na światło z zakresu 300-500 nm. Stopień konwersji monomeru mieścił się w zakresie od 23% do 35%. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że konieczne są dalsze modyfikacje składu fotoinicjatora w celu uzyskania wyższego stopnia przereagowania wiązań podwójnych w monomerze [197].

10.3. Barwniki skwarynowe zawierające ugrupowanie 2,4-dimetylopirolu jako fotosensybilizatory w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących

[A7] Balcerak A., Kwiatkowska D., Kabatc J., Novel photoinitiators based on difluoroborate complexes of squaraine dyes for radical polymerization of acrylates upon visible light, Polym. Chem., 2022, 13, 220-234.



Rysunek 25. Wzory strukturalne i oznaczenia składników systemów fotoinicjujących.

W pracy [A7] przedstawiono zastosowanie kolejnych barwników skwarynowych jako fotosensybilizatorów polimeryzacji rodnikowej akrylanów [198]. Przeglądając literaturę dotyczącą pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu zwrócono uwagę na barwniki skwarynowe zawierające ugrupowanie pirolu, opisane w 2004 roku przez Bonett i współpracowników [188]. Szczególnie interesujące okazały się również kompleksy difluoroborane tych związków, których metodę syntezy przedstawił w 2017 roku Kubota i współpracownicy [189]. Chociaż metody syntezy tych barwników opisano w literaturze, związki te nie zostały jednak zbadane pod kątem zastosowania jako absorberów promieniowania w barwnikowych układach fotoinicjujących.

Barwniki skwarynowe, takie jak: 2,4-*bis*(3,5-dimetylopirol-2-ylo)skwaryna (SQ14), 2,4-*bis*(4-etylo-3,5-dimetylopirol-2-ylo)skwaryna (SQ15), difluoroboran 2,4-*bis*(3,5-dime-

tylopirol-2-ylo)skwaryny (SQ16) oraz difluoroboran 2,4-bis(4-etylo-3,5-dimetylopirol-2-ylo)skwaryny (SQ17) zsyntezowano zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [188,189]. Skwaryny (SQ14-SQ17) absorbowały promieniowanie z zakresu światła widzialnego. Pasma absorpcji rozciągały się od około 500 nm do 600 nm. Wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika zaobserwowano ujemny solwatochromizm, czyli zmniejszenie się energii swobodnej solwatacji, co powodowało większą stabilizację cząsteczki w stanie podstawowym w stosunku do pierwszego stanu wzbudzonego. Kompleksowanie skwaryn SQ14 i SQ15 za pomocą trifluoroboranu nie wpłynęło na zmianę położenia maksimum absorpcji. Maksima absorpcji dla barwników SQ14, SQ15, SQ16 i SQ17 zlokalizowane były przy długości fali odpowiednio 551 nm, 559 nm, 566 nm oraz 574 nm. Wprowadzenie grupy etylowej do pierścienia pirolu (barwniki SQ15 i SQ17) powodowało przesunięcie pasma absorpcji w stronę światła czerwonego. Skwaryny SQ14-SQ17 wykazywały fluorescencję w obszarze widzialnym widma, od 550 nm do 700 nm. Molowe współczynniki absorpcji tych związków były o jeden rząd wielkości wyższe w stosunku do barwników SQ1-SQ13 i wynosiły ponad $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Przesunięcia Stokesa wynosiły około 600 cm^{-1} . Niewielkie wartości wydajności kwantowej fluorescencji (około $2\text{-}20 \times 10^{-3}$) sugerowały bezpromienistą dezaktywację stanów wzbudzonych.

Barwniki SQ14-SQ17 absorbowały promieniowanie z zakresu światła widzialnego oraz posiadały duże wartości molowych współczynników absorpcji, dlatego mogły pełnić rolę fotosensybilizatorów w układach fotoinicjujących. Zbadano kinetykę polimeryzacji triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) z zastosowaniem bimolekularnych fotoinicjatorów barwnik skwarynowy/koinicjator, stosując natężenie światła równe 50 mW cm^{-2} . Rolę koinicjatorów pełniły: *n*-butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy (B2), chlorek difenylojodoniowy (I1) oraz tetrafluoroboran *N*-metoksy-4-fenylopirydyniowy (NO). Przebadano kilkanaście różnych połączeń barwnik skwarynowy/boran, barwnik skwarynowy/sól jodoniowa, barwnik skwarynowy/sól *N*-alkoksypirydiniowa.

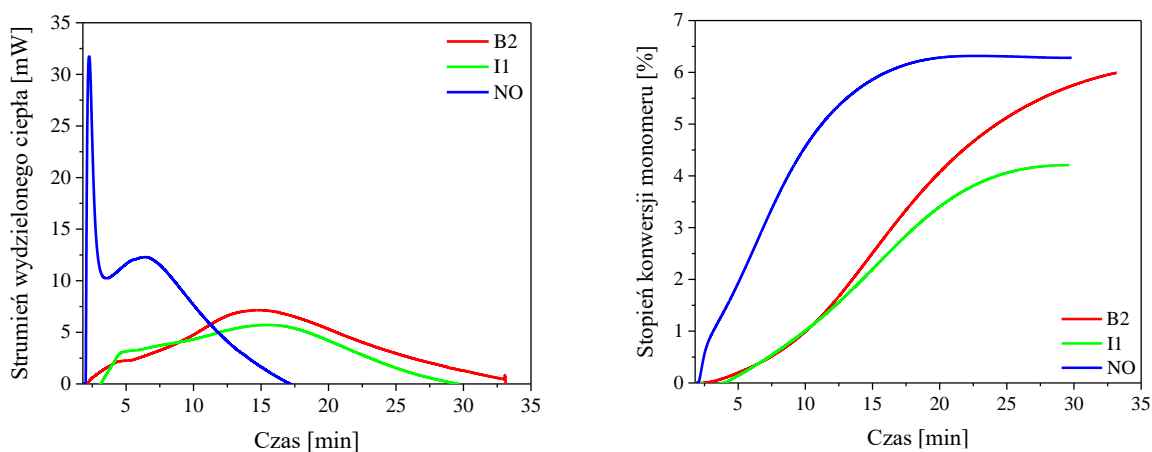
Fotopolimeryzację przeprowadzono dla stężeń fotoinicjatorów: $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, a także $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Zasadniczo, największą szybkość inicjowania polimeryzacji zaobserwowano dla układów zawierających fotoinicjator o stężeniu $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Parametry kinetyczne polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) z zastosowaniem tych układów fotoinicjujących (stężenie fotoinicjatora: $1 \times 10^{-3} \text{ M}$) zestawiono w Tabeli 8.

Tabela 8 Parametry kinetyczne procesu polimeryzacji rodnikowej TMPTA inicjowanej przez dwuskładnikowe układy barwnik skwarynowy (SQ14, SQ15, SQ16, SQ17)/koinicjator (B2, I1, NO) [198].

	Koinicjator					
	B2		I1		NO	
Fotosensybilizator	$R_p [\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}]$	$C_p [\%]$	$R_p [\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}]$	$C_p [\%]$	$R_p [\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}]$	$C_p [\%]$
SQ14	4,60	4,9	7,99	7,5	18,30	7,1
SQ15	1,50	2,6	5,32	7,9	10,10	4,6
SQ16	2,82	6,0	2,25	4,2	12,50	6,3
SQ17	4,56	9,3	5,57	10,7	2,16	5,9

Powyższe dane wskazują na niewielką efektywność fotoinicjującą nowych dwuskładnikowych systemów opartych na barwnikach skwarynowych zawierających ugrupowanie pirolu. Szybkość polimeryzacji dla układów zawierających barwnik

skwarynowy i koinicjator B2 mieściła się w zakresie od $1,50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ do $4,60 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Dla systemów barwnik skwarynowy/chlorek difenylojodoniowy (I1) wartość R_p zawierała się w przedziale od $2,25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ do $7,99 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Największą szybkość polimeryzacji osiągnięto stosując fotoinicjatory zawierające sól *N*-alkoksypirydyniową (NO). Wartości R_p dla tych układów wynosiły około $10\text{-}20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (z wyjątkiem fotoinicjatora SQ17/NO, dla którego szybkość polimeryzacji nie przekraczała $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Wartości stopnia konwersji monomeru były niewielkie, rzędu 10%. Największy stopień konwersji monomeru uzyskano dla układu SQ14/I1 (stężenie fotoinicjatora: $5 \times 10^{-3} \text{ M}$). Efektywność inicjacji polimeryzacji rodnikowej monomerów akrylanowych z zastosowaniem barwników skwarynowych SQ14-SQ17 wzrastała w kierunku $\text{B2} < \text{I1} < \text{NO}$. Należy podkreślić, że zastosowanie powyższych układów prowadziło do niewielkich stopni konwersji, osiąganych w stosunkowo długim czasie (próbki polimeryzują w ciągu około 20-35 min). Przykładowe krzywe kinetyczne przedstawiające zależności ilości wydzielonego ciepła oraz stopnia konwersji monomeru w czasie polimeryzacji z zastosowaniem dwuskładnikowych układów fotoinicjujących barwnik skwarynowy/koinicjator (B2, I1 lub NO) przedstawiono na Rysunku 26.

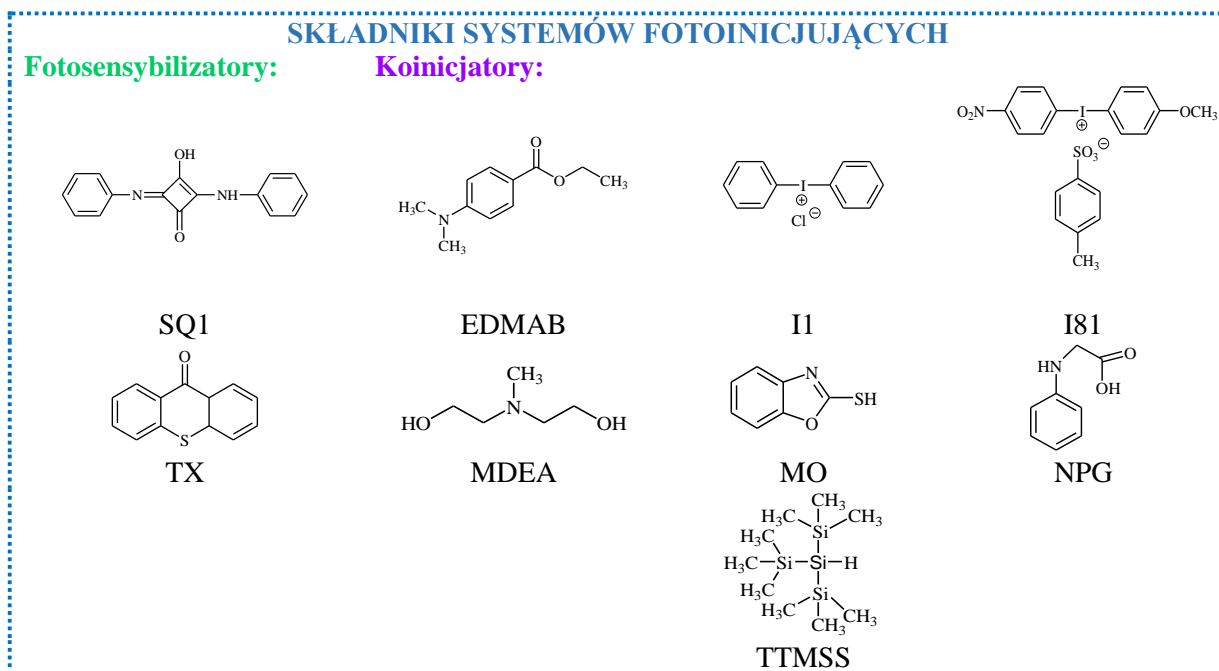


Rysunek 26. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylolopropanu (TMPTA) inicjowanej przez dwuskładnikowe systemy inicjujące zawierające difluoroboran 2,4-bis(3,5-dimetylopirol-2-yl)skwaryny (SQ16) w roli fotosensybilizatora w połączeniu z koinicjatorem (B2, I1 lub NO). Stężenie fotoinicjatora: $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, natężenie światła: 50 mW cm^{-2} (opracowano na podstawie [198]).

Biorąc pod uwagę parametry termodynamiczne można określić mechanizm inicjowania polimeryzacji rodnikowej TMPTA z zastosowaniem wyżej wymienionych układów. Jak wspomniano w poprzednich pracach, w układach składających się z barwnika skwarynowego w połączeniu z solą boranową (B2) lub oniową (I1, NO), procesem odpowiadającym za tworzenie rodników inicjujących jest fotoindukowane przeniesienie elektronu. Dla układów skwaryna/*n*-butylo- trifenyloboran tetrametyloamoniowy (B2), zmiana energii swobodnej Gibbsa dla procesu przeniesienia elektronu była dodatnia, co oznacza, że proces ten nie jest termodynamicznie dozwolony. W przypadku zastosowania jako koinicjatorów soli oniowych, cząstki reaktywne generowane są poprzez przeniesienie elektronu od wzbudzonej cząsteczki barwnika do koinicjatora.

Zaproponowane układy nie inicjowały efektywnie polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylolopropanu (TMPTA) [198]. W kolejnych pracach należałoby podjąć próbę poprawy zdolności fotoinicjujących systemów opartych na barwnikach SQ14-SQ17.

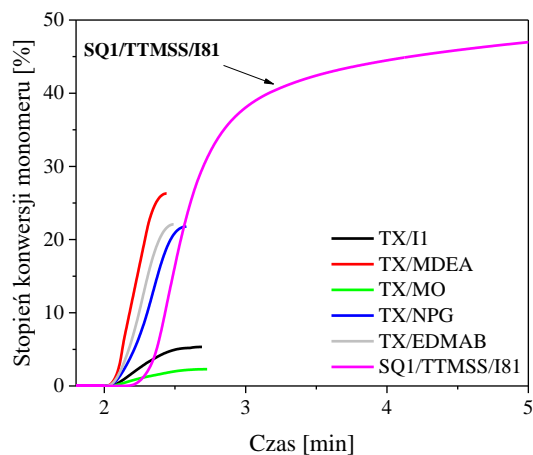
10.4. Porównanie efektywności inicjowania fotopolimeryzacji przez nowe systemy zawierające pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu z komercyjnie dostępnymi fotoinicjatorami



Rysunek 27. Wzory strukturalne i oznaczenia składników systemów fotoinicjujących.

Na rynku istnieje wiele komercyjnie dostępnych fotoinicjatorów, które są powszechnie stosowane w produkcji różnego rodzaju materiałów polimerowych. Tego typu związki zostały szczególnie przebadane i wykazują dużą efektywność fotoutwardzania kompozycji polimeryzujących. Jednakże, szerokie grono naukowców cały czas pracuje nad opracowywaniem nowych układów wykazujących lepsze zdolności fotoinicjujące.

W celu podkreślenia możliwości uzyskania podobnych, równie dobrych zdolności fotoinicjujących nowych, zaproponowanych fotoinicjatorów zawierających barwniki skwarynowe w roli fotosensybilizatora, porównano tego typu układy z komercyjnie dostępnymi systemami inicjującymi proces polimeryzacji rodnikowej (Rysunki 28, 30).

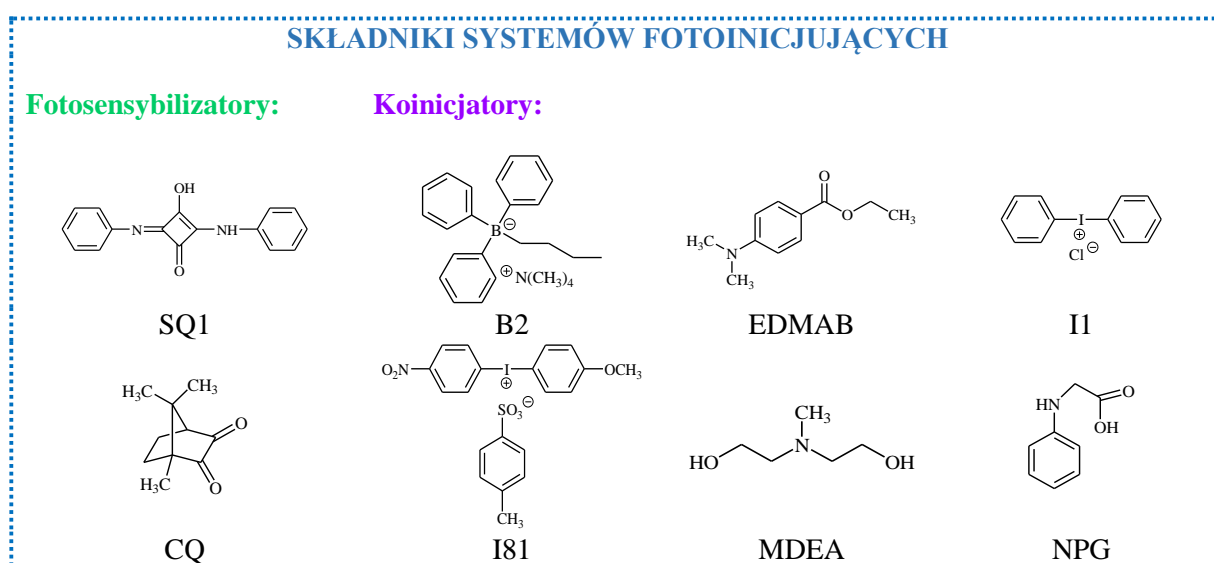


Rysunek 28. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) inicjowanej przez różne dwu- i trójskładnikowe systemy fotoinicjujące. Rodzaj fotosensybilizatora i koinicjatora zaznaczono na rysunku. Stężenie fotosensybilizatora SQ1:

1×10^{-3} M, stężenie tioksantonu (TX): 5×10^{-3} M, stężenie TTMSS: 2×10^{-3} M, stężenie pozostałych koinicjatorów (I1, MDEA, MO, NPG, EDMAB, I81): 5×10^{-3} M, natężenie światła: 30 mW cm^{-2} (opracowano na podstawie [196]).

Porównanie efektywności zaproponowanych systemów inicjujących z fotoinicjatorami na bazie tioksantonu przedstawiono na Rysunku 28.

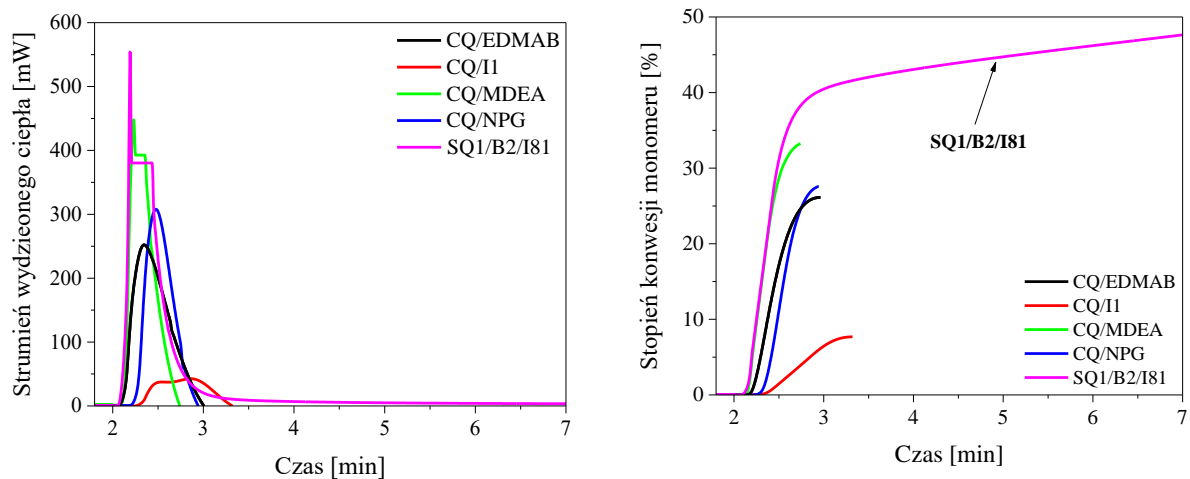
Dostępne w handlu fotoinicjatory zawierające tioksanton (TX) zapewniały utwardzenie mieszaniny polimeryzującej zawierającej triakrylan trimetylolopropanu (TMPTA) w krótkim czasie (poniżej 3 min). Z kolei, w przypadku zastosowania systemu fotoinicjującego zawierającego 1,3-bis(fenylamino)skwarynę (SQ1), tris(trimetylokrzem)krzem (TTMSS) oraz 4-toluenosulfonian (4-metoksyfenyl)-(4-nitrofenyl)jodoniowy (I81) próbka zawierająca ten sam monomer polimeryzowała w ciągu 5 min. Co istotne, zaproponowany układ na bazie skwaryny SQ1 zapewniał uzyskanie większego stopnia konwersji (około 50%) niż układy zawierające tioksanton (konwersja w zakresie 5-30%).



Rysunek 29. Wzory strukturalne i oznaczenia składników systemów fotoinicjujących.

Zaproponowane w ramach prac układy zawierające barwnik skwarynowy SQ1 w połączeniu z solą boranową (B2) i solą jodoniową (I81) wykazywały większą efektywność inicjowania polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylolopropanu (TMPTA) w porównaniu z układami na bazie kamforochinonu (CQ), co przedstawiono na Rysunku 30.

Analizując krzywe kinetyczne przedstawione na Rysunku 30 można zauważyć, że połączenie 1,3-bis(fenylamino)skwaryny (SQ1) z solą boranową (B2) i solą jodoniową (I81) tworzy wydajny układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową TMPTA. Systemy zawierające CQ zapewniały końcową konwersję monomeru w zakresie od 10% do 30%. Z drugiej strony, układ SQ1/B2/I81 pozwalał na osiągnięcie konwersji około 50%. Z tego powodu, zaproponowane układy oparte na skwarynie mogą stanowić dobrą alternatywę dla inicjatorów zarówno na bazie tioksantonu, jak również kamforochinonu.



Rysunek 30. Krzywe kinetyczne zarejestrowane w czasie polimeryzacji rodnikowej triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA) inicjowanej przez różne dwu- i trójskładnikowe systemy fotoinicjujące. Stężenie fotosensybilizatora SQ1: 1×10^{-3} M, stężenie soli boranowej (B2): 2×10^{-3} M, stężenie soli jodoniowej (I81): 3×10^{-3} M, stężenie kamforochinonu (CQ) i pozostałych koinicjatorów (EDMAB, I1, MDEA, NPG): 5×10^{-3} M, natężenie światła: 30 mW cm^{-2} (opracowano na podstawie [195]).

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

11. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy omówiono zastosowanie związków barwnych z grupy barwników skwarynowych jako fotosensybilizatorów polimeryzacji rodnikowej monomerów akrylanowych. W ramach prac eksperymentalnych zsyntezowano 13 nowych pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu. Zsyntezowane związki to symetryczne skwaryny różniące się rodzajem podstawnika przyłączonego do pierścienia kwasu kwadratowego w pozycjach 1 i 3.

Zbadano efektywność nowych dwu- i trójskładnikowych układów fotoinicjujących zawierających nowe barwniki skwarynowe. Ponadto sprawdzono zdolność do sensybilizacji polimeryzacji rodnikowej akrylanów z zastosowaniem kilku innych pochodnych kwasu kwadratowego, których procedury syntezy zostały opisane wcześniej w literaturze. Nowe pochodne kwasu kwadratowego wykazują lepsze właściwości jako fotosensybilizatory niż dotychczas proponowane barwniki skwarynowe.

Metoda syntezy symetrycznych barwników skwarynowych nie jest skomplikowana i obejmuje reakcję kondensacji kwasu kwadratowego z różnymi układami elektronodonorowymi, takimi jak pochodne aniliny, 2-aminobenzotiazolu czy pirolu. Modyfikacja budowy chemicznej skwaryn umożliwia otrzymanie barwników o różnych właściwościach spektroskopowych.

Zsyntezowane barwniki skwarynowe absorbują promieniowanie z zakresu ultrafioletu i światła widzialnego. Molowe współczynniki absorpcji tych związków wynoszą około 10^4 - 10^5 M⁻¹ cm⁻¹.

Barwniki skwarynowe w połączeniu z różnymi koinicjatorami, takimi jak: sól boranowa, sole jodoniowe i *N*-alkoksoniowe, *tris*(trimetylokrzem)krzem oraz *N*-winylokarbazol mogą być stosowane jako fotosensybilizatory w systemach inicjujących polimeryzację rodnikową wielofunkcyjnych akrylanów w zakresie światła UV-Vis.

Efektywność inicjowania polimeryzacji rodnikowej przez barwnikowe układy fotoinicjujące zawierające skwaryny zależy m.in. od budowy chemicznej fotosensybilizatora i koinicjatora, a także stężenia fotoinicjatora w mieszaninie polimeryzującej. Istotny wpływ na przebieg procesu polimeryzacji ma również natężenie światła oraz liczba komponentów wchodzących w skład systemu fotoinicjującego. Zwiększenie wydajności fotoinicjowania polimeryzacji można osiągnąć poprzez dodanie drugiego koinicjatora do układu barwnik/koinicjator.

Mechanizm inicjowania polimeryzacji w układach zawierających barwniki skwarynowe w połączeniu z boranem lub solą oniową opiera się na fotoindukowanym przeniesieniu elektronu pomiędzy składnikami układu. W zależności od rodzaju zastosowanego koinicjatora, skwaryna może pełnić rolę donora lub akceptora elektronu. Zatem generowanie rodników inicjujących w tego typu układach może zachodzić poprzez mechanizm fotoutleniający lub fotoredukcyjny. W przypadku fotoinicjatora skwaryna/sól boranowa proces przeniesienia elektronu odbywa się od boranu do wzbudzonej cząsteczki fotosensybilizatora. Z kolei, w układach zawierających barwnik skwarynowy jako absorber promieniowania oraz sól oniową, fotosensybilizator pełni rolę donora elektronu.

W układach trójskładnikowych mechanizm tworzenia rodników inicjujących jest bardziej złożony. W zależności od rodzaju zastosowanych koinicjatorów rodniki inicjujące

polimeryzację mogą powstawać na skutek przeniesienia elektronu oraz innych procesów, np.: przeniesienia wodoru.

Podsumowując, zsyntezowane pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-ene-1,2-dionu wykazują potencjał aplikacyjny do roli fotosensybilizatorów w procesach polimeryzacji rodnikowej inicjowanej światłem widzialnym. Odpowiednia modyfikacja struktury umożliwi otrzymanie nowych związków o innych właściwościach fizykochemicznych.

Dalsze perspektywy badawcze koncentrują się na projektowaniu zarówno nowych symetrycznych pochodnych kwasu kwadratowego jak i koinicjatorów w celu opracowywania nowych, wydajniejszych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej, których efektywność będzie zbliżona (bądź większa) od efektywności do komercyjnie dostępnych inicjatorów.

LITERATURA

- [1] Förster, C., Andrieu-Brunsen, A., 2023. Recent developments in visible light induced polymerization towards its application to nanopores. *Chem. Commun.*, 59, 1554-1568.
- [2] Camposeo, A., Arkadii, A., Romano, L., D'Elia, F., Fabbri, F., Zussman, E., Pisignano, D., 2022. Impact of size effects on photopolymerization and its optical monitoring in-situ. *Addit. Manuf.*, 58, 103020.
- [3] Rahal, M., Graff, B., Toufaily, J., Hamieh, T., Dumur, F., Lalevée, J., 2021. Design of keto-coumarin based photoinitiator for free radical photopolymerization: Towards 3D printing and photocomposites applications. *Eur. Polym. J.*, 154, 110559.
- [4] Wang, Y., Chen, S., Wan, D., Jin, M., 2023. Effect of substituents on 1,3,5-triphenylpyrazoline as light-emitting diode-sensitive initiators in photopolymerization. *Eur. Polym. J.*, 184, 111783.
- [5] Zhou, R., Jin, M., Malval, J.P., Pan, H., Wan, D., 2020. Bicarbazole-based oxalates as photoinitiating systems for photopolymerization under UV-Vis LEDs. *J. Polym. Sci.*, 58, 1079-1091.
- [6] Peng, X., Zhang, J., Banaszak Holl, M.M., Xiao, P., 2021. Thiol-ene photopolymerization under blue, green and red LED irradiation. *ChemPhotoChem*, 5, 571-581.
- [7] Voet, V.S.D., Guit, J., Loos, K., 2021. Sustainable photopolymers in 3D printing: A review on biobased, biodegradable, and recyclable alternatives. *Macromol. Rapid Commun.*, 42, 2000475.
- [8] Nothling, M.D., Fu, Q., Reyhani, A., Allison-Logan, S., Jung, K., Zhu, J., Kamigaito, M., Boyer, C., Qiao, G.G., 2020. Progress and perspectives beyond traditional RAFT polymerization. *Adv. Sci.*, 7, 2001656.
- [9] Mao, Q., Yao, M., Nie, J., He, Y., 2023. Construction of ternary mixture of long-chain acrylates for lower-temperature and higher-effect rotator phase photopolymerization. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 438, 114570.
- [10] Pierau, L., Elian, C., Akimoto, J., Ito, Y., Caillol, S., Versace, D.L., 2022. Bio-sourced monomers and cationic photopolymerization – The green combination towards eco-friendly and non-toxic materials. *Prog. Polym. Sci.*, 127, 101517.
- [11] Liu, S., Zhang, Y., Sun, K., Graff, B., Xiao, P., Dumur, F., Lalevée, J., 2021. Design of photoinitiating systems based on the chalcone-anthracene scaffold for LED cationic photopolymerization and application in 3D printing. *Eur. Polym. J.*, 147, 110300.
- [12] Sun, A., He, X., Ji, X., Hu, D., Pan, M., Zhang, L., Qian, Z., 2021. Current research progress of photopolymerized hydrogels in tissue engineering. *Chin. Chem. Lett.*, 32, 2117-2126.
- [13] Ribas-Massonis, A., Cicujano, M., Duran, J., Beslaú, E., Poater, A., 2022. Free-radical photopolymerization for curing products for refinish coatings market. *Polymers*, 14, 2856.
- [14] Li, Z., Chen, H., Wang, C., Chen, L., Liu, J., Liu, R., 2018. Efficient photopolymerization of tick pigmented systems using upconversion nanoparticles-assisted photochemistry. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, 56, 994-1002.
- [15] Sun, G., Wu, X., Liu, R., 2021. A comprehensive investigation of acrylates photopolymerization shrinkage stress from micro and macro perspectives by real time MIR-photo-rheology. *Prog. Org. Coat.*, 155, 106229.
- [16] Yu, S., Zhang, T., Xing, J., 2022. A facile approach preparing PMMA nanospheres through in-situ surfactant miniemulsion photopolymerization under green LED irradiation. *Polymer*, 249, 124838.
- [17] Li, J., Zhang, X., Nie, J., Zhu, X., 2020. Visible light and water-soluble photoinitiating

- system based on the charge transfer complex for free radical photopolymerization. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 402, 112803.
- [18] Dergunov, S.A., 2021. Biomimetic controlled radical photopolymerization in a two-dimensional organized environment under visible light. *Chem. Commun.*, 57, 10612-10615.
- [19] Tehfe, M.A., Louradour, F., Lalevée, J., Fouassier, J.P., 2013. Photopolymerization reactions: On the way to a green and sustainable chemistry. *Appl. Sci.*, 3, 490-514.
- [20] Pan, J., Liu, L., Tao, Y., Zhao, L., Yu, X., Wu, B., Zhao, X., Liu, L., 2021. Green fabrication of tetrabutylammonium styrene sulfonate cation-exchange membranes *via* a solvent-free photopolymerization strategy. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 60, 17055-17064.
- [21] Hola, E., Morlet-Savary, F., Lalevée, J., Ortyl, J., 2023. Photoinitiator or photosensitizer? Dual behaviour of m-terphenyls in photopolymerization processes. *Eur. Polym. J.*, 189, 111971.
- [22] Tang, R., Muhammad, A., Yang, J., Nie, J., 2014. Preparation of antifog and antibacterial coatings by photopolymerization. *Polym. Adv. Technol.*, 25, 651-656.
- [23] Khudyakov, I.V., 2018. Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems. *Prog. Org. Coat.*, 121, 151-159.
- [24] Liao, F.Q., Chen, Y.C., 2023. Siloxane-based epoxy coatings through cationic photopolymerization for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.*, 174, 107235.
- [25] Chemtob, A., Feillée, N., Ley, C., Ponche, A., Rigolet, S., Soraru, C., Ploux, L., Le Nouen, D., 2018. Oxidative photopolymerization of thiol-terminated polysulfide resins. Application in antibacterial coatings. *Prog. Org. Coat.*, 121, 80-88.
- [26] Song, Y.K., Jo, Y.H., Lim, Y.J., Cho, S.Y., Yu, H.C., Ryu, B.C., Lee, S.I., Chung, C.M., 2013. Sunlight-induced self-healing of a microcapsule-type protective coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 1378-1384.
- [27] Udoh, I.I., Shi, H., Daniel, E.F., Li, J., Gu, S., Liu, F., Han, E.H., 2022. Active anticorrosion and self-healing coatings: A review with focus on multi-action smart coating strategies. *J. Mater. Sci. Technol.*, 116, 224-237.
- [28] Guo, Z., 2022. Research advances in UV-curable self-healing coatings. *RSC Adv.*, 12, 32429-32439.
- [29] Zhou, Y., Zhang, C., Gao, S., Zhang, B., Sun, J., Kai, J.J., Wang, B., Wang, Z., 2021. Instant and strong underwater adhesion by coupling hygroscopicity in situ photocuring. *Chem. Mater.*, 33, 88228830.
- [30] Ito, S., Akiyama, H., Sekizawa, R., Mori, M., Yoshida, M., Kihara, H., 2018. Light-induced reworkable adhesive based on ABA-type triblock copolymers with azopolymer termini. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 10, 32649-32658.
- [31] Vacche, S.D., Forzano, S., Vitale, A., Corrado, M., Bongiovanni, R., 2019. Glass lap joints UV-cured adhesives: Use of a perfluoropolyether methacrylic resin in the presence of an acrylic silane coupling agent. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 92, 16-22.
- [32] Chu, H.H., Huang, W.H., Chuang, K.S., Shen, B.H., 2020. Adhesion and viscoelastic property of *poly*(ethylene-co-vinyl acetate) based hot melt adhesives – effects of tackifier and wax. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 99, 102586.
- [33] Bartkowiak, M., Czech, Z., Kim, H.J., Shim, G.S., Nowak, M., Antosik, A.K., 2021. Photoreactive UV-crosslinkable acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives (PSA) containing multifunctional photoinitiators. *Polymers*, 13, 4413.
- [34] Mozelewska, K., Antosik, A.K., 2022. Influence of silicone additives on the properties of pressure-sensitive adhesives. *Materials*, 15, 5713.
- [35] Fan, P., Dong, Q., Yang, J., Chen, Y., Yang, H., Gu, S., Xu, W., Zhou, Y., 2023. Flexible dual-functionalized hyaluronic acid hydrogel adhesives formed in situ for rapid hemostasis. *Carbohydr. Polym.*, 313, 120854.

- [36] Bagheri, A., Jin, J., 2019. Photopolymerization in 3D printing. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 1, 593-611.
- [37] Tomal, W., Ortyl, J., 2022. Influence of non-reactive additive on the photocuring and 3D-VAT printing processes of PEGDA: Complementary studies. *Eur. Polym. J.*, 180, 111588.
- [38] Quan, H., Zhang, T., Xu, H., Luo, S., Nie, J., Zhu, X., 2020. Photo-curing 3D printing technique and its challenges. *Bioact. Mater.*, 5, 110-115.
- [39] Chen, H., Noirbent, G., Zhang, Y., Sun, K., Liu, S., Brunel, D., Gigmes, D., Graff, B., Morlet-Savary, F., Xiao, P., Dumur, F., Lalevée, J., 2021. Photopolymerization and 3D/4D applications using newly developed dyes: Search around the natural chalcone scaffold in photoinitiating systems. *Dyes. Pigm.*, 188, 109213.
- [40] Nida, S., Moses, J.A., Anandharamakrishnan, C., 2022. Emerging applications of 5D and 6D printing in the food industry. *J. Agric. Food Res.*, 10, 100392.
- [41] Vasiliadis, A.V., Koukoulis, N., Katakalos, K., 2022. From three-dimensional (3D) – to 6D-printing technology in orthopedics: Science fiction or scientific reality?. *J. Funct. Biomater.*, 13, 101.
- [42] Ding, Y., Xin, Y., Zhang, Q., Zou, Y., 2022. Acrylic resins with oxetane pendant groups for free radical and cationic dual-curing photoresists. *Mater. Des.*, 213, 110370.
- [43] Ozkan, E., Çorman, M.E., Nemutlu, E., Ozkan, S.A., Kır, S., 2022. Development of an electrochemical sensor based on porous molecularly imprinted polymer *via* photopolymerization for detection of somatostatin in pharmaceuticals and human serum. *J. Electroanal. Chem.*, 919, 116554.
- [44] Balcerak, A., Kabatc-Borcz, J., Czech, Z., Bartkowiak, M., 2023. Latest advances in highly-efficient dye-based photoinitiating systems for radical polymerization. *Polymers*, 15, 1148.
- [45] Sabel-Grau, T., 2022. Influence of pre-exposure on the material response of epoxy-based volume holographic recording material. *Polymers*, 14, 2193.
- [46] Bora, S.R., Kalita, D.J., 2021. Tuning the charge transfer and optoelectronic properties of tetrathiafulvalene based organic dye-sensitized solar cells: a theoretical approach. *RSC Adv.*, 11, 39246-39261.
- [47] Tomal, W., Ortyl, J., 2020. Water-soluble photoinitiators in biomedical applications. *Polymers*, 12, 1073.
- [48] Wu, M., Liu, Y., Cong, P., Mao, S., Zou, R., Lv, J., Tian, H., Zhao, Y., 2023. Study of polydopamine-modified β -chitin nanofiber hydrogels for full-thickness wound healing. *Eur. Polym. J.*, 183, 111758.
- [49] Gheysoori, P., Paydayesh, A., Jafari, M., Peidayesh, H., 2023. Thermoresponsive nanocomposite hydrogels based on Gelatin/*poly(N-isopropylacrylamide)* (PNIPAM) for controlled drug delivery. *Eur. Polym. J.*, 186, 111846.
- [50] Pyszka, I., Jędrzejewska, B., 2023. Photoinitiation abilities of indeno- and indoloquinoline derivatives and mechanical properties of dental fillings based on multifunctional acrylic monomers and glass ionomer. *Polymer*, 266, 125625.
- [51] Pérez-Mondragón, A.A., Cuevas-Suárez, C.E., González-López, J.A., Trejo-Carbajal, N., Herrera-González, A.M., 2020. Evaluation of new coinitiators of camphorquinone useful in the radical photopolymerization of dental monomers. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 403, 112844.
- [52] Mendes-Felipe, C., Oliveira, J., Etxebarria, I., Vilas-Vilela, J.L., 2019. State-of-the-art and the future challenges of UV curable polymer-based smart materials for printing technologies. *Adv. Mater. Technol.*, 4, 1800618.
- [53] Andrzejewska, E., 2001. Fotoinicjowana polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych. *Polimery*, 46, 88-99.

- [54] Lang, M., Hirner, S., Wiesbrock, F., Fuchs, P., 2022. A review on modeling cure kinetics and mechanisms of photopolymerization. *Polymers*, 14, 2074.
- [55] Kabatc, J., 2017. The influence of a radical structure on the kinetics of photopolymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 55, 1575-1589.
- [56] Wu, J., Zhao, Z., Hamel, C.M., Mu, X., Kuang, X., Guo, Z., Qi, H.J., 2018. Evolution of material properties during free radical photopolymerization. *J. Mech. Phys. Solids*, 112, 25-49.
- [57] Vitale, A., Bongiovanni, R., Ameduri, B., 2015. Fluorinated oligomers and polymers in photopolymerization. *Chem. Rev.*, 115, 8835-8866.
- [58] Khudyakov, I.V., 2018. Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems. *Prog. Org. Coat.*, 121, 151-159.
- [59] Gziut, K., Kowalczyk, A., Schimdt, B., Idzik, T.J., Sośnicki, J.G., 2023. Influence of methacrylate and vinyl monomers on radical bulk photopolymerization process and properties of epoxy-acrylate structural adhesives. *Polymers*, 15, 926.
- [60] Oxman, J.D., Jacobs, D.W., Trom, M.C., Sipani, V., Ficek, B., Scranton, A.B., 2005. Evaluation of initiator systems for controlled and sequentially curable free-radical/cationic hybrid photopolymerizations. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 43, 1747-1756.
- [61] Lee, Z.H., Yen, S.C., Hammoud, F., Hijazi, A., Graff, B., Lalevée, J., Chen, Y.C., 2022. Naphthalene-based oxime esters as type I photoinitiators for free radical photopolymerization. *Polymers*, 14, 5261.
- [62] Pączkowski, J., 2003. *Fotochemia polimerów Teoria i zastosowanie*. Wyd. UMK, Toruń.
- [63] Müller, S.M., Schlögl, S., Wiesner, T., Haas, M., Griesser, T., 2022. Recent advances in type I photoinitiators for visible light induced photopolymerization. *ChemPhotoChem*, 6, e202200091.
- [64] Yagci, Y., Jockusch, S., Turro, N.J., 2010. Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, 43, 6245-6260.
- [65] Dadashi-Silab, S., Doran, S., Yagci, Y., 2016. Photoinduced electron transfer reactions for macromolecular syntheses. *Chem. Rev.*, 116, 10212-10275.
- [66] Yen, S.C., Ni, J.S., Chen, Y.C., 2023. Triphenylamine-functionalized chalcones as one-component type II visible-light-absorbing photoinitiators for free radical photopolymerization. *Eur. Polym. J.*, 187, 111885.
- [67] Dietlin, C., Trinh, T.T., Schweizer, S., Graff, B., Morlet-Savary, F., Noirot, P.A., Lalevée, J., 2020. New phosphine oxides as high performance near-UV type I photoinitiators of radical polymerization. *Molecules*, 25, 1671.
- [68] He, X., Gao, Y., Nie, J., Sun, F., 2021. Methyl benzoylformate derivative Norrish type I photoinitiators for deep-layer photocuring under near-UV or visible LED. *Macromolecules*, 54, 3854-3864.
- [69] Tar, H., Esen, D.S., Aydin, M., Ley, C., Arsu, N., Allonas, X., 2013. Panchromatic type II photoinitiator for free radical polymerization based on thioxanthone derivative. *Macromolecules*, 46, 3266-3272.
- [70] Kreutzer, J., Kaya, K., Yagci, Y., 2017. Poly(propylene oxide)-thioxanthone as one-component Type II polymeric photoinitiator for free radical polymerization with low migration behavior. *Eur. Polym. J.*, 95, 71-81.
- [71] Jędrzejewska, B., Wejnerowska, G., 2020. Highly effective sensitizers based on merocyanine dyes for visible light initiated radical polymerization. *Polymers*, 12, 1242.
- [72] Dadashi-Silab, S., Aydogan, C., Yagci, Y., 2015. Shining a light on an adaptable photoinitiator: advances in photopolymerizations initiated by thioxanthenes. *Polym. Chem.*, 6, 6595-6615.

- [73] Kabatc, J., 2018. Long-wavelength-sensitive Radical Photoinitiators, [w:] Photopolymerization Initiating Systems. United Kingdom, R. Soc. Chem., 14-73.
- [74] Fouassier, J.P., Allonas, X., Burget, D., 2003. Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. Prog. Org. Coat., 47, 16-36.
- [75] Fouassier, J.P., Allonas, X., Eds., 2015. Dyes and chromophores in Polymer Science, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc.
- [76] Topa, M., Ortyl, J., 2020. Moving towards a finer way of light-cured resin-based restorative dental materials: Recent advances in photoinitiating systems based on iodonium salts. Materials, 13, 4093.
- [77] Fouassier, J.P., Morlet-Savary, F., Lalevée, J., Allonas, X., Ley, C., 2010. Dyes as photoinitiators or photosensitizers of polymerization reactions. Materials, 3, 5130-5142.
- [78] Xiao, P., Dumur, F., Graff, B., Fouassier, J.P., Gimes, D., Lalevée, J., 2013. Cationic and thiol-ene photopolymerization upon red lights using anthraquinone derivatives as photoinitiators. Macromolecules, 46, 6744-6750.
- [79] Zhang, J., Lalevée, J., Morlet-Savary, F., Graff, B., Xiao, P., 2019. Photopolymerization under various monochromatic UV/visible LEDs and IR lamp: Diamino-anthraquinone derivatives as versatile multicolor photoinitiators. Eur. Polym. J., 112, 591-600.
- [80] Zhu, Y., Pi, J., Zhang, Y., Xu, D., Yagci, Y., Liu, R., 2021. A new anthraquinone derivative as a near UV and visible light photoinitiator for free-radical thiol-ene and cationic polymerizations. Polym. Chem., 12, 3299-3306.
- [81] Kabatc, J., 2011. The three-component radical photoinitiating systems comprising thiocarbocyanine dye, *n*-butyltriphenylborate salt and *N*-alkoxypyridinium salt or 1,3,5-triazine derivative. Mater. Chem. Phys., 125, 118-124.
- [82] Mokbel, H., Noirbent, G., Gimes, D., Dumur, F., Lalevée, J., 2021. Towards new NIR dyes for free radical photopolymerization processes. Beilstein J. Org. Chem., 17, 2067-2076.
- [83] He, X., Shao, Y., Pang, Y., Wang, J., Liu, M., Xin, Y., Zou, Y., 2023. Cyanine/iodonium salt as a broad-absorbing photoinitiating system for radical photopolymerization under near-UV, visible and NIR light. Polym. Chem., 14, 1543-1553.
- [84] Bulut, U., Gunbas, G.E., Toppare, L., 2010. A quinoxaline derivative as a long wavelength photosensitizer for diaryliodonium salts. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 48, 209-213.
- [85] Pyszka, I., Skowroński, Ł., Jędrzejewska, B., 2023. Study on new dental materials containing quinoxaline-based photoinitiators in terms of exothermicity of the photopolymerization process. Int. J. Mol. Sci., 24, 2752.
- [86] Dumur, F., 2023. Recent advances on quinoxaline-based photoinitiators of polymerization. Catalysts, 13, 718.
- [87] Tehfe, M.A., Dumur, F., Xiao, P., Delgove, M., Graff, B., Fouassier, J.P., Gimes, D., Lalevée, J., 2014. Chalcone derivatives as highly versatile photoinitiators for radical, cationic, thiol-ene and IPN polymerization reactions upon exposure to visible light. Polym. Chem., 5, 382-390.
- [88] Yen, S.C., Lee, Z.H., Ni, J.S., Chen, C.C., Chen, Y.C., 2022. Effects of the number and position of methoxy substituents on triphenylamine-based chalcone visible-light-absorbing photoinitiators. Polym. Chem., 13, 3780-3789.
- [89] Gao, Y., Qu, J., 2023. New long-wavelength D- π -A- π -D chalcone photoinitiator for visible light polymerization with photobleaching and biocompatibility properties.

- Polym. Chem., 14, 952-962.
- [90] Jędrzejewska, B., Ośmiałowski, B., 2018. Difluoroboranyl derivatives as efficient panchromatic photoinitiators in radical polymerization reactions. *Polym. Bull.*, 75, 3267-3281.
- [91] Topa-Skwarczyńska, M., Galek, M., Jankowska, M., Morlet-Savary, F., Graff, B., Lalevée, J., Popielarz, R., Ortyl, J., 2021. Development of the first panchromatic BODIPY-based one-component iodonium salts for initiating the photopolymerization processes. *Polym. Chem.*, 12, 6873-6893.
- [92] Skotnicka, A., Kabatc, J., 2022. New BODIPY dyes based on benzoxazole as photosensitizers in radical polymerization of acrylate monomers. *Materials*, 15, 662.
- [93] Ma, X., Gu, R., Yu, L., Han, W., Li, J., Li, X., Wang, T., 2017. Conjugated, phenothiazine oxime esters as free radical photoinitiators. *Polym. Chem.*, 8, 6134-6142.
- [94] Rahal, M., Abdallah, M., Bui, T.T., Goubard, F., Graff, B., Dumur, F., Toufaily, J., Hamieh, T., Lalevée, J., 2020. Design of new phenothiazine derivatives as visible light photoinitiators. *Polym. Chem.*, 11, 3349-3359.
- [95] Zhang, Y., Morlet-Savary, F., Schmitt, M., Graff, B., Rico, A., Ibrahim-Ouali, M., Dumur, F., Lalevée, J., 2023. Photoinitiation behavior of phenothiazines containing two oxime ester functionalities (OXEs) in free radical photopolymerization and 3D printing application. *Dyes Pigm.*, 215, 111202.
- [96] Wang, D., Garra, P., Fouassier, J.P., Graff, B., Yagci, Y., Lalevée, J., 2019. Indole-based charge transfer complexes as versatile dual thermal and photochemical polymerization initiators for 3D printing and composites. *Polym. Chem.*, 10, 4991-5000.
- [97] Gong, S., Wu, X., Liao, Q., Deng, S., Hou, J., Tang, K., Xiong, Y., Li, Z., Tang, H., 2023. Novel multifunctional unimolecular initiators built on natural indole featuring fast photobleaching and visible light /thermal double polymerization. *Green Chem.*, 25, 2730-2744.
- [98] Allushi, A., Kutahya, C., Aydogan, C., Kreutzer, J., Yilmaz, G., Yagci, Y., 2017. Conventional Type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization. *Polym. Chem.*, 8, 1972-1977.
- [99] Kirschner, J., Paillard, J., Bouzrati-Zerelli, M., Becht, J.M., Klee, J.E., Chelli, S., Lakhdar, S., Lalevée, J., 2019. Aryliodonium ylides as novel and efficient additives for radical chemistry: Example in camphorquinone (CQ)/amine based photoinitiating systems. *Molecules*, 24, 2913.
- [100] Kowalska, A., Sokolowski, J., Gozdek, T., Krasowski, M., Kopacz, K., Bociong, K., 2021. The influence of various photoinitiators on the properties of commercial dental composites. *Polymers*, 13, 3972.
- [101] Mousawi, A.A., Arar, A., Ibrahim-Ouali, M., Duval, S., Dumur, F., Garra, P., Toufaily, J., Hamieh, T., Graff, B., Gignes, D., Fouassier, J.P., Lalevée, J., 2018. Carbazole-based compounds as photoinitiators for free radical and cationic polymerization upon near visible light illumination. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 17, 578-585.
- [102] Liu, S., Chen, H., Zhang, Y., Sun, K., Xu, Y., Morlet-Savary F., Graff, B., Noirbent, G., Pigot, C., Brunel, D., Nechab, M., Gignes, D., Xiao, P., Dumur, F., Lalevée, J., 2020. Monocomponent photoinitiators based on benzophenone-carbazole structure for LED photoinitiating systems and application on 3D printing. *Polymers*, 12, 1394.
- [103] Zhou, R., Sun, X., Mhanna, R., Malval, J.P., Jin, M., Pan, H., Wan, D., Morlet-Savary, F., Chaumeil, H., Joyeux, C., 2020. Wavelength-dependent, large-amplitude photoinitiating reactivity within a carbazole-coumarin fused oxime esters series. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2, 2077-2085.

- [104] Abdallah, M., Hijazi, A., Graff, B., Fouassier, J.P., Rodeghiero, G., Gualandi, A., Dumur, F., Cozzi, P.G., Lalevée, J., 2019. Coumarin derivatives as versatile photoinitiators for 3D printing, polymerization in water and photocomposite synthesis. *Polym. Chem.*, 10, 872-884.
- [105] Rahal, M., Mokbel, H., Graff, B., Toufaily, J., Hamieh, T., Dumur, F., Lalevée, J., 2020. Mono vs. difunctional coumarin as photoinitiators in photocomposite synthesis and 3D printing. *Catalysts*, 10, 1202.
- [106] Fan, S., Sun, X., He, X., Pang, Y., Xin, Y., Ding, Y., Zou, Y., 2022. Coumarin ketoxime ester with electron-donating substituents as photoinitiators and photosensitizers for photopolymerization upon UV-Vis LED irradiation. *Polymers*, 14, 4588.
- [107] Zhao, X., Zhao, Y., Li, M.D., Li, Z., Peng, H., Xie, T., Xie, X., 2021. Efficient 3D printing *via* photooxidation of ketocoumarin based photopolymerization. *Nat. Commun.*, 12, 2873.
- [108] Encinas, M.V., Rufs, A.M., Bertolotti, S.G., Previtali, C.M., 2009. Xanthene dyes/amine as photoinitiators of radical polymerization: A comparative and photochemical study in aqueous medium. *Polymer*, 50, 2762-2767.
- [109] Yoon, J., Jung, Y.J., Yoon, J.B., Damodar, K., Kim, H., Shin, M., Seo, M., Cho, D.W., Lee, J.T., Lee, J.K., 2019. The heavy-atom effect on xanthene dyes for photopolymerization by visible light. *Polym. Chem.*, 10, 5737-5742.
- [110] Zivic, N., Zhang, J., Bardelang, D., Dumur, F., Xiao, P., Jet, T., Versace, D.L., Dietlin, C., Morlet-Savary, F., Graff, B., Fouassier, J.P., Gigmes, D., Lalevée, J., 2016. Novel naphthalimide-amine based photoinitiators operating under violet and blue LEDs and usable for various polymerization reactions and synthesis of hydrogels. *Polym. Chem.*, 7, 418-429.
- [111] Bonardi, A.H., Zahouily, S., Dietlin, C., Graff, B., Morlet-Savary, F., Ibrahim-Ouali, M., Gigmes, D., Hoffmann, N., Dumur, F., Lalevée, J., 2019. New 1,8-naphthalimide derivatives as photoinitiators for free-radical polymerization upon visible light. *Catalysts*, 9, 637.
- [112] Liu, S., Giacoletto, N., Graff, B., Morlet-Savary, F., Nechab, M., Xiao, P., Dumur, F., Lalevée, J., 2022. *N*-naphthalimide ester derivatives as Type I photoinitiators for LED photopolymerization. *Mater. Today Chem.*, 26, 101137.
- [113] Xiao, P., Dumur, F., Graff, B., Gigmes, D., Fouassier, J.P., Lalevée, J., 2013. Red-light-induced cationic photopolymerization: Perylene derivatives as efficient photoinitiators. *Macromol. Rapid. Commun.*, 34, 1452-1458.
- [114] Xiao, P., Dumur, F., Frigoli, M., Graff, B., Morlet-Savary, F., Wantz, G., Bock, H., Fouassier, J.P., Gigmes, D., Lalevée, J., 2014. Perylene derivatives as photoinitiators in blue light sensitive cationic or radical curable films and panchromatic thiol-ene polymerizable films. *Eur. Polym. J.*, 53, 215-222.
- [115] Dumur, F., 2021. Recent advances on perylene-based photoinitiators of polymerization. *Eur. Polym. J.*, 159, 110734.
- [116] Mousawi, A.A., Poriel, C., Dumur, F., Toufaily, J., Hamieh, T., Fouassier, J.P., Lalevée, J., 2017. Zinc tetraphenylporphyrin as high performance visible light photoinitiator of cationic photosensitive resins for LED projector 3D printing applications. *Macromolecules*, 50, 746-753.
- [117] Marcille, H., Malval, J.P., Presset, M., Bogliotti, N., Blacha-Grzechnik, A., Brezová, V., Yagci, Y., Versace, D.L., 2020. Diphenyl functional porphyrins and their metal complexes as visible-light photoinitiators for free-radical, cationic and thiol-ene polymerizations. *Polym. Chem.*, 11, 4237-4249.
- [118] Noirbent, G., Xu, Y., Bonardi, A.H., Gigmes, D., Lalevée, J., Dumur, F., 2020.

- Metalated porphyrins as versatile visible light and NIR photoinitiators of polymerization. *Eur. Polym. Chem.*, 139, 110019.
- [119] Sun, K., Liu, S., Pigot, C., Brunel, D., Graff, B., Nechab, M., Gignes, D., Morlet-Savary, F., Zhang, Y., Xiao, P., Dumur, F., Lalevée, J., 2020. Novel push-pull dyes derived from 1H-cyclopenta[b]naphthalene-1,3(2H)-dione as versatile photoinitiators for photopolymerization and their related applications: 3D printing and fabrication of photocomposites. *Catalysts*, 10, 1196.
- [120] Sun, K., Liu, S., Chen, H., Morlet-Savary, F., Graff, B., Pigot, C., Nechab, M., Xiao, P., Dumur, F., Lalevée, J., 2021. *N*-ethyl carbazole-1-allylidene-based push-pull dyes as efficient light harvesting photoinitiators for sunlight induced polymerization. *Eur. Polym. J.*, 147, 110331.
- [121] Sun, K., Chen, H., Zhang, Y., Morlet-Savary, F., Graff, B., Xiao, P., Dumur, F., Lalevée, J., 2021. High-performance sunlight induced polymerization using novel push-pull dyes with high light absorption properties. *Eur. Polym. J.*, 151, 110410.
- [122] Santos, W.G., Schmitt, C.C., Neumann, M.G., 2013. Polymerization of HEMA photoinitiated by the Safranin/diphenylborinate system. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 252, 124-130.
- [123] Nejadebrahim, A., Ebrahimi, M., Allonas, X., Croutxé-Barghorn, C., Ley, C., Métral, B., 2019. A new safranin based three-component photoinitiating system for high resolution and low shrinkage printed parts *via* digital light processing. *RSC Adv.*, 9, 39709-39720.
- [124] Kabatc, J., Kostrzevska, K., Jurek, K., 2016. Squaric acid derivative effects on the kinetics of photopolymerization of different monomers. *RSC Adv.*, 6, 74715-74725.
- [125] Kostrzevska, K., Ortyl, J., Dobosz, R., Kabatc, J., 2017. Squarylium dye and onium salts as highly sensitive photoradical generators for blue light. *Polym. Chem.*, 8, 3464-3474.
- [126] Giacoletto, N., Ibrahim-Ouali, M., Dumur, F., 2021. Recent advances on squaraine-based photoinitiators of polymerization. *Eur. Polym. J.*, 150, 110427.
- [127] Aydogan, B., Gunbas, G.E., Durmus, A., Toppare, L., Yagci, Y., 2010. Highly conjugated thiophene derivatives as new visible light sensitive photoinitiators for cationic polymerization. *Macromolecules*, 43, 101-106.
- [128] Xiao, P., Dumur, F., Thirion, D., Fagour, S., Vacher, A., Sallenave, X., Morlet-Savary, F., Graff, B., Fouassier, J.P., Gignes, D., Lalevée, J., 2013. Multicolor photoinitiators for radical and cationic polymerization: Monofunctional vs polyfunctional thiophene derivatives. *Macromolecules*, 46, 6786-6793.
- [129] Dumur, F., 2022. Recent advances on visible light Thiophene-based photoinitiators of polymerization. *Eur. Polym. J.*, 169, 111120.
- [130] Karaca, N., Ocal, N., Arsu, N., Jockusch, S., 2016. Thioxanthone-benzothiophenes as photoinitiator for free radical polymerization. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 331, 22-28.
- [131] Chi, T., Somers, P., Wilcox, D.A., Schuman, A.J., Johnson, J.E., Liang, Z., Pan, L., Xu, X., Boudouris, B.W., 2021. Substituted thioxanthone-based photoinitiators for efficient two-photon direct laser writing polymerization with two-color resolution. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 3, 1426-1435.
- [132] Wang, Y., Chen, R., Liu, D., Peng, C., Wang, J., Dong, X., 2023. New functionalized thioxanthone derivatives as type I photoinitiators for polymerization under UV-Vis LEDs. *New J. Chem.*, 47, 5330-5337.
- [133] Tehfe, M.A., Dumur, F., Telitel, S., Gignes, D., Contal, E., Bertin, D., Morlet-Savary, F., Graff, B., Fouassier, J.P., Lalevée, J., 2013. Zinc-based, metal complexes as new photocatalysts in polymerization initiating systems. *Eur. Polym. J.*, 49, 1040-1049.

- [134] Telitel, S., Dumur, F., Telitel, S., Soppera, O., Lepeltier, M., Guillaneuf, Y., Poly, J., Morlet-Savary, F., Fioux, P., Fouassier, J.P., Gigmes, D., Lalevée, J., 2015. Photoredox catalysis using a new iridium complex as an efficient toolbox for radical, cationic and controlled polymerizations under soft blue to green lights. *Polym. Chem.*, 6, 613-624.
- [135] Borjigin, T., Noirbent, G., Gigmes, D., Xiao, P., Dumur, F., Lalevée, J., 2022. The new LED-sensitive photoinitiators of polymerization: Cooper complexes in free radical and cationic photoinitiating systems and application in 3D printing. *Eur. Polym. J.*, 162, 110885.
- [136] Dumur, F., 2021. Recent advances on ferrocene-based photoinitiating systems. *Eur. Polym. J.*, 147, 110328.
- [137] Dumur, F., 2022. Recent advances on benzylidene cyclopentanones as visible light photoinitiators of polymerization. *Eur. Polym. J.*, 181, 111639.
- [138] Dumur, F., 2023. Recent advances on water-soluble photoinitiators of polymerization. *Eur. Polym. J.*, 189, 111942.
- [139] Dumur, F., 2023. Recent advances on photobleachable visible light photoinitiators of polymerization. *Eur. Polym. J.*, 186, 111874.
- [140] Xiao, P., Zhang, J., Dumur, F., Tehfe, M.A., Morlet-Savary, F., Graff, B., Gigmes, D., Fouassier, J.P., Lalevée, J., 2015. Visible light sensitive photoinitiating systems: Recent progress in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions. *Prog. Polym. Sci.*, 41, 32-66.
- [141] Hola, E., Topa, M., Chachaj-Brekiesz, A., Pilch, M., Fiedor, P., Galek, M., Ortyl, J., 2020. New, highly versatile bimolecular photoinitiating systems for free-radical, cationic and thiol-ene photopolymerization processes under low light intensity UV and visible LEDs for 3D printing. *RSC Adv.*, 10, 7509.
- [142] Abdallah, M., Hijazi, A., Lin, J.T., Graff, B., Dumur, F., Lalevée, J., 2020. Couamrin derivatives as photoinitiators in photo-oxidation and photo-reduction processes and a kinetic model for simulations of the associated polymerization profiles. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2, 2769-2780.
- [143] Huang, T.L., Chen, Y.C., 2021. Ketone number and substitution effect of benzophenone derivatives on the free radical photopolymerization of visible-light type-II photoinitiators. *Polymers*, 13, 1801.
- [144] Breloy, L., Brezová, V., Barbieriková, Z., Ito, Y., Akimoto, J., Chiappone, A., Abbad-Andaloussi, S., Malval, J.P., Versace, D.L., 2022. Methacrylated quinizarin derivatives for visible-light mediated photopolymerization: Promising applications in 3D-printing biosourced materials under LED@405 nm. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 4, 210-228.
- [145] Li, Y., Shaukat, U., Schlögl, S., Xue, T., Li, J., Nie, J., Zhu, X., 2023. A pyrrole-carbazole photoinitiator for radical and cationic visible light LED photopolymerization. *Eur. Polym. J.*, 182, 111700.
- [146] Cohen, S., Lacher, J.R., Park, J.D., 1959. Diketocyclobutenediol. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3480.
- [147] Treibs, A., Jacob, K., 1965. Cyclotrimethine dyes derived from squaric acid. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 4, 694.
- [148] Tang, L., Sharma, S., Pandey, S.S., 2022. Synthesis and characterization of newly designed and highly solvatochromic double squaraine dye for sensitive and selective recognition towards Cu²⁺. *Molecules*, 27, 6578.
- [149] Sprenger, H.E., Ziegenbein, W., 1968. Cyclobutenedylium dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7, 530-534.
- [150] Xia, G., Wang, H., 2017. Squaraine dyes: The hierarchical synthesis and its application in optical detection. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 31, 84-113.

- [151] Lynch, D.E., 2015. Pyrrolyl squaraines – fifty golden years. *Metals*, 5, 1349-1370.
- [152] Rao, G.H., Rana, P.J.S., Islam, A., Singh, P., 2018. Synthesis of multichromophoric asymmetrical squaraine sensitizer *via* C-H arylation for see-through photovoltaic. *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, 4786-4793.
- [153] Dereje, D.M., Pontremoli, C., Moran Plata, M.J., Visentin, S., Barbero, N., 2022. Polymethine dyes for PDT: recent advances and perspectives to drive future applications. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 21, 397-419.
- [154] Kaczmarek-Kędziera, A., Żuchowski, P.S., Kędziera, D., 2020. Nature of intermolecular interaction in squaraine dimers. *Sci. Rep.*, 10, 19670.
- [155] Chetti, P., Tripathi, A., 2018. A comparative computational study of C-N and C-C bonding visible to NIR absorbing croconines. *J. Mol. Struct.*, 1155, 561-567.
- [156] Bassal, F., Laurent, A.D., Guennic, B.L., Jacquemin, D., 2017. Exploring the excited-states of squaraine dyes with TD-DFT, SOS-CIS(D) and ADC(2). *Dyes Pigm.*, 138, 169-175.
- [157] Friães, S., Lima, E., Boto, R.E., Ferreira, D., Fernandes, J.R., Ferreira, L.F.V., Silva, A.M., Reis, L.V., 2019. Photophysicochemical properties and in vitro phototherapeutic effects of iodoquinoline- and benzothiazole-derived unsymmetrical squaraine cyanine dyes. *Appl. Sci.*, 9, 5414.
- [158] Illina, K., MacCuaig, W.M., Laramie, M., Jeouty, J.N., McNally, L.R., Henary, M., 2020. Squaraine dyes: Molecular design for different applications and remaining challenges. *Bioconjugate Chem.*, 31, 194-213.
- [159] Qiao, W., Li, Z., 2022. Recent progress of squaraine-based fluorescent materials and their biomedical applications. *Symmetry*, 14, 966.
- [160] Prostota, Y., Kachkovsky, O.D., Reis, L.V., Santos, P.F., 2013. New unsymmetrical squaraine dyes derived from imidazo[1,5-a]pyridine. *Dyes Pigm.*, 96, 554-562.
- [161] Hu, L., Yan, Z., Xu, H., 2013. Advances in synthesis and application of near-infrared absorbing squaraine dyes. *RSC Adv.*, 3, 7667-7676.
- [162] Martins, T.D., Lima, E., Boto, R.E., Ferreira, D., Fernandes, J.R., Almeida, P., Ferreira, L.F.V., Silva, A.M., Reis, L.V., 2020. Red and near-infrared absorbing dicyanomethylene squaraine cyanine dyes: Photophysicochemical properties and anti-tumor photosensitizing effects. *Materials*, 13, 2083.
- [163] Diehl, K.L., Bachman, J.L., Anslyn, E.V., 2017. Tuning thiol addition to squaraines by ortho-substitution and the use of serum albumin. *Dyes Pigm.*, 141, 316-324.
- [164] Balcerak, A., Iwińska, K., Kabatc, J., 2019. Novel 1,3-*bis*(*p*-substituted phenylamino)squaraine dyes. The synthesis and spectroscopic studies. *Dyes Pigm.*, 170, 107596.
- [165] Bondar, M.V., Faryadras, S., Munera, N., Chang, H.J., Uddin, M., Belfield, K.D., Kachkovsky, O.D., Van Stryland, E.W., Hagan, D.J., 2022. New two-photon absorbing squaraine derivative with efficient near-infrared fluorescence, superluminescence, and high photostability. *J. Phys. Chem. B*, 126, 3897-3907.
- [166] Jachak, M., Khopkar, S., Mehta, V., Bhise, R., Shankarling, G., 2022. Synthesis of A²-D²-A¹-D¹ type red-emitting unsymmetrical squaraine dye: Influence of additional pyridine moiety on photophysical, electrochemical, photo and thermal stability. *Spectrochim. Acta A, Mol. Bimol. Spectrosc.*, 273, 121019.
- [167] Kabatc, J., Kostrzewska, K., Jurek, K., Dobosz, R., Orzeł, Ł., 2016. 1,3-*Bis*(phenylamino)squaraine – Photophysical and photochemical properties. *Dyes Pigm.*, 127, 179-186.
- [168] Bernhardt, R., Manrho, M., Zablocki, J., Rieland, L., Lützen, A., Schiek, M., Meerholz, K., Zhu, J., Jansen, T.L.C., Knoester, J., Van Loosdrecht, P.H.M., 2022. Structural disorder as the origin of optical properties and spectral dynamics in

- squaraine nano-aggregates. *J. Am. Chem. Soc.*, 144, 19372-19381.
- [169] Shen, C.A., Bialas, D., Hecht, M., Stepanenko, V., Sugiyasu, K., Würthner, F., 2021. Polymorphism in squaraine dye aggregates by self-assembly pathway differentiation: Panchromatic tubular dye nanorods versus J-aggregate nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 11949-11958.
- [170] Rao, G.H., Rana, P.J.S., Chitumalla, R.K., Jang, J., Singh, S.P., 2018. Molecular engineering and structure-related properties of squaraine dyes based on the core and wings concept. *ACS Omega*, 3, 15416-15425.
- [171] Khopkar, S., Shankarling, G., 2019. Synthesis, photophysical properties and applications of NIR absorbing unsymmetrical squaraines: A review. *Dyes Pigm.*, 170, 107645.
- [172] Qin, C., Wong, W.Y., Han, L., 2013. Squaraine dyes for-dye sensitized solar cells: Recent advances and future challenges. *Chem. Asian J.*, 8, 1706-1719.
- [173] He, J., Jo, Y.J., Sun, X., Qiao, W., Ok, J., Kim, T.i., Li, Z., 2021. Squaraine dyes for photovoltaic and biomedical applications. *Adv. Funct. Mater.*, 31, 2008201.
- [174] He, Y., Mei, J., Zhou, M., Zhang, Y., Liang, Q., Xu, S., Li, Z., 2022. Colorimetric and fluorescent probe for highly selective and sensitive recognition of Cu²⁺ and Fe³⁺ based on asymmetric squaraine dye. *Inorg. Chem. Commun.*, 142, 109592.
- [175] Sun, J., Li, Y., Shen, S., Yan, Q., Xia, G., Wang, H., 2020. A squaraine-based fluorescence turn on chemosensor with ICT character for highly selective and sensitive detection of Al³⁺ in aqueous media and its application in living cell imaging. *Spectrochim. Acta A, Mol. Bimol. Spectrosc.*, 228, 117590.
- [176] Liu, X., Li, N., Xu, M.M., Jiang, C., Wang, J., Song, G., Wang, Y., 2018. Dual sensing performance of 1,2-squaraine for the colorimetric detection of Fe³⁺ and Hg²⁺ ions. *Materials*, 11, 1998.
- [177] Sun, J., Zheng, X., Wu, X., Li, D., Xia, G., Yu, S., Yu, Q., Wang, H., 2017. A squaraine-based sensor for colorimetric detection of CO₂ gas in aqueous medium through an unexpected recognition mechanism: experiment and DFT calculation. *Anal. Methods*, 9, 6830-6838.
- [178] Du, B., Geng, S., Cao, W., Guo, L., Xu, J., Huang, F., Chen, L., 2023. Investigation of the colorimetric characteristics of VX in squaraine-based solutions. *Chemosensors*, 11, 137.
- [179] Gomes, V.S.D., Boto, R.E.F., Almeida, P., Coutinho, P.J.G., Pereira, M.R., Gonçalves, M.S.T., Reis, L.V., 2021. Squaraine dyes as serum albumins probes: Synthesis, photophysical experiments and molecular docking studies. *Bioorg. Chem.*, 115, 105221.
- [180] Yu, L., Zhang, Y., Zhao, H., Fan, J., 2021. A squaraine dye for detection of HSA based on disassembling dimers to monomers. *Microchem. J.*, 165, 106172.
- [181] Butnarusu, C., Barbero, N., Viscardi, G., Visentin, S., 2021. Unveiling the interaction between PDT active squaraines with ctDNA; A spectroscopic study. *Spectrochim. Acta A, Mol. Bimol. Spectrosc.*, 250, 119224.
- [182] Pontremoli, C., Moran Plata, M.J., Dereje, D.M., Sansone, E., Chinigò, G., Fiorio Pla, A., Visentin, S., Barolo, C., Barbero, N., 2023. The effect of substitutions on squaraine and cyanine dyes on their photodynamic activity. *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, 41, 103484.
- [183] Lima, E., Barroso, A.G., Sousa, M.A., Ferreira, O., Boto, R.E., Fernandes, J.R., Almeida, P., Silvestre, S.M., Santos, A.O., Reis, L.V., 2022. Picolylamine-functionalized benz[e]indole squaraine dyes: Synthetic approach, characterization and in vitro efficacy as potential anticancer phototherapeutic agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 229, 114071.

- [184] Toksoy, A., Sonkaya, Ö., Erkan, D.S., Gulen, R.B., Algi, M.P., Algi, F., 2022. Norsquaraine endowed with anticancer and antibacterial activities. *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, 40, 103110.
- [185] He, Y., Zhou, W., Wu, F., Li, M., Wang, E., 2004. Photoreaction and photopolymerization studies on squaraine dyes/iodonium salts combination. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 162, 463-471.
- [186] Xiao, P., Dumur, F., Bui, T.T., Goubard, F., Graff, B., Morlet-Savary, F., Fouassier, J.P., Gigmès, D., Lalevée, J., 2013. Panchromatic photopolymerizable cationic films using indoline and squaraine dye based photoinitiating systems. *ACS Macro Lett.*, 2, 736-740.
- [187] Balcerak, A., Kabatc, J., 2022. Recent progress in the development of highly active dyeing photoinitiators based on 1,3-bis(*p*-substituted phenylamino)squaraines for radical polymerization of acrylates. *Polym. Chem.*, 13, 1787-1812.
- [188] Bonett, R., Motevalli, M., Siu, J., 2004. Squaraines based on 2-arylpyrroles. *Tetrahedron*, 60, 8913-8918.
- [189] Kubota, Y., Tsukamoto, M., Ohnishi, K., Jin, J., Funabiki, K., Matsui, M., 2017. Synthesis and fluorescence properties of novel squarylium-boron complexes. *Org. Chem. Front.*, 4, 1522-1527.
- [190] Kabatc, J., Kostrzewska, K., Kozak, M., Balcerak, A., 2016. Visible light photoinitiating systems based on squaraine dye: kinetic, mechanistic and laser flash photolysis studies. *RSC Adv.*, 6, 103851-103863.
- [191] Kostrzewska, K., Balcerak, A., Dobosz, R., Kabatc, J., 2017. Sole *N*-alkoksonionowe jako koinicjatory w procesie polimeryzacji rodnikowej sensybilizowanej przez barwnik skwarynowy w zakresie światła UV-Vis. *Przem. Chem.*, 96/7, 1503-1507.
- [192] Qin, X., Ding, G., Gong, Y., Jing, C., Peng, G., Liu, S., Niu, L., Zhang, S., Luo, Z., Li, H., Gao, F., 2016. Stilbene-benzophenone dyes for free radical initiating polymerization of methyl methacrylate under visible light irradiation. *Dyes Pigm.*, 132, 27-40.
- [193] Kabatc, J., Kostrzewska, K., Dobosz, R., Orzeł, Ł., Jurek, K., 2017. *N*-alkoxy-pyridinium salts as coiniciators in radical polymerization: Synthesis and photochemical properties. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 55, 2840-2850.
- [194] Kabatc, J., Kostrzewska, K., Jurek, K., Kozak, M., Balcerak, A., Orzeł, Ł., 2017. New squaraine-based two-component initiation systems for UV-blue light induced radical polymerization: Kinetic and time-resolved laser spectroscopy studies. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 55, 471-484.
- [195] Kabatc, J., Iwińska, K., Balcerak, A., Kwiatkowska, D., Skotnicka, A., Czech, Z., Bartkowiak, M., 2020. Onium salts improve the kinetics of photopolymerization of acrylate activated with visible light. *RSC Adv.*, 10, 24817-24829.
- [196] Balcerak, A., Kwiatkowska, D., Iwińska, K., Kabatc, J., 2020. Highly efficient UV-Vis light activated three-component photoinitiators composed of *tris*(trimethylsilyl)silane for polymerization of acrylates. *Polym. Chem.*, 11, 5500-5511.
- [197] Balcerak, A., Kabatc, J., Czech, Z., Nowak, M., Mozelewska, K., 2021. High-performance UV-Vis light induces radical photopolymerization using novel 2-aminobenzothiazole-based photosensitizers. *Materials*, 14, 7814.
- [198] Balcerak, A., Kwiatkowska, D., Kabatc, J., 2022. Novel photoinitiators based on difluoroborate complexes of squaraine dyes for radical polymerization of acrylates upon visible light. *Polym. Chem.*, 13, 220-234.

STRESZCZENIE

Pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu jako innowacyjne fotosensybilizatory w procesie polimeryzacji rodnikowej akrylanów

mgr inż. Alicja Balcerak-Woźniak

Słowa kluczowe: pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu, barwniki skwarynowe, fotosensybilizator, fotoinicjator, polimeryzacja rodnikowa

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy zastosowania nowych pochodnych 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu jako absorberów promieniowania w układach fotoinicjujących proces polimeryzacji. W ramach prac doświadczalnych zsyntezowano kilkanaście symetrycznych barwników skwarynowych. Omówiono właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne tych związków, a także zbadano pod kątem przydatności jako fotosensybilizatorów w procesie polimeryzacji rodnikowej akrylanów.

Chemiczna modyfikacja struktury barwników skwarynowych poprzez wprowadzenie różnych podstawników elektronodonorowych do układu typu donor-akceptor-donor umożliwia otrzymanie nowych pochodnych kwasu kwadratowego o odmiennych właściwościach spektroskopowych.

Zaproponowane pochodne kwasu kwadratowego w obecności odpowiedniego koinicjatora (boran, sól jodoniowa, sól *N*-alkoksoniowa, *tris*(trimetylokrzem)krzem lub *N*-winylokarbazol) tworzą efektywne dwu- i trójskładnikowe systemy fotoinicjujące polimeryzację rodnikową akrylanów w zakresie światła UV-Vis. Szybkość inicjowania polimeryzacji zależy od struktury fotosensybilizatora i koinicjatora, a także od ich stężenia w mieszaninie polimeryzującej. Jednym ze sposobów poprawy parametrów kinetycznych fotopolimeryzacji, takich jak szybkość polimeryzacji oraz stopień konwersji monomeru jest wprowadzenie do bimolekularnego układu fotoinicjującego drugiego koinicjatora. Połączenie absorbera promieniowania z dwoma różnymi koinicjatorami prowadzi do zwiększenia stężenia rodników inicjujących.

W barwnikowych układach fotoinicjujących na bazie skwaryn, tworzenie rodników inicjujących następuje w wyniku fotoindukowanego procesu przeniesienia elektronu pomiędzy wzbudzoną cząsteczką barwnika a koinicjatorem. Barwniki skwarynowe w obecności soli boranowych ulegają fotoredukcji. W układach zawierających sole oniowe, pochodne kwasu kwadratowego pełnią rolę donora elektronu.

ABSTRACT

3,4-Dihydroxycyclobut-3-ene-1,2-dione derivatives as innovative photosensitizers in the radical polymerization of acrylates

Alicja Balcerak-Woźniak, M.Sc.

Keywords: 3,4-dihydroxycyclobut-3-ene-1,2-dione derivatives, squaraine dyes, photosensitizer, photoinitiator, radical polymerization

The presented PhD dissertation concerns on the use of new 3,4-dihydroxycyclobut-3-ene-1,2-dione derivatives as light absorbers in photoinitiating systems for polymerization process. As part of the experimental work, a several of symmetrical squaraine dyes were synthesized. The spectroscopic and electrochemical properties of these compounds were discussed, and they were also examined for their suitability as photosensitizers in the radical polymerization process of acrylates.

The structure of squaraine dyes may be easily modified. The introduction of various electron-donating substituents into the donor-acceptor-donor system enables obtaining of new square acid derivatives with different spectroscopic properties.

The proposed square acid derivatives in a presence of a suitable co-initiator (borate salt, iodonium salt, *N*-alkoxonium salt, *tris*(trimethylsilyl)silane or *N*-vinylcarbazole) give the efficient two- and three-component photoinitiating systems for radical polymerization of acrylates in the UV-Vis range. The effectiveness of initiation of polymerization depends on the structure of the photosensitizer and co-initiator, as well as on their concentration in the polymerization mixture. One of the methods to improve the kinetic parameters of photopolymerization, such as the rate of polymerization and the degree of monomer conversion, is an addition of a second co-initiator to the bimolecular photoinitiation system. The combination of a light absorber with two different co-initiators leads to an increase in the concentration of initiating radicals.

In dyeing photoinitiating systems based on squaraines, the formation of initiating radicals occurs as a result of the photoinduced electron transfer process between an excited dye molecule and a co-initiator. Squaraine dyes undergo photoreduction in a presence of borate salts. In systems containing onium salts, square acid derivatives act as an electron donor.

DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA

Indeks Hirscha (według bazy Scopus na dzień 05.09.2023 r.): 7

Sumaryczna punktacja MEiN publikacji naukowych wchodzących w skład dorobku naukowego: **1285 pkt.**

Sumaryczny Impact Factor publikacji naukowych wchodzących w skład dorobku naukowego: **51,483**

Publikacje naukowe

1. Kabatc J., Kostrzewska K., Kozak M., **Balcerak A.**, Visible light photoinitiating systems based on squaraine dye: kinetic, mechanistic and laser flash photolysis studies, *RSC Adv.*, 2016, 6, 103851-103863.
Punktacja MEiN: 35, Impact Factor: 3,108
2. Kostrzewska K., **Balcerak A.**, Dobosz R., Kabatc J., Sole *N*-alkoksonionowe jako koinicjatory w procesie polimeryzacji rodnikowej sensybilizowanej przez barwnik skwarynowy w zakresie światła UV-Vis, *Przem. Chem.*, 2017, 96, 1503-1507.
Punktacja MEiN: 15, Impact Factor: 0,399
3. Kabatc J., Kostrzewska K., Jurek K., Kozak M., **Balcerak A.**, Orzeł Ł., New squaraine-based two-component initiation systems for UV-blue light induced radical polymerization: Kinetic and time-resolved laser spectroscopy studies, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, 55, 471-484.
Punktacja MEiN: 35, Impact Factor: 2,588
4. **Balcerak A.**, Iwińska K., Kabatc J., Novel 1,3-*bis*(*p*-substituted phenylamino)squaraine dyes. The synthesis and spectroscopic studies, *Dyes Pigm.*, 2019, 170, 107596.
Punktacja MEiN: 100, Impact Factor: 4,613
5. **Balcerak A.**, Kabatc J., The photooxidative sensitization of *bis*(*p*-substituted diphenyl)iodonium salts in the radical polymerization of acrylates, *RSC Adv.*, 2019, 9, 28490-28499.
Punktacja MEiN: 100, Impact Factor: 3,119
6. **Balcerak A.**, Kabatc J., Bimolecular fluorescence quenching of benzoxazole/benzothiazole-based functional dyes, *J. Mol. Liq.*, 2020, 313, 113489.
Punktacja MEiN: 100, Impact Factor: 6,165
7. Kabatc J., Iwińska K., **Balcerak A.**, Kwiatkowska D., Skotnicka A., Czech Z., Bartkowiak M., Onium salts improve the kinetics of photopolymerization of acrylate activated with visible light, *RSC Adv.*, 2020, 10, 24817-24829.
Punktacja MEiN: 100, Impact Factor: 3,361
8. **Balcerak A.**, Kwiatkowska D., Iwińska K., Kabatc J., Highly efficient UV-Vis light activated three-component photoinitiators composed of *tris*(trimethylsilyl)silane for polymerization of acrylates, *Polym. Chem.*, 2020, 11, 5500-5511.
Punktacja MEiN: 140, Impact Factor: 5,582

9. **Balcerak A.**, Kabatc J., Czech Z., Nowak M., Mozelewska K., High-performance UV-Vis light induces radical photopolymerization using novel 2-aminobenzothiazole-based photosensitizers, *Materials*, 2021, 14, 7814.
Punktacja MEiN: 140, Impact Factor: 3,748
10. **Balcerak A.**, Kwiatkowska D., Kabatc J., Novel photoinitiators based on difluoroborate complexes of squaraine dyes for radical polymerization of acrylates upon visible light, *Polym. Chem.*, 2022, 13, 220-234.
Punktacja MEiN: 140, Impact Factor: 4,600
11. **Balcerak A.**, Kabatc J., Recent progress in the development of highly active dyeing photoinitiators based on 1,3-bis(*p*-substituted phenylamino)squaraines for radical polymerization of acrylates, *Polym. Chem.*, 2022, 13, 1787-1812.
Punktacja MEiN: 140, Impact Factor: 4,600
12. **Balcerak A.**, Kabatc-Borc J., Czech Z., Bartkowiak M., Latest advances in highly efficient dye-based photoinitiating systems for radical polymerization, *Polymers*, 2023, 15, 1148.
Punktacja MEiN: 100, Impact Factor: 5,000
13. Bednarczyk P., **Balcerak-Woźniak A.**, Kabatc-Borc J., Czech Z., High potential of new dyeing photoinitiators for fast curing of (meth)acrylate compositions under low intensity UV-Vis light, *Polym. Chem.*, 2023, 14, 3931-3949.
Punktacja MEiN: 140, Impact Factor: 4,600

Monografie pokonferencyjne

1. **Balcerak A.**, Kabatc J., Nowe dwuskładnikowe układy fotoinicjujące: barwnik hemicyjaninowy/koinicjator w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej monomerów akrylanowych, XXIV Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Wyd. TEMPO, Wrocław, 2019, str. 11-14, ISBN: 978-83-86520-24-4.
2. **Balcerak A.**, Kabatc J., Nowe bimolekularne fotoinicjatory: barwnik skwarynowy/sól jodoniowa inicjujące polimeryzację rodnikową akrylanów w zakresie światła UV-Vis, XXV Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Wyd. TEMPO, Wrocław, 2021, str. 19-22, ISBN: 978-83-86520-25-1.
3. **Balcerak A.**, Kabatc-Borc J., Barwniki skwarynowe jako fotosensybilizatory w systemach inicjujących polimeryzację rodnikową akrylanów, XXVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Wyd. TEMPO, Wrocław, 2023, str. 11-14, ISBN: 978-83-86520-26-8.

Udział w konferencjach naukowych

▪ sposób prezentacji wyników – referat

1. **Balcerak A.**, Kabatc J., Barwniki skwarynowe jako sensybilizatory polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA inicjowanej promieniowaniem UV-Vis, V Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce”, Gdańsk 15.05.2017 r.

2. **Balcerak A.**, Kabatc J., Pochodna 2-metylobenzoksazolu jako sensybilizator w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej wielofunkcyjnych akrylanów, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię...”, Bydgoszcz 28-29.06.2019 r.
3. **Balcerak-Woźniak A.**, Kabatc-Borcz J., Barwniki skwarynowe jako fotosensybilizatory w systemach inicjujących polimeryzację rodnikową akrylanów, XXVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Karpacz 11-14.09.2023 r.

▪ **sposób prezentacji wyników – poster**

1. **Balcerak A.**, Kabatc J., Synteza i właściwości spektroskopowe nowych barwników skwarynowych, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię...”, Bydgoszcz 28-29.06.2019 r.
2. **Balcerak A.**, Kabatc J., Nowe dwuskładnikowe układy fotoinicjujące: barwnik hemicyjaninowy/koinicjator w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej monomerów akrylanowych, XXIV Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Zakopane 15-18.09.2019 r.
3. **Balcerak A.**, Kwiatkowska D., Kabatc J., The use of new three-component photoinitiators activated by UV-Vis light with tris(trimethylsilyl)silane in the acrylate polymerization process, 6th Virtual European Symposium of Photopolymer Science, konferencja międzynarodowa online, 15-17.06.2021 r.
4. **Balcerak A.**, Kabatc J., Nowe bimolekularne fotoinicjatory: barwnik skwarynowy/sól jodoniowa inicjujące polimeryzację rodnikową akrylanów w zakresie światła UV-Vis, XXV Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Szklarska Poręba 06-09.09.2021 r.

Zgłoszenia patentowe

1. Numer zgłoszenia P.438370
Data zgłoszenia 07.07.2021 r.
Zgłaszający Bednarczyk P., **Balcerak A.**
Nazwa zgłoszenia Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów i jego zastosowanie
2. Numer zgłoszenia P.438371
Data zgłoszenia 07.07.2021 r.
Zgłaszający Bednarczyk P., **Balcerak A.**
Nazwa zgłoszenia Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową tworzyw sztucznych i jego zastosowanie
3. Numer zgłoszenia P.439223
Data zgłoszenia 14.10.2021 r.
Zgłaszający Kabatc J., **Balcerak A.**
Nazwa zgłoszenia Kompozycja fotoinicjująca polimeryzację

Udział w projektach badawczych

- | | |
|------------------|--|
| Nazwa projektu | Projekt Opus 6 |
| Finansowanie | Narodowe Centrum Nauki w Krakowie |
| Numer projektu | 2013/11/B/ST5/01281 |
| Tytuł projektu | Nowe barwnikowe układy inicjujące fotopolimeryzację w zakresie światła widzialnego |
| Rola w projekcie | Wykonawca |
- | | |
|------------------|---|
| Nazwa projektu | Projekt programu Lider X |
| Finansowanie | Narodowe Centrum Badań i Rozwoju |
| Numer projektu | LIDER/16/0102/L-10/18/NCBR/2019 |
| Tytuł projektu | Inteligentne powłoki lakierowe sieciowane technikami UV/LED |
| Rola w projekcie | Główny wykonawca etapu 3 projektu |

Staże w ośrodkach naukowych i przemyśle

- | | |
|------------------|---|
| Nazwa instytucji | Polcoat Sp. z o.o. sp. k.
ul. Przemysłowa 22, 85-758 Bydgoszcz |
| Wymiar stażu | 8 tygodni w terminie 15.06.2021 r. – 30.09.2021 r. |
- | | |
|------------------|---|
| Nazwa instytucji | Międzynarodowe Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin |
| Wymiar stażu | 3 tygodnie w terminie 15.11.2021 r. – 05.12.2021 r. |

Nagrody i wyróżnienia

- | | |
|-----------------|---|
| Rodzaj nagrody | Złoty medal |
| Autorzy | Skotnicka A., Kabatc-Borczy J., Balcerak A. |
| Tytuł wynalazku | Innovative photoinitiating composition for polymeric fluorescent coatings |
| Wydarzenie | Targi E-NNOVATE 2022, 08-10 czerwca 2022, Polska |
- | | |
|-----------------|--|
| Rodzaj nagrody | Nagroda specjalna „Special Award Croatia Inova International Invention Show” |
| Autorzy | Skotnicka A., Kabatc-Borczy J., Balcerak A. |
| Tytuł wynalazku | Innovative photoinitiating composition for polymeric fluorescent coatings |
| Wydarzenie | Targi E-NNOVATE 2022, 08-10 czerwca 2022, Polska |

Pełnione funkcje

- od 29.01.2020 r. Członek Zespołu ds. Promocji Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej
- od 01.10.2020 r. Członek Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne
- od 18.03.2021 r. Doradca bazy danych Reaxys na Polskę