



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Diplomsko delo

# **KEMILUMINISCENCA KOT VIR FOTOPOLIMERIZACIJE**

Avgust, 2015

Petra Utroša



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Petra Utroša

# **Kemiluminiscenca kot vir fotopolimerizacije**

Diplomsko delo

Maribor, 2015



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

# **Kemiluminiscenca kot vir fotopolimerizacije**

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa I. stopnje

Študent: Petra Utroša

Študijski program: univerzitetni študijski program I. stopnje Kemija

Predvideni strokovni naslov: diplomirana kemičarka (UN)

Mentor: doc. dr. Jernej Iskra

Komentor: red. prof. dr. Peter Krajnc

Maribor, 2015



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Številka: K1005345

Datum: 10.03.2015

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 46/2012)

izdajam

### SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

**Petra Utroša**, študent-ka univerzitetnega študijskega programa 1. stopnje KEMIJA, lahko izdela diplomsko delo.

Mentor-ica: doc. dr. Jernej Iskra

Somentor-ica: red. prof. dr. Peter Krajnc

**Naslov diplomskega dela:**

KEMILUMINISCENCA KOT VIR FOTOPOLIMERIZACIJE

**Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:**

CHEMILUMINESCENCE AS SOURCE OF PHOTOPOLYMERIZATION

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo diplomskega dela« in ga oddati v treh izvodih ter en izvod elektronske verzije do 30.09.2015 v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv



FAKULTETA ZA KEMIJO IN  
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DEKAN:

red. prof. dr. Željko Knez

## Kazalo

Kazalo .....	I
Izjava.....	II
Zahvala .....	III
Povzetek.....	IV
Abstract.....	V
Seznam tabel.....	VI
Seznam slik.....	VII
Seznam shem .....	VIII
Uporabljeni simboli in kratice .....	IX
1 Uvod in opredelitev problema.....	1
2 Eksperimentalni del.....	4
2.1 Materiali .....	4
2.2 Laboratorijske metode .....	5
2.2.1 Sinteza bis(2,4,6-triklorofenil) oksalata 2 s predhodno pripravo fenolata .....	5
2.2.2 Sinteza bis(2,4,6-triklorofenil) oksalata iz fenola.....	6
2.2.3 Reakcija kemiluminiscence .....	7
2.2.4 Polimerizacija pod UV svetlobo .....	8
2.2.5 Polimerizacija pod pogoji kemiluminiscence .....	8
2.2.6 Polimerizacija v emulziji .....	8
2.2.7 Polimerizacija s kemiluminiscenco .....	8
2.3 Laboratorijski instrumenti.....	9
2.3.1 NMR spektrometer .....	9
2.3.2 Optični mikroskop .....	9
2.3.3 UV komora .....	10
2.3.4 Elektronsko mešalo.....	10
3 Rezultati in diskusija .....	11
3.1 Sinteza bis(2,4,6-triklorofenil) oksalata.....	11
3.2 Reakcija kemiluminiscence .....	13
3.3 Polimerizacija pod UV svetlobo .....	15
3.4 Polimerizacija pod pogoji CL .....	18
3.5 Polimerizacija v emulziji .....	19
3.6 Polimerizacija s kemiluminiscenco.....	20
4 Zaključek.....	21
5 Literatura .....	22
6 Priloge .....	23
6.1 NMR spekter TCPO.....	23
6.2 FTIR spekter TCPO .....	24
Izjava o istovetnosti tiskane in elektronske verzije .....	25

## Izjava

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelal/a sam/a, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledal/a sem literaturo s področja diplomskega dela po naslednjih geslih:

**Vir:** Web of Knowledge (apps.webofknowledge.com)

<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
chemiluminesc* IN photopolymerization	20
chemiluminesc* IN hydrogen peroxide IN *polymer*	221
peroxalate IN *polymer*	15

**Vir:** COBISS/OPAC (<http://www.cobiss.si/scripts/cobiss?ukaz=getid>, COBIB.SI)

<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
kemiluminesc* IN polimer*	3
peroksalat IN polimer*	0

**Skupno število pregledanih člankov:** 34

**Skupno število pregledanih knjig:** 1

Maribor, avgust 2015

Petra Utroša

## Zahvala

Zahvaljujem se spoštovanemu mentorju doc. dr. Jerneju Iskri in komentorju red. prof. dr. Petru Krajncu za usmerjanje in pomoč pri delu ter nasvete pri pisanju diplome. Za pomoč in potrpežljivost v laboratoriju se zahvaljujem tudi Marku Turnšku in ostalim sodelavcem v Laboratoriju za organsko kemijo ter polimerno kemijo in tehnologijo Univerze v Mariboru. Prav tako bi se zahvalila sodelavcem v Laboratoriju za organsko in bioorgansko kemijo Inštituta »Jožef Stefan«, ki so omogočili sodelovanje in uporabo optičnega mikroskopa ter pomoč pri NMR spektrih.

Hvala tudi družini in prijateljem za spodbudo.

## Kemiluminiscenca kot vir fotopolimerizacije

### Povzetek

V tem diplomskem delu je raziskana možnost uporabe kemiluminiscence kot vira fotopolimerizacije. Pri fotopolimerizaciji sproži svetloba kemijsko, običajno radikalsko reakcijo, kar vodi v nastanek polimera. Za številna področja so zelo uporabni hiperzamreženi polimeri, pomembna metoda pri njihovi sintezi pa so emulzijske polimerizacije. Za pripravo takih materialov pri sobni temperaturi lahko uporabimo svetlobo kot iniciator, vendar le-ta težko prodre v emulzijo, zaradi česar je manj učinkovita. Zanimalo nas je, ali lahko za to uporabimo kemiluminiscenco, ki označuje proces, pri katerem pride zaradi kemijske transformacije do emisije svetlobe – na ta način bi *in situ* generirali svetlobo znotraj emulzije. Najbolj učinkovite so reakcije peroksalatnega tipa, kjer pri reakciji vodikovega peroksida in oksalata nastane visokoenergijski intermediat, energija pa se prenese na molekulo občutljivca, ki oddaja vidno svetlobo. V ta namen smo pripravili bis(2,4,6-triklorofenil) oksalat in poiskali najbolj učinkovito sintetsko pot s spreminjanjem topila, časa in temperature. Za reakcijo kemiluminiscence je potreben tudi občutljivec, od katerega je odvisna intenziteta in valovna dolžina izsevane svetlobe, zato smo preizkusili različne občutljivce in s pomočjo optičnega mikroskopa spremljali njihovo emisijo. Nadalje smo preizkusili tudi številne monomere in fotoiniciatorje ter poiskali ustrezen sistem, v katerem vidna svetloba sproži polimerizacijo. Sistem smo nadgradili s tvorbo stabilne emulzije za sintezo hiperzamreženih polimerov. Nazadnje smo stremeli k združitvi reakcije polimerizacije z reakcijo kemiluminiscence, pri čemer bi v emulziji generirana svetloba sprožila nastanek polimera.

**Ključne besede:** kemiluminiscenca, fotopolimerizacija, bis(2,4,6-triklorofenil) oksalat, vodikov peroksid

**UDK:** 66.095.26.085(043.2)



## Chemiluminescence as source of photopolymerization

### Abstract

This thesis shows how chemiluminescence can be used as a source of photopolymerization. In photopolymerization it is light that activates a chemical, generally radical reaction that leads to formation of a polymer. Of great use nowadays are cross-linked polymers, and emulsions present an important method of their preparation. Polymerization of such materials at room temperature may occur by using light as an initiator, but as emulsions are rather opaque, the light cannot completely access the reaction mixture, consequently being less effective. Thus we have studied the prospect of using chemiluminescence as a light source from within the emulsion, as it is a reaction in which light is obtained as the product of chemical transformation. The most efficient are peroxyoxalate chemiluminescence reactions, in which an electronically excited state is formed when hydrogen peroxide reacts with an oxalate. The energy may be transmitted to a fluorophore, causing it to emit light. For purpose of our study we have focused on the preparation of bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate by changing time and solvents in already known synthesis, to find a reaction with the greatest yield. As the chemiluminescence depends significantly on the choice of the fluorophore, we have conducted various experiments to find a fluorophore with a suitable light intensity and wavelength for further analysis of photopolymerization. Moreover, many monomers and photoinitiators had to be tested to find an appropriate system that reacted only when activated by visible light. When such systems were found, we continued to make stable emulsions with them, suitable for synthesis of cross-linked polymers. Lastly the reactions of chemiluminescence and photopolymerization had to be merged into one system, one triggering another to provide an efficient way of photopolymerization in an emulsion.

**Key words:** chemiluminescence, photopolymerization, bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate, hydrogen peroxide

**UDK:** 66.095.26.085(043.2)

## Seznam tabel

Tabela 3-1. Rezultati sinteze TCPO.....	12
Tabela 3-2. Rezultati kemiluminiscence različnih občutljivcev v različnih topilih.....	14
Tabela 3-3. Polimerizacija pod UV svetlobo <sup>a</sup> .....	17
Tabela 3-4. Polimerizacija pod pogoji CL <sup>a</sup> .....	18
Tabela 3-5. Polimerizacija v masi in emulziji.....	19
Tabela 3-6. Test kemiluminiscence pod pogoji polimerizacije <sup>a</sup> .....	20

## Seznam slik

Slika 1-1. Prikaz kemiluminiscence [1].....	1
Slika 2-1. NMR spektrometer.....	9
Slika 2-2. Optični mikroskop.....	9
Slika 2-3. UV komora.....	10
Slika 2-4. Elektronsko mešalo .....	10
Slika 3-1. Primer kemiluminiscence (BPEA v etil acetatu) .....	13
Slika 3-2. Časovna odvisnost intenzitete CL (BPEA v etil acetatu).....	14
Slika 3-3. Primer polimeriziranih materialov; a) trden polimer, b) viskozen polimer .....	16

## Seznam shem

Shema 1-1. Mehanizem reakcije kemiluminiscence.....	1
Shema 1-2. Energijska stanja pri a) eksotermni in b) kemiluminiscenčni reakciji.....	2
Shema 1-3. Občutljivci .....	2
Shema 1-4. Shema diplomskega dela .....	3
Shema 2-1. Sinteza TCPO s predhodno pripravo fenolata .....	5
Shema 2-2. Sinteza TCPO iz fenola.....	6
Shema 2-3. Reakcija kemiluminiscence .....	7
Shema 3-1. Shema sinteze TCPO s pripravo fenolata .....	11
Shema 3-2. Uporabljeni monomeri .....	15

## Uporabljeni simboli in kratice

### Grški simboli

$\delta$  premik (ppm)

### Kratice

AIBN	azobisizobutironitril
BPEA	9,10-bis(feniletinil) antracen
CL	kemiluminiscenca
DCM	diklorometan
DBA	9,10-dibromo antracen
DNPO	bis(2,4-dinitrofenil) oksalat
DPA	9,10-difenil antracen
DVA	divinil adipat
DVB	divinilbenzen
EA	etil akrilat
FTIR	infrardeča spektroskopija s Fourirjevo transformacijo
GMA	glicidil metakrilat
HEMA	(hidroksietil)metakrilat
MMA	metil metakrilat
NMR	nuklearna magnetna resonanca
PO-CL	peroksioksalatna kemiluminiscenca
TCP	2,4,6-triklorofenol
TCPO	bis(2,4,6-triklorofenil) oksalat
THF	tetrahidrofuran
TMPTA	trimetilolpropan triakrilat
TT	pentaeritritil tretratiol
UV	ultravijolično
VBC	vinil benzil klorid



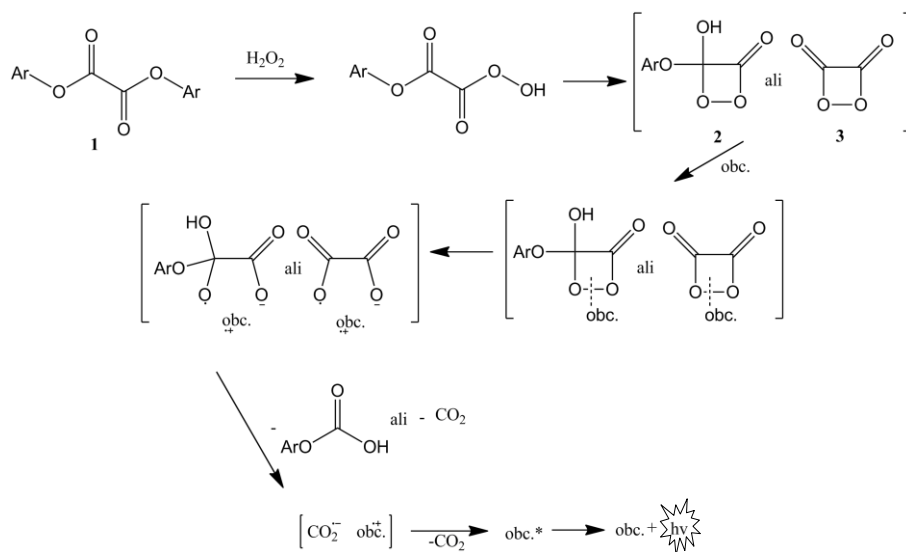
## 1 Uvod in opredelitev problema

Pojav vidne svetlobe zaradi živih organizmov (bioluminiscenca) ali kemijske reakcije (kemiluminiscenca) je zanimiv pojav, ki pritegne tako znanstvenike kot obče opazovalce. Reakcija kemiluminiscence (CL) je uporabna kot vir svetlobe, omogoča pa tudi prikaz in preučevanje prenosa energije ter reakcijskih mehanizmov.



Slika 1-1. Prikaz kemiluminiscence [1]

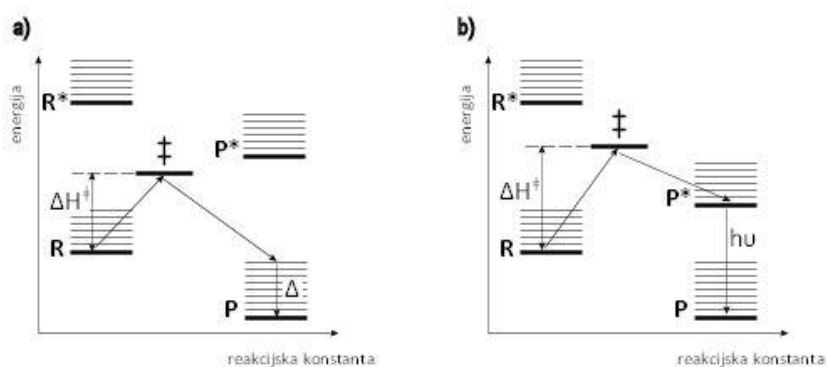
Njen pomen v zadnjih letih narašča, saj predstavlja tudi osnovo za mnoge komercialno pomembne tehnologije. Trenutno so najbolj raziskane aplikacije v analizi in detekciji spojin v zelo nizkih koncentracijah ter v biološki diagnostiki.[2]-[5] Najbolj učinkovita in najbolj raziskana je peroksioksalatna kemiluminiscenca (PO-CL), pri kateri reagira oksalat (**1**) z vodikovim peroksidom, nastala vzbujena molekula pa prenese energijo na molekulo občutljivca, ki pri prehodu iz vzbujenega v osnovno stanje izseva svetlobo. Natančen mehanizem še ni popolnoma potrjen, domnevno gre za reakcijo v treh delih, kot prikazuje Shema 1-1. Prvi del je reakcija med diariloksalatnim estrom in vodikovim peroksidom, ki vodi v nastanek visokoenergijskega intermedijata 1,2-dioksetanona (**2**) ali 1,2-dioksetandiona (**3**). Le-ta v drugem delu razpade, pri tem pa prenese energijo na molekulo občutljivca (OBČ), ki preide v elektronsko vzbujeno stanje (OBČ\*). V tretjem delu molekula občutljivca preide iz vzbujenega stanja nazaj v osnovno, pri tem se energija pretvori v svetlobo in pride do fluorescence – zaznamo oddano svetlobo. Po PO-CL reakciji so produkti odgovarjajoči fenol, ogljikov dioksid in voda, medtem ko je občutljivca lahko prisoten v katalitskih količinah. [3][6]-[10]



Shema 1-1. Mehanizem reakcije kemiluminiscence

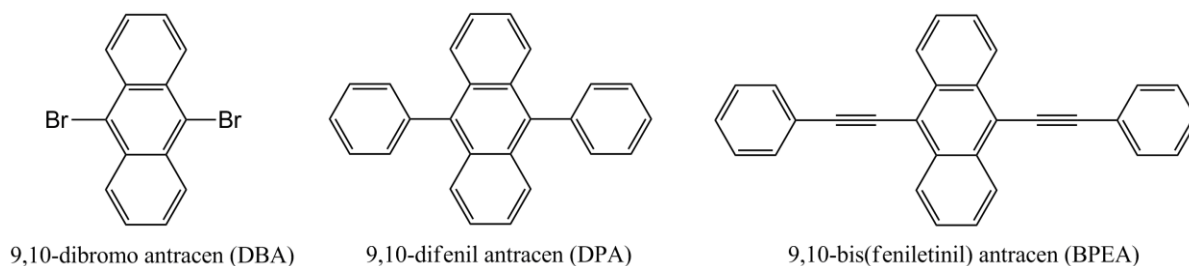
Bistvenega pomena za CL je reakcija med vodikovim peroksidom in arilnim oksalatom, pri tem pa elektron-privlačne substituentne na aromatskem obroču povečajo intenziteto CL reakcije. Najpogosteje uporabljena oksalata sta bis(2,4-dinitrofenil) oksalat (DNPO) in bis(2,4,6-triklorofenil) oksalat (TCPO).[11]

V primeru forenzike se uporablja CL za detekcijo ostankov krvi, pri čemer z vodikovim peroksidom reagira luminol, ki že sam preide v vzbujeno stanje in tudi oddaja svetlobo.[12] Sama reakcija med TCPO in  $H_2O_2$  pa ni zadosten kemiluminiscenčni sistem, saj ni kromofora, ki bi s prehodi elektronov iz vzbujenega v osnovno stanje oddajal vidno svetlobo. V tem primeru mora biti torej prisotna molekula, ki lahko preide v vzbujeno stanje, pri prehodu v osnovno pa emitira svetlobo. To je fluorofor ali občutljivcec, ki vsebuje konjugiran sistem  $\pi$ -vezi, pri prehodu se njegova struktura ne spremeni, zato ostane na koncu reakcije v enaki obliki kot na začetku in ga lahko znova uporabljamo. V splošnem gre pri vsaki kemiluminiscenčni reakciji za nastanek elektronsko vzbujenega stanja iz eksotermne reakcije. Pri običajni eksotermni reakciji se energija porabi za tvorbo ali razcep vezi; reagent preide v prehodno stanje in tvori produkt v vibracijsko vzbujenem stanju, ki pri prehodu v osnovno vibracijsko stanje oddaja termično energijo v obliki toplote. Da je taka reakcija tudi kemiluminiscenčna, mora prehodno stanje imeti zadostno energijo, da tvori produkt v elektronsko vzbujenem stanju, kot prikazuje Shema 1-2. Vidni spekter zajema valovne dolžine med 400 in 700 nm, kar pomeni 40-100 kcal/mol potrebne energije za tvorbo fotona vidne svetlobe, to pa se ujema z vzbujevalnimi energijami mnogih organskih kromoforov. [3]



Shema 1-2. Energijska stanja pri a) eksotermni in b) kemiluminiscenčni reakciji

Intenziteta in valovna dolžina oddane svetlobe pri reakciji kemiluminiscence sta odvisni od strukture občutljivca, zato smo preizkusili nekaj najpogosteje uporabljenih le-teh, prikazanih na Shemi 1-3, in preverili, kateri bi bil najbolj primeren za nadaljnje delo. [7][11][13]



Shema 1-3. Občutljivci

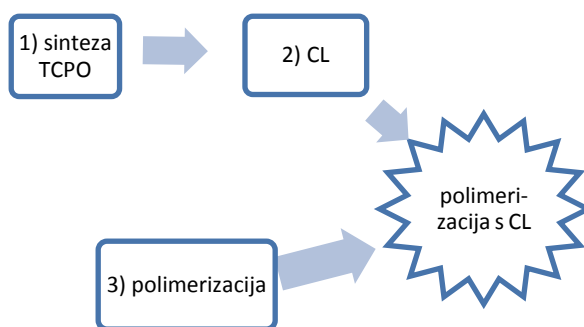


Za številna področja so zelo uporabni hiperzamreženi polimeri, pomembna metoda pri njihovi sintezi pa so emulzijske polimerizacije. Za pripravo takih materialov pri sobni temperaturi lahko uporabimo svetlobo kot iniciator, kar je znano kot fotopolimerizacija. Pri tem gre za razpad molekule zaradi absorpcije energije svetlobe in nastanek prostih radikalov. Prednost takih reakcij je v nadzorovanju reakcije, saj lahko vir svetlobe usmerimo na točno določeno mesto in z izklopom vira kadarkoli reakcijo ustavimo. Vendar svetloba pri emulziji ne prodre v notranjost sistema, zaradi česar je manj učinkovita, sam vir svetlobe pa obenem oddaja tudi toploto, ki segreje reakcijo zmes, kar v nekaterih primerih ni zaželeno. [14][15]

Kemiluminiscenca bi lahko ponudila dobro alternativo zunanjemu viru svetlobe, saj bi lahko generirali svetlobo znotraj emulzije ter z njo sprožili radikalno polimerizacijo. Svetloba bi nastala znotraj sistema, torej bi vsi deli prejeli enako količino svetlobe in posledično bolj homogeno polimerizirali, obenem pa gre pri tem za hladno svetlobo in se zmes zaradi tega ne bi segrela. Na ta način bi lahko nastal homogen polimer, produkte reakcije pa bi odstranili z ekstrakcijo.

Po pregledu literature smo ugotovili, da uporaba kemiluminiscence kot vira svetlobe za polimerizacijo še ni raziskana. Preizkušena je le t.i. fotopolimerizacija brez svetlobe, pri čemer se visokoenergijski intermediati obnašajo podobno kot vzbujene molekule pri absorpciji svetlobe. [16] V tem primeru so uspešno dosegli polimerizacijo akrilatov, katerim so dodali TCPO in jih izpostavili hlapom vodikovega peroksida.

Odločili smo se, da bomo v diplomski nalogi raziskali možnost uporabe PO-CL kot vira svetlobe za fotopolimerizacijo v emulziji, saj bi na ta način fotokemijsko radikalno polimerizacijo lahko sprožili z dodatkom vodikovega peroksida. Kot je prikazano na Shemi 1-4, se bomo v prvem delu osredotočili na sintezo bis(2,4,6-triklorofenil) oksalata, ki ga bomo v drugem delu uporabili v reakciji kemiluminiscence. Pri tem bomo preizkusili različne občutljivce in topila ter poiskali, s katerim sistemom bi bilo najbolje sprožiti fotopolimerizacijo. Kot tretje bomo raziskali, katera monomera je najbolj uporabna za študij fotopolimerizacije in nato primerjali polimerizacijo pod UV svetlobo in pod pogoji PO-CL ter nazadnje še testirali fotopolimerizacijo s PO-CL v emulziji.



Shema 1-4. Shema diplomskega dela

## 2 Eksperimentalni del

### 2.1 Materiali

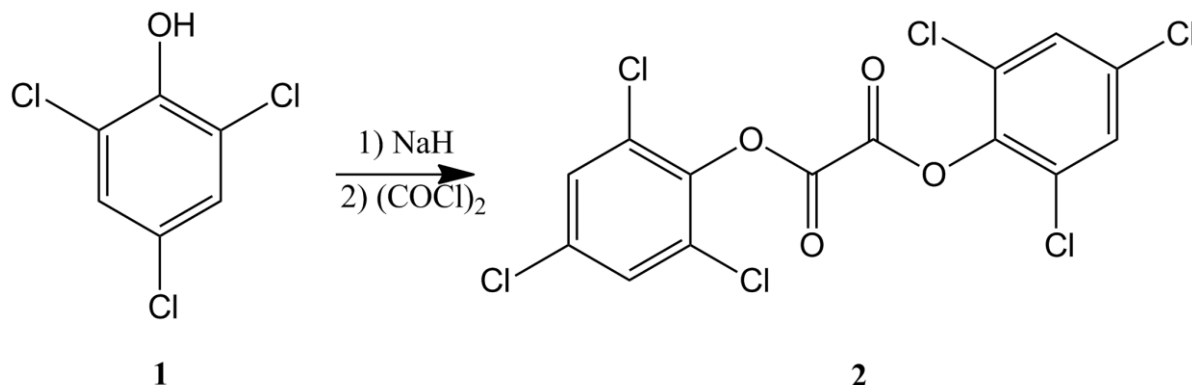
Pri delu smo uporabili naslednje kemikalije:

- (hidroksietil)metakrilat (HEMA) (Sigma-Aldrich, CAS št. 868-77-9)
- 2,4,6-triklorofenol (Sigma-Aldrich)
- 9,10-bis(feniletinil)antracen (Sigma-Aldrich)
- 9,10-dibromoantracen (Sigma-Aldrich)
- 9,10-difenilantracen (Sigma-Aldrich)
- aceton (Merck)
- acetonitril (Sigma-Aldrich)
- azobisisobutironitril (AIBN) (Sigma-Aldrich, CAS št. 78-67-1)
- benzoin (Sigma-Aldrich)
- diklorometan (Merck)
- divinil adipat (DVA) (TCI, CAS št. 4074-90-2)
- divinilbenzen (DVB) (Sigma-Aldrich, CAS št. 105-06-6)
- etil acetat (Baker)
- etil akrilat (EA) (Sigma-Aldrich, CAS št. 140-88-5)
- glicidil metakrilat (GMA) (Sigma-Aldrich, CAS št. 106-91-2)
- Irgacure® 819, 784, 651, 127 in TPO-L (BASF)
- metil metakrilat (MMA) (Sigma-Aldrich, CAS št. 80-62-6)
- natrijev acetat (Sigma-Aldrich)
- natrijev hidrid (suh, 95 %) (Sigma-Aldrich)
- oksalil diklorid (Sigma-Aldrich)
- PEL 121 (Sigma-Aldrich)
- pentaeritritil tetratiol (TT) (Sigma-Aldrich, CAS št. 7575-23-7)
- rodamin B (Sigma-Aldrich)
- rubren (Sigma-Aldrich)
- Span 65 in 80 (Fluka)
- stiren (Sigma-Aldrich)
- *tert*-butanol (Sigma-Aldrich)
- tetrahidrofur (Sigma-Aldrich)
- trietil amin (Fluka)
- trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) (Sigma-Aldrich, CAS št. 15625-89-5)
- vinil benzil klorid (VBC) (Sigma-Aldrich, CAS št. 1592-20-7)
- vodikov peroksid (30% vodna raztopina) (Belinka)

## 2.2 Laboratorijske metode

V eksperimentalnem delu smo uporabili različne metode organske sinteze in polimerizacije.

### 2.2.1 Sinteza bis(2,4,6-triklorofenil) oksalata **2** s predhodno pripravo fenolata



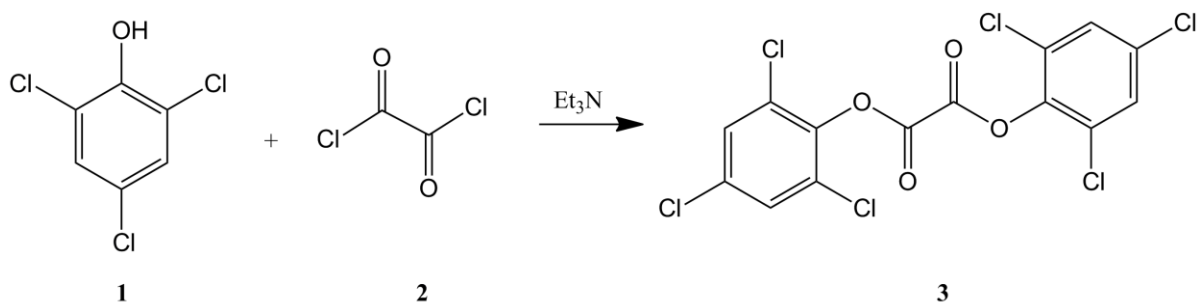
Shema 2-1. Sinteza TCPO s predhodno pripravo fenolata

Sinteza je potekla v dveh korakih. Prvi je bil priprava fenolata, za katerega smo v bučko s tremi vratovi zatehtali 51 mg 95 % (2 mmol) natrijevega hidrida (NaH) in odmerili 3,3 mL topila diklorometana. Bučko smo na ledeni kopeli ohladili na 0 °C in 5 minut preprihovali z dušikom. V čaši smo pripravili raztopino 395 mg (2 mmol) 2,4,6-triklorofenola (TCP, **1**) v 3,3 mL diklorometana, jo dodali v bučko in mešali 2 uri, da je nastal fenolat. V drugem koraku smo v novi čaši pripravili raztopino 127 mg (1 mmol) oksalil diklorida v 6,7 mL diklorometana in jo po kapljicah dodali v bučko. Reakcijsko zmes smo pustili na sobni temperaturi preko noči. Prenesli smo jo v novo bučko, pri tem sprali z nekaj topila, in na rotavaporju pri 20 °C odparili topilo. Suh produkt (**2**) smo sprali z nasičeno vodno raztopino natrijevega hidrogenkarbonata (NaHCO<sub>3</sub>), nučirali in sprali z vodo ter nazadnje s heksanom. Dobili smo 651 mg bis(2,4,6-triklorofenil) oksalata **2** (bel prah, 93 %). Produkt smo analizirali z IR in <sup>1</sup>H NMR spektroskopijo ter strukturo določili s primerjavo z literaturnimi podatki.[16]

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO): δ 7,48 (s)

FTIR: 3080, 1774, 1568, 1448, 1226, 1103, 820, 694

### 2.2.2 Sinteza bis(2,4,6-triklorofenil) oksalata iz fenola

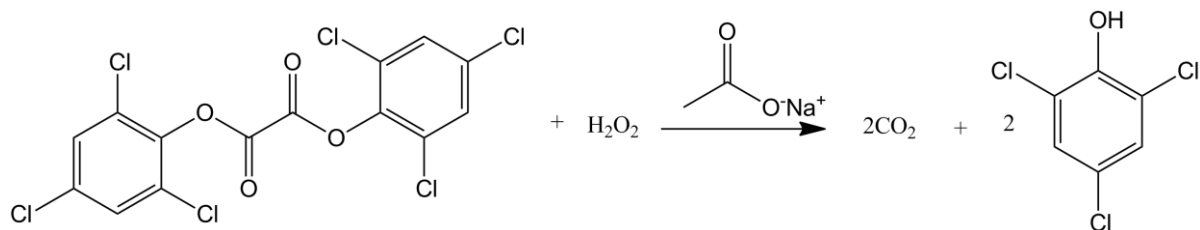


Shema 2-2. Sinteza TCPO iz fenola

V tem sintetskem postopku smo za sintezo TCPO uporabili direktno fenol. V 50 mL bučko smo zatehtali 470 mg (2,4 mmol) 2,4,6-triklorofenola (**1**), odmerili 4 mL topila (acetona ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ), diklorometana, acetonitrila ( $\text{MeCN}$ ) ali tetrahidrofurana (THF)) in 0,35 mL trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ). Bučko smo ohladili na ledeni kopeli in po kapljicah dodali 0,1 mL oksalil diklorida (**2**) (1,2 mmol). Dodali smo še 1 kapljico  $\text{Et}_3\text{N}$  in mešali preko noči pri sobni temperaturi. Če je bila zmes temno rjava, smo dodali še kapljico oksalil klorida. Topilo smo odparili na rotavaporju, suh produkt pa sprali z vodo in ga nučirali, nazadnje pa sprali še s heksanom.

Produkt smo analizirali z IR in  $^1\text{H}$  NMR spektroskopijo ter strukturo določili s primerjavo z literaturnimi podatki. [16] Podatki so zbrani v Tabeli 3-1.

### 2.2.3 Reakcija kemiluminiscence



Shema 2-3. Reakcija kemiluminiscence

Pripravili smo raztopini A in B. Za raztopino A smo v 50 mL merilno bučko zatehtali 28 mg (0,14 mmol) TCPO in 25 mg občutljivca (rodamin B, DBA, DPA, DPEA) ter s topilom (etil acetat, THF, toluen, acetonitril) dopolnili do oznake. Za raztopino B smo zatehtali 138 mg natrijevega acetata kot katalizatorja, 9,9 mL topila, 1,5 mL t-butanola in 0,5 mL 30% vodikovega peroksida. Vsebinski bučk smo zmešali, pri čemer je prišlo do kemiluminiscenčne reakcije in oddaje svetlobe. Rezultati so predstavljeni v Tabeli 3-2.

#### 2.2.4 Polimerizacija pod UV svetlobo

V vialo smo zatehtali 0,750-0,950 g monomera (stiren, divinil benzen, vinil benzil klorid, glicidil metakrilat, metil metakrilat, etil akrilat, hidroksietil metakrilat, divinil adipat/pentaeritritil tetraiolom ter trimetilolpropan triakrilat/pentaeritritil tetraiolom) in dodali 1 mas% iniciatorja (7-9 mg) (azobisizobutironitril, benzoin ter Irgacure® 819, 784, 651, 127 in TPO-L). Vsebinsko smo premešali in postavili v UV komoro, nastavljeno na 80% intenziteto za 60-120 s. Rezultate smo določili glede na spremembo viskoznosti in tako določili, ali je prišlo do polimerizacije. Rezultati so zbrani v Tabeli 3-3.

#### 2.2.5 Polimerizacija pod pogoji kemiluminiscence

V viali smo zmešali 2 mL monomera in 2 mL topila. V vialo smo nato dodali še: nič (kontrolni eksperiment), en ekvivalent vodikovega peroksida ( $H_2O_2$ ), samo 1 mas% fotoiniciatorja, zmes enega ekvivalenta  $H_2O_2$  in 1 mas% fotoiniciatorja. Vialo smo postavili pod 30 W žarnico in v 70 minutah glede na spremembo viskoznosti opazovali, ali pride do polimerizacije. Zbrane rezultate prikazuje Tabela 3-4.

#### 2.2.6 Polimerizacija v emulziji

V temno reaktorsko bučko smo zatehtali 4,261 g pentaeritritil tetraiola (TT), 3,407 g trimetilolpropan triakrilata (TMPTA) in dodali 1,549 g surfaktanta PEL 121. Nato smo dodali še 3,18 g topila etil acetata in 0,076 g fotoiniciatorja Irgacure® 784 ter reaktor vpeli v overhead mešalo. Mešali smo pri 200 obratih na minuto, medtem pa pripravili vodno fazo. Za vodno fazo smo degazirali Milli-Q vodo in v 10 mL raztopili 0,180 g kalcijevega klorida ( $CaCl_2$ ). To smo po kapljicah dodali v reaktor in pustili mešati 66 minut. Nastalo emulzijo smo prelili na petrijevko in dali na okensko polico ali pod UV luč, nastavljeno na 80% intenzivnost za 60 s. Stopnjo polimerizacije smo ocenili na osnovi strjevanja materiala. Rezultati polimerizacije so zbrani v Tabeli 3-5.

#### 2.2.7 Polimerizacija s kemiluminiscenco

Za preizkus polimerizacije s kemiluminiscenco v raztopini smo pripravili vialo z 2,105 g TT in/ali 1,690 g TMPTA. Dodali smo 1 mas% fotoiniciatorja Irgacure® 819 oz. 784 ter v nekaterih primerih še natrijev acetat, saj so za kemiluminiscenco potrebni bazični pogoji. Posebej smo pripravili raztopino za reakcijo CL, kot je opisano v točki 2.2.3, ju zmešali in raztopino dodali v vialo (2 mL) z monomerom in iniciatorjem. Opazovali smo spremembo intenzitete oddane svetlobe ter ali pride do polimerizacije, kot prikazuje Tabela 3-6.

## 2.3 Laboratorijski instrumenti

### 2.3.1 NMR spektrometer

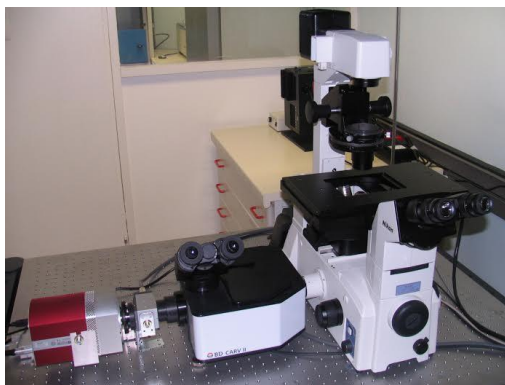
Ustreznost produkta v prvem delu diplomskega dela, tj. sintezi TCPO, smo določili z  $^1\text{H}$  in  $^{13}\text{C}$  NMR spektri, posnetimi na Varian Inova 300 spektrometru (300 MHz), ki se nahaja v NMR centru Kemijskega inštituta v Ljubljani (Slika 2-1).



Slika 2-1. NMR spektrometer

### 2.3.2 Optični mikroskop

Valovno dolžino in intenziteto oddane svetlobe smo merili na polarizacijskem optičnem mikroskopu Nikon Eclipse E600, ki se nahaja v Laboratoriju za biofiziko Odseka za fiziko trdne snovi Instituta Jožef Stefan (Slika 2-2).



Slika 2-2. Optični mikroskop

### 2.3.3 UV komora

Pri iskanju ustreznih parov monomerov in iniciatorjev smo polimerizacijo sprožili z UV svetlobo v UV komori Intelli-Ray 600 (Slika 2-3).



Slika 2-3. UV komora

### 2.3.4 Elektronsko mešalo

Emulzije smo pripravljali s pomočjo elektronskega mešala IKA Eurostar Overhead Stirrers (Slika 2-4).



Slika 2-4. Elektronsko mešalo

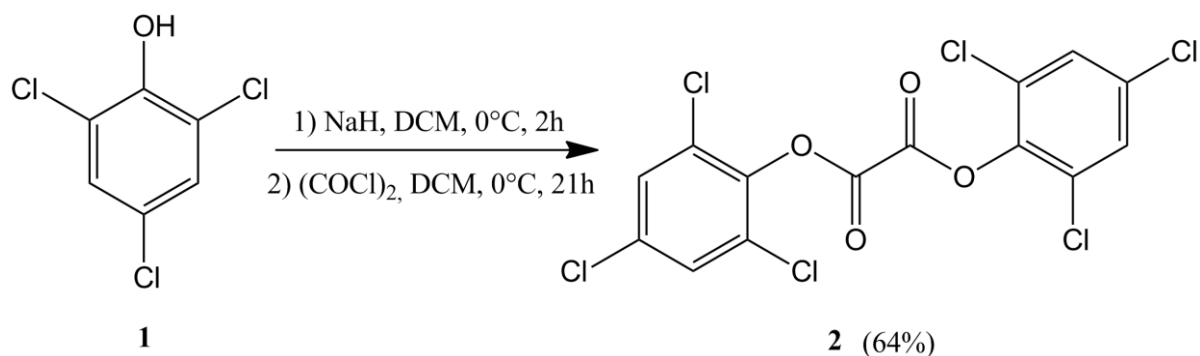


### 3 Rezultati in diskusija

#### 3.1 Sinteza bis(2,4,6-triklorofenil) oksalata

Osnova za kemiluminiscenco je diarilni oksalat z elektronegativnimi substituentami na aromatskem obroču, ki preide v vzbujeno molekulo pri reakciji z vodikovim peroksidom in s prenosom energije na molekulo občutljivca omogoča oddajanje svetlobe. Zato smo v diplomski nalogi najprej raziskali sintezo le-tega. Najbolj učinkovit, stabilen in primeren za sintezo je TCPO **2**, katerega sinteze so že znane, želeli pa smo najti najboljšo.

Izhodna spojina je 2,4,6-triklorofenol (TCP, **1**), ki ga je potrebno aktivirati z bazo. Najprej smo preizkusili način, pri katerem na ledeni kopeli v prvem koraku z NaH tvorimo fenolat v DCM, v drugem koraku v to raztopino nato dodajamo oksalil klorid in reakcijo pustimo mešati 21 h pri sobni temperaturi. Izolacijo produkta smo izvedli tako, da smo odstranili nezreagirani TCP s spiranjem z bazično raztopino NaHCO<sub>3</sub>. Dobljen produkt smo analizirali s FTIR in NMR spektroskopijo in ugotovili, da smo dobili čist produkt s 64 % izkoristkom (Shema 3-1). Izkoristek smo poskusili izboljšati tako, da smo reakcijo izvajali brez ledene kopeli, vendar je po 20 h nastal produkt v takšni obliki, da ga nismo mogli izolirati z nučiranjem, torej bi težko dosegli podoben izkoristek kot v prejšnjem primeru.



Shema 3-1. Shema sinteze TCPO s pripravo fenolata

V literaturi smo zasledili tudi sintezo v enem koraku, kjer se kot aktivator reakcije med TCP in oksalil kloridom uporabi Et<sub>3</sub>N v acetonu.[13] Ta način je lažji, ker je Et<sub>3</sub>N bolj obvladljiva baza kot NaH, zaradi priprave v eni bučki so lahko izgube manjše, poleg tega pa reakcija ni tako občutljiva na vlago. Reakcijo smo ponovili po objavljeni recepturi, vendar po 30 min mešanja pri sobni temperaturi ni nastal željeni produkt, saj je NMR spekter pokazal, da smo izolirali sol med TCP in Et<sub>3</sub>N (Tabela 3-1). Sintezo smo modificirali tako, da smo podaljšali reakcijski čas in po 22 urah reakcije smo dobili pravi produkt s 93 % izkoristkom. Preizkusili smo še druga topila: DCM, THF in acetonitril in v vseh treh primerih smo dobili slabše izkoristke kot v acetonu, za posebej neprimerno topilo pa se je izkazal acetonitril, saj je prišlo le do 4 % pretvorbe.

Tabela 3-1. Rezultati sinteze TCPO

<b>Baza</b>	<b>Topilo</b>	<b>Čas (h)</b>	<b>Produkt</b>	<b>Pretvorba (%)<sup>a</sup></b>
Et <sub>3</sub> N	aceton	0,5	Sol med Et <sub>3</sub> N in TCP	-
Et <sub>3</sub> N	aceton	22	TCPO 2	93
Et <sub>3</sub> N	DCM	18	TCPO 2	37
Et <sub>3</sub> N	THF	21	TCPO 2	62
Et <sub>3</sub> N	acetonitril	21	TCPO 2	4

<sup>a</sup>Pretvorbo smo določili z <sup>1</sup>H NMR spektroskopijo.

### 3.2 Reakcija kemiluminiscence

V reakciji kemiluminiscence nastopajo vodikov peroksid, diarilni oksalat in občutljivec v ustreznem topilu in ob prisotnosti baze. Za oksalat smo izbrali TCPO, ki smo ga tudi sintetizirali, občutljivce in topila pa smo spreminjali, da bi našli najprimernejšo kombinacijo, ki bi se ujemala z reakcijo polimerizacije. Intenziteta in valovna dolžina izsevane svetlobe sta namreč pomembni za razpad fotoinicijatorja, topilo pa za tvorbo stabilne emulzije.

Viri navajajo etil acetat kot ustrezno topilo, zato smo najprej v njem preizkusili različne občutljivce: rodamin B, 9,10-dibromoantracen (DBA), 9,10-difenilantracen (DPA) in 9,10-bis(feniletinil) antracen (BPEA). Primer reakcije, ki oddaja svetlobo, je prikazan na Sliki 3-1.



Slika 3-1. Primer kemiluminiscence (BPEA v etil acetatu)

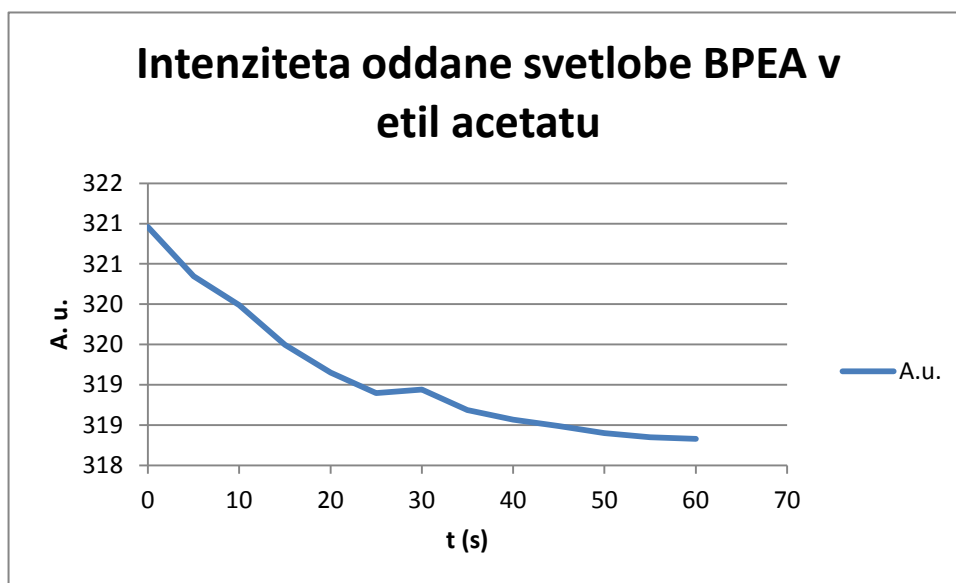
V Tabeli 3-2 vidimo, da so občutljivci oddajali svetlobo različnih valovnih dolžin. Intenziteta je bila določena arbitrarno glede na ostale občutljivce, kjer 1 pomeni najšibkejšo oddano svetlobo, 5 pa najbolj intenzivno. Enako velja za oceno časa trajanja, kjer je z 1 označena reakcija, ki je hitro ugasnila, s 6 pa tista, ki je svetila najdlje. Izmed raziskanih občutljivcev sta imela rodamin B in DBA najslabše karakteristike: rodamin B je imel najkrajši čas luminiscence, DBA pa najšibkejšo intenziteto, zato smo ju izločili iz nadaljnjih poskusov. Kot primerna za nadaljevanje študije sta bila DPA in BPEA, ki sta imela dokaj podobne lastnosti v CL reakciji; ker je DPA cenejši in dostopnejši, v intenziteti pa ne veliko slabši od BPEA, smo le-tega uporabili v naslednjih poskusih, kjer smo preverili, kako poteče reakcija v različnih topilih. V THF je barva ostala enaka, intenziteta in trajanje pa sta upadla. Toluene in acetonitril sta se izkazala za še slabši topila, saj je intenziteta približno enako upadla, trajanje reakcije pa se je bistveno zmanjšalo.

Tabela 3-2. Rezultati kemiluminiscence različnih občutljivcev v različnih topilih

Topilo	Občutljivec	Barva	Intenziteta <sup>a</sup>	Trajanje <sup>a</sup>
etil acetat	rodamin B	zelena	3	1
etil acetat	DBA	vijolična	1	2
etil acetat	DPA	modra	4	4
etil acetat	BPEA	turkizna	5	6
THF	DPA	modra	3	3
toluen	DPA	modra	2,5	2
acetonitril	DPA	modra	2,5	1,5

<sup>a</sup>Intenziteta in trajanje CL reakcije sta bila določena arbitrarno in ovrednotena z jakostno lestvico, kjer 1 pomeni najslabše in 6 najboljše lastnosti.

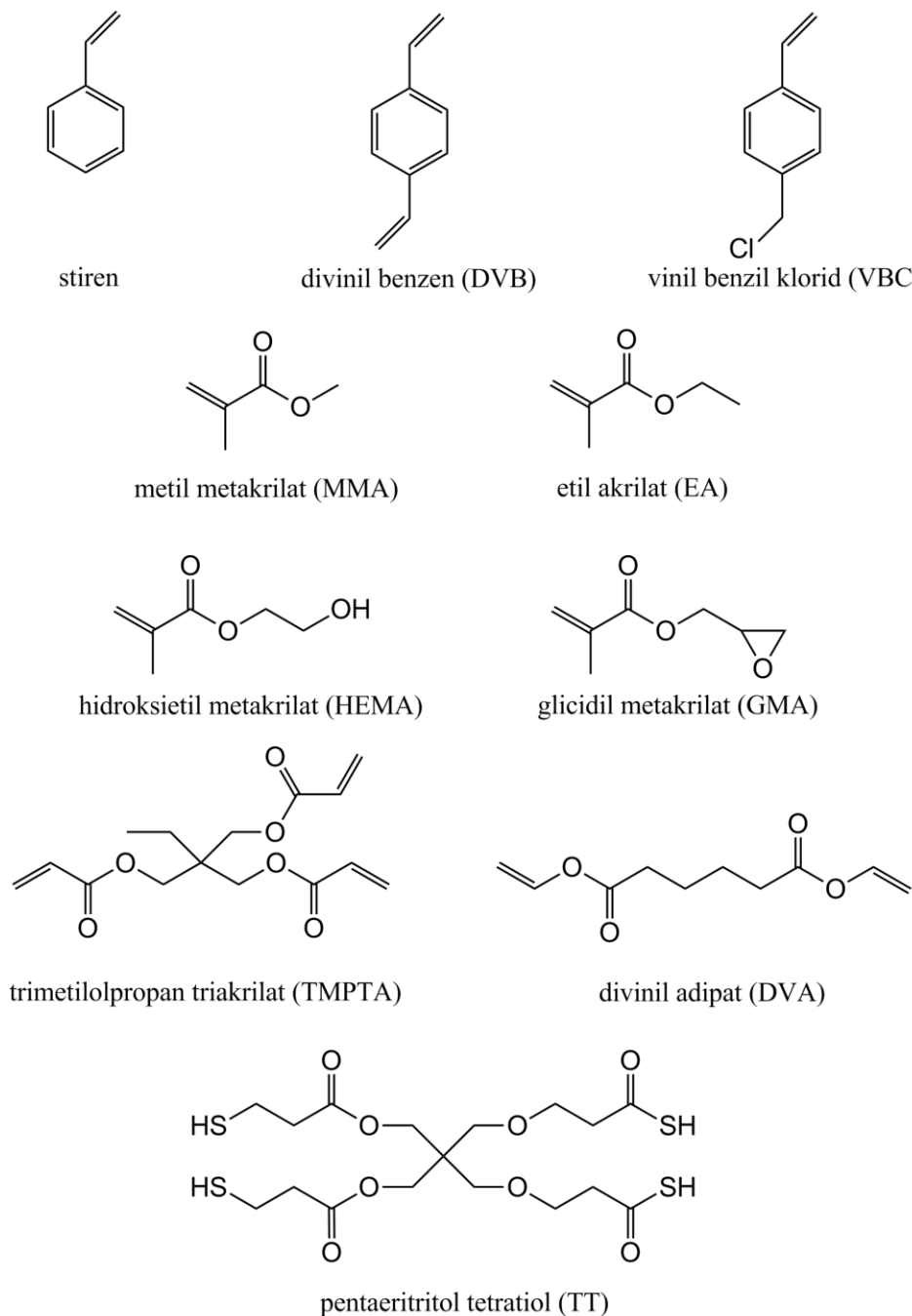
S štetjem fotonov na optičnem mikroskopu smo spremljali tudi časovno odvisnost intenzitete oddane svetlobe. Kot vidimo na Sliki 3-2, intenziteta s časom eksponentno pada. To pomeni, da bi v sistemu za polimerizacijo bilo potrebno večkratno dodajanje reaktantov za CL.



Slika 3-2. Časovna odvisnost intenzitete CL (BPEA v etil acetatu)

### 3.3 Polimerizacija pod UV svetlobo

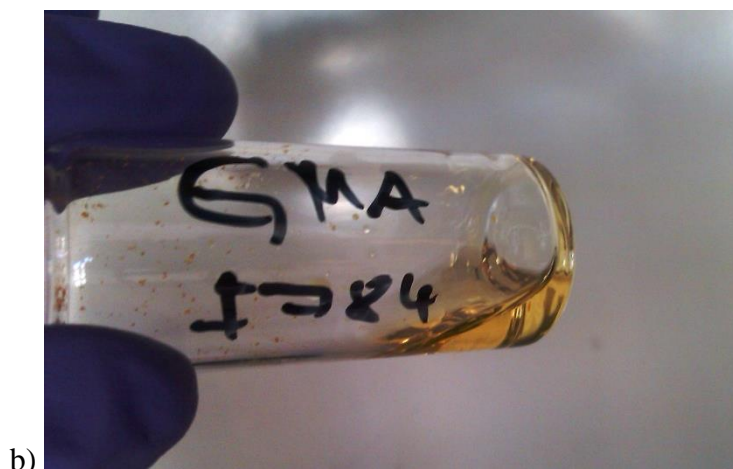
Da bi našli potencialno ustrezen par monomer-fotoiniciator, ki bi reagiral pod pogoji CL, smo preizkusili različne kombinacije monomerov (Shema 3-2) in fotoiniciatorjev pod UV svetlobo. Izbrani monomeri so bili: stiren, divinil benzen (DVB), vinil benzil klorid (VBC), glicidil metakrilat (GMA), metil metakrilat (MMA), etil akrilat (EA), hidroksietil metakrilat (HEMA), divinil adipat (DVA) s pentaeritritol tetratiolom (TT) ter trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) s TT. Inicijatorji, ki bi lahko sprožili polimerizacijo pri teh pogojih, so bili: azobisizobutironitril (AIBN), benzoin ter Irgacure® 819, 784, 651, 127 in TPO-L.



Shema 3-2. Uporabljeni monomeri

Razpad fotoiniciratorja na radikale sproži prenos elektrona iz dvojne vezi monomera, kar vodi v tvorbo nove vezi in novega prostega elektrona na monomeru. Le-ta nadalje reagira z dvojnimi vezmi preostalih monomerov, pri čemer nastajajo nove vezi, kar pomeni povečanje molekulske mase in nastanek polimera. V primeru TT pa gre za tiol-en reakcijo, pri čemer nastane radikal na tiolni skupini in sproži prenos elektrona iz dvojne vezi DVA oz. TMPTA v novo vez, pri tem pa zaradi multifunkcionalnosti monomerov nastane zamrežen polimer.

Stopnjo polimerizacije smo ocenili na osnovi spremembe viskoznosti, saj se le-ta z daljšanjem polimerne verige povečuje. V kolikor do spremembe ni prišlo, smo predpostavili, da polimerizacija ni potekla. Primer polimeriziranih materialov je prikazan na Sliki 3-3, kjer pod a) vidimo trden, pod b) pa le delno polimeriziran vzorec.



Slika 3-3. Primer polimeriziranih materialov; a) trden polimer, b) viskozen polimer

Rezultati so zbrani v Tabeli 3-3, kjer »T« označuje nastanek trdnega polimera, »V« pa le povečano viskoznost. Reakcije, ki smo jih preizkusili, vendar niso potekle, so označene z »/«, ostalih pa zaradi neprimernih valovnih dolžin absorbcije nismo preverjali. Kot najbolj obetavna fotoiniciatorja sta se izkazala Irgacure® 819 in 784, zato smo naslednje poskuse opravljali le z njima. Osredotočili smo se predvsem za Irgacure® 784, ki edini razpade pri valovni dolžini vidne svetlobe.

Tabela 3-3. Polimerizacija pod UV svetlobo<sup>a</sup>

<b>Monomer</b>	<b>I819</b>	<b>I784</b>	<b>I127</b>	<b>I651</b>	<b>TPO-L</b>	<b>AIBN</b>	<b>benzoin</b>
Stiren	/	/	/	/	/	/	
DVB	T	/	/	/	/	/	
GMA	T	V				V	
MMA	V	/					/
EA	T	/					T
VBC	/	/					/
HEMA	T	V					T
DVA+TT	T	T					
TMPTA+TT	T	T					

<sup>a</sup>Tipični reakcijski pogoji: monomer in 1 mas% iniciatorja v UV komori pri nastavitvi 80 % intenzitete za 60-120 s. »T« označuje nastanek trdnega polimera, »V« povečanje viskoznosti vzorca, pri "/" pa ni bilo opaznih sprememb.

Na osnovi tega poskusa smo izbrali kandidate za polimerizacijo pod pogoji kemiluminiscence, s katero smo nadalje omejili izbiro za polimerizacijo s samo reakcijo kemiluminiscence. Odločili smo se poskuse nadaljevati z iniciatorjema Irgacure® 819 in 784 ter monomeri DVB, GMA, DVA+TT in TMPTA+TT.

### 3.4 Polimerizacija pod pogoji CL

S prejšnjim poskusom smo naredili ožji izbor monomerov in iniciatorjev, ki so reagirali pod UV svetlobo. V naslednjem koraku smo izbrane kombinacije monomerov in iniciatorjev uporabili za testiranje polimerizacije pod vidno svetlobo (30 W žarnica). PO-CL sproži vodikov peroksid, zato smo preverili, če že dodatek vodikovega peroksida, ki bi lahko povzročil nastanek radikalov, lahko inicira polimerizacijo. Nato smo preverili še vpliv dodatka fotoiniciatorja, ki bi pod lučjo razpadel, na reakcijo ter dodatek vodikovega peroksida s fotoiniciatorjem. Stopnjo polimerizacije smo ocenili na osnovi spremembe viskoznosti. Rezultati so zbrani v Tabeli 3-4, kjer »T« označuje nastanek trdnega polimera, »V« pa le povečano viskoznost.

Uporabili smo različna topila, ki smo jih izbrali glede na možnost tvorbe emulzije in uspešno reakcijo CL v prejšnjem poglavju (glej Polimerizacija v emulziji in Reakcija kemiluminiscence).

V primeru GMA je že dodatek iniciatorja I819 sprožil polimerizacijo, ne pa tudi I784. Ob prisotnosti  $H_2O_2$  pa je le-to zavirala, zato ta sistem ne bi bil primeren za študij polimerizacije z reakcijo CL, pri kateri mora biti prisoten vodikov peroksid. DVB v nobenih pogojih ni polimeriziral. Za najbolj primerno opcijo se je izkazala klik reakcija med TMPTA in TT, ki se na svetlobi sproži v prisotnosti obeh fotoiniciatorjev, deluje pa tudi v prisotnosti  $H_2O_2$  in iniciatorjev, medtem ko je sam  $H_2O_2$  ne sproži. Prednost polimerizacije TMPTA in TT je tudi v tem, da je za razliko od ostalih reakcij potekla takoj, sproži se pa tudi pri dnevni svetlobi.

Tabela 3-4. Polimerizacija pod pogoji CL<sup>a</sup>

Monomer	Topilo	Kontrola	$H_2O_2$	I819	I784	$H_2O_2+I819$	$H_2O_2+I784$
GMA	toluen	/	/	T	/	/	/
DVB	toluen	/	/	/	/	/	V
DVB	EA	/	/	/	/	/	/
DVB	EA+MeCN	/	/	/	/	/	/
TMPTA+TT	EA	/	/	T	T	T	T

<sup>a</sup>70 min pod 30 W žarnico



### 3.5 Polimerizacija v emulziji

Ko smo našli ustrezne monomere, ki bi lahko bili primerni za študij polimerizacije pod pogoji CL, smo raziskali, kako z njimi narediti emulzijo. Najprej smo na manjših količinah preizkušali topila in surfaktante, tudi brez vodne faze (v masi), kot prikazuje Tabela 3-5. V primerih, kjer je prišlo do polimerizacije, je označeno z »X«, sicer »/«.

Začeli smo s toluenom ter surfaktantoma Span 65 in PEL 121, kar glede na vir [15] daje uspešno emulzijo. Emulzija je nastala, z dodatkom fotoiniciatorja Irgacure® 784 pa ni polimerizirala na sončni svetlobi niti pod UV. Topilo smo zamenjali z etil acetatom, v katerem lahko uspešno poteče CL (glej Reakcija kemiluminiscence). Preizkusili smo oba surfaktanta posebej, če bi kateri od njiju zaviral fotopolimerizacijo. Surfaktant Span 65 smo zaradi topnosti zamenjali s Span 80. V obeh primerih je v masi potekla polimerizacija, zato smo poskus ponovili z dodatkom vodne faze. Dobili smo obstojne emulzije, vendar je polimerizacija potekla samo s PEL 121. Ker v temni bučki ni prišlo do reakcije, na sončni svetlobi pa takoj, smo to emulzijo izbrali za nadaljnje poskuse. Preverili smo tudi, če ima dodatek vodikovega peroksida kakršen koli vpliv na emulzijo in polimerizacijo. Izkazalo se je, da nima, saj je polimerizacija enako kot v prejšnjem primeru potekla le na svetlobi, v temni bučki pa ne.

Tabela 3-5. Polimerizacija v masi in emulziji

<b>Monomer</b>	<b>Topilo</b>	<b>Surfaktant</b>	<b>Masa/emulzija</b>	<b>Pod UV</b>	<b>Na soncu</b>
TMPTA+TT	toluen	Span 65 in PEL 121	emulzija	/	/
TMPTA+TT	etil acetat	Span 80	masa	X	X
TMPTA+TT	etil acetat	PEL 121	masa	X	X
TMPTA+TT	etil acetat	Span 80 in PEL 121	emulzija	/	/
TMPTA+TT	etil acetat	PEL 121	emulzija	X	X
TMPTA+TT	etil acetat	PEL 121	emulzija s H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X	X

### 3.6 Polimerizacija s kemiluminiscenco

V drugem delu diplomske naloge smo izbrali najustreznejša občutljivca, to sta 9,10-difenil antracen (DPA) in 9,10-bis(feniletinil) antracen (BPEA). V tretjem delu smo določili še primerne kombinacije iniciatorjev in monomerov, ki polimerizirajo in lahko tvorijo stabilno emulzijo, torej Irgacure® 784 oz. 819 ter TT in TMPTA. V tem zadnjem koraku pa smo raziskali, kako lahko kemiluminiscenca inicira polimerizacijo v teh izbranih pogojih.

Ker se raztopine z Irgacure® 784 oz. 819 obarvajo oranžno oz. rumeno, smo najprej preverili, ali se v taki raztopini izsevana svetloba od CL sploh opazi. Ugotovili smo, da Irgacure® 784 absorbira oddano svetlobo obeh občutljivcev, zato smo ga izločili iz nadaljnjih poskusov (Tabela 3-6). V raztopini z Irgacure® 819 je kemiluminiscenca potekla, in sicer z BPEA bistveno bolj kot z DPA, zato smo nadaljevali le z BPEA. Preizkusili smo še, če monomeri zavirajo reakcijo CL. Izkazalo se je, da sama monomera TT in TMPTA zavirata, zato smo dodali natrijev acetat, ki zviša pH. S tem dodatkom smo v primeru TMPTA dosegli, da je CL potekla in je emulzija svetila. Vendar pa le-ta rešitev ni delovala v primeru TT, kjer ni bilo opaziti CL kljub dodatku natrijevega acetata. Podoben vpliv monomera na nastanek CL smo opazili tudi pri zmesi TT+TMPTA, kjer kljub nastanku stabilne emulzije CL ni potekla in posledično se tudi polimerizacija ni sprožila.

Tabela 3-6. Test kemiluminiscence pod pogoji polimerizacije<sup>a</sup>

Iniciator	Občutljivec	Monomer	Baza	CL <sup>b</sup>	Polimerizacija <sup>c</sup>
Irgacure® 784	DPA	/	/	/	
Irgacure® 784	BPEA	/	/	/	
Irgacure® 819	DPA	/	/	X	
Irgacure® 819	BPEA	/	/	X	
Irgacure® 819	BPEA	TT	/	/	/
Irgacure® 819	BPEA	TT	natrijev acetat	/	/
Irgacure® 819	BPEA	TMPTA	/	/	/
Irgacure® 819	BPEA	TMPTA	natrijev acetat	X	/
Irgacure® 819	BPEA	TT+TMPTA	/	/	/
Irgacure® 819	BPEA	TT+TMPTA	natrijev acetat	/	/

<sup>a</sup>»/« označuje, da do reakcije ni prišlo, z »X« pa je označeno, da reakcija poteče. <sup>b</sup>Nastanek CL določen z opazovanjem. <sup>c</sup>Potek polimerizacije določen na osnovi strditve materiala.

## 4 Zaključek

V diplomskem delu smo raziskali možnosti uporabe kemiluminiscenčne svetlobe iz peroksalatnega sistema kot iniciatorja emulzijske radikalne fotopolimerizacije.

Za začetek smo v prvem delu poiskali najprimernejšo pot za sintezo bis(2,4,6-triklorofenil) oksalata (TCPO), ki smo ga nadalje uporabili za reakcijo kemiluminiscence. Najboljši rezultat, t.j. 93 % izkoristek čistega produkta, je dala sinteza z  $\text{Et}_3\text{N}$  kot bazo v acetonu ob 22-urnem mešanju pri sobni temperaturi.

Drugi del diplome zajema preizkus različnih občutljivcev in topil, ki smo jim v reakciji kemiluminiscence preverili barvo, intenziteto in trajanje oddajanja svetlobe z namenom izbora najprimernejšega reakcijskega sistema za izvedbo fotopolimerizacije.

Nadalje smo v tretjem delu poiskali kombinacije monomerov in fotoiniciatorjev, ki reagirajo pri vidni svetlobi, ki jo sprošča PO-CL. Raziskali smo različne monomere s poudarkom na tistih, ki so občutljivi na vidno svetlobo. Izmed različnih nenasičenih spojin se je kot najučinkovitejša izkazala klik reakcija med TT in TMPTA. V nadaljevanju smo se posvetili iskanju pogojev, v katerih smo naredili stabilno emulzijo za ta sistem in ki je z dodatkom fotoiniciatorja Irgacure® 784 reagirala na sončni svetlobi.

V zadnjem delu smo združili reakciji polimerizacije in kemiluminiscence, vendar smo prišli do ugotovitve, da sistem TT in TMPTA, ki se je izkazal za najbolj učinkovitega v pogojih fotopolimerizacije, interferira s CL reakcijo, zaradi česar ne more priti do oddajanja kemiluminiscenčne svetlobe in posledično odpade tudi možnost fotopolimerizacije.

Ideja polimerizacije, sprožene s hladno svetlobo, t.j. kemiluminiscenco, sproženo z vodikovim peroksidom, do sedaj še ni bila raziskana in smo postavili osnovo za nadaljne raziskave tega zanimivega področja. Najpomembnejše ugotovitve našega dela so, da je potrebna ustrezna kombinacija monomera in fotoiniciatorja, ki se ujema z občutljivcem, obenem pa mora biti zagotovljen primeren pH. V prihodnosti bi bilo možno raziskati večji nabor monomerov, v katerih bi potekla reakcija CL, kar bi omogočalo nadaljnjo študijo, ali je oddana svetloba zadostna, da sproži radikalno polimerizacijo. V tem primeru bi bilo vredno raziskati tudi možnost vezave oksalata na polimerni nosilec, s čimer bi zagotovili obnovljivost kemiluminiscence in še večjo učinkovitost pri sintezi hiperzamreženih polimerov.

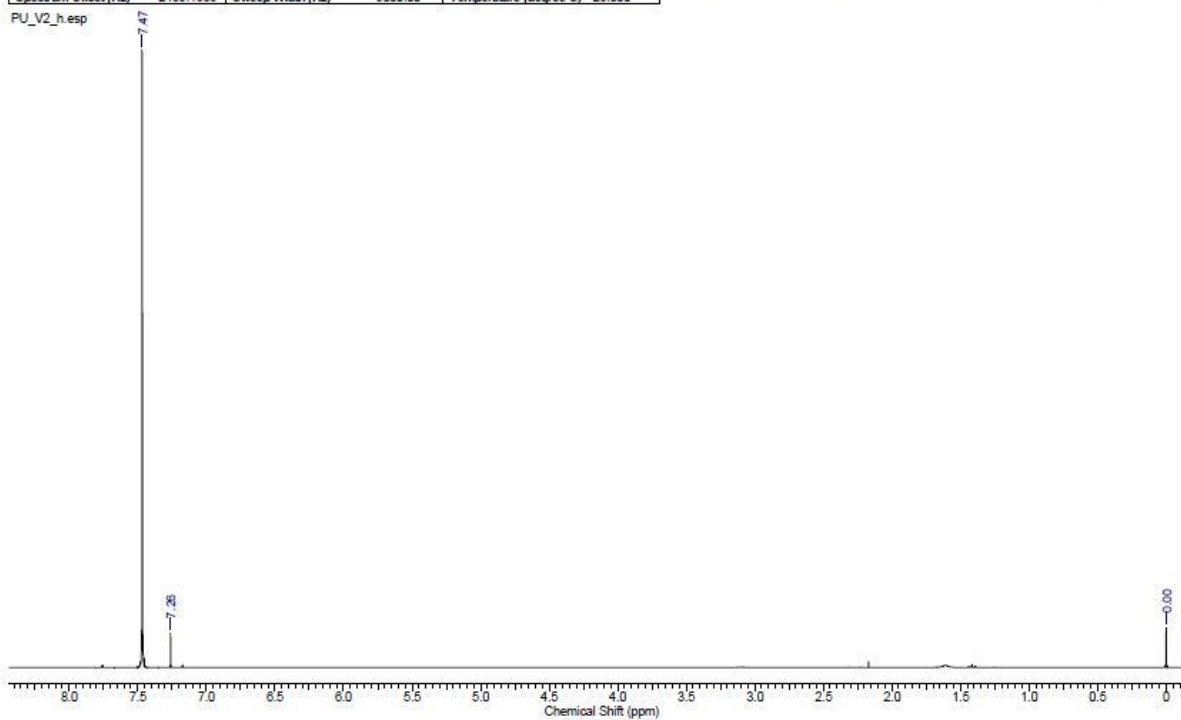
## 5 Literatura

- [1] Samanta's Research Group, School of Chemistry, University of Hyderabad, <http://chemistry.uohyd.ernet.in/~as/> (dostop 13. 8. 2015).
- [2] G.F. Fedorova, A.V. Trofimov, R.F. Vasil'ev, T.L. Veprintsev, Peroxy-radical-mediated chemiluminescence: mechanistic diversity and fundamentals for antioxidant assay, *Arkivoc*, (2007) 163–215.
- [3] L.F.M.L. Ciscato, F.A. Augusto, D. Weiss, F.H. Bartoloni, S. Albrecht, H. Brandl, T. Zimmermann, W.J. Baader, The chemiluminescent peroxyoxalate system: state of the art almost 50 years from its discovery, *Arkivoc: Online Journal of Organic Chemistry*, (2012) 391–430.
- [4] M. Tsunoda, K. Imai, Analytical applications of peroxyoxalate chemiluminescence, *Analytica Chimica Acta*, 541 (2005) 13–23.
- [5] S. Cohen, S. Magdassi, Chemiluminescence in microemulsions: Effect of phase composition, *Langmuir*, 12 (1996) 3759–3762.
- [6] A.G. Mohan, N.J. Turro, A facile and effective chemiluminescence demonstration experiment, *Journal of Chemical Education*, 51 (1974) 528.
- [7] M. Shamsipur, M. Chaichi, A study of chemiluminescence from reactions of peroxyoxalate esters, hydrogen peroxide, and 7-amino-4-trifluoromethylcumarin, *Spectroscopy Letters*, 34 (2001) 459.
- [8] R. Koike, Y. Kato, Y. Motoyoshiya, Y. Nishii, H. Aoyama, Unprecedented chemiluminescence behaviour during peroxyoxalate chemiluminescence of oxalates with fluorescent or electron-donating aryloxy groups, *Luminescence* (2006) 164–173.
- [9] G. Orosz, The role of diaryl oxalates in peroxioxalate chemiluminescence, *Tetrahedron*, 45 (1989) 3493–3506.
- [10] G.B. Schuster, Chemiluminescence of organic peroxides Conversion of ground-state reactants to excited-state products by the chemically initiated electron-exchange luminescence mechanism, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 366–373.
- [11] M.M. Rauhut, L.J. Bollyky, B.G. Roberts, M. Loy, R.H. Whitman, A.V. Iannotta, A.M. Semsel, R.A. Clarke, Chemiluminescence from Reactions of Electronegatively Substituted Aryl Oxalates with Hydrogen Peroxide and Fluorescent Compounds.
- [12] F. Barni, S.W. Lewis, A. Berti, G.M. Miskelly, G. Lago, Forensic application of the luminol reaction as a presumptive test for latent blood detection, *Talanta*, 72 (2007) 896–913.
- [13] R. Duarte, J.T. Nielsen, V. Dragojlovic, Synthesis of chemiluminescent esters: A combinatorial synthesis experiment for organic chemistry students, *Journal of Chemical Education*, 81 (2004) 1010.
- [14] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [15] T. Savić, *Polimerizacija tiolnih, vinilnih in glikolnih estrov*, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2015.
- [16] A.A. Ermoshkin, D.C. Neckers, A.V. Fedorov, Photopolymerization without Light Polymerization of Acrylates Using Oxalate Esters and Hydrogen Peroxide†, *Macromolecules*, 39 (2006) 5669–5674.

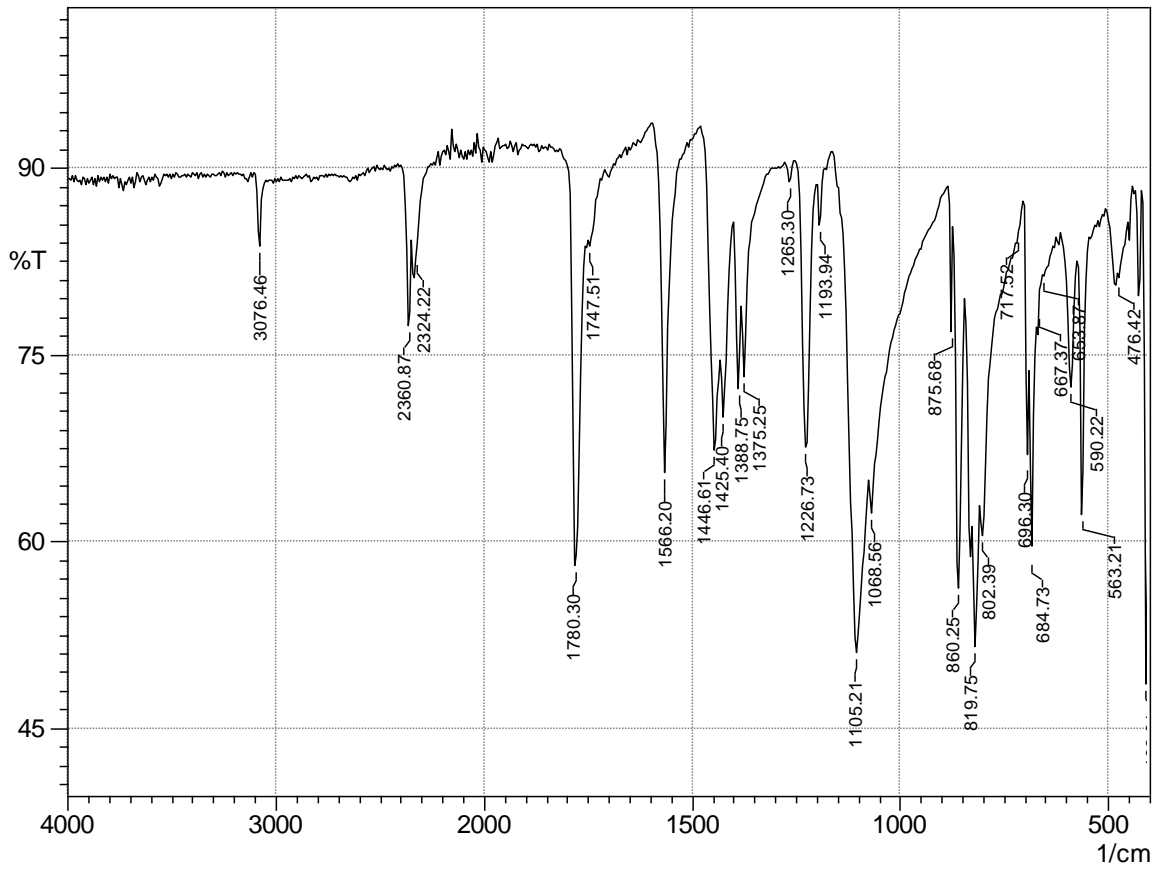
## 6 Priloge

### 6.1 NMR spekter TCPO

Acquisition Time (sec)	3.7486	Comment	PU_V2	Date	Apr 9 2015	Date Stamp	Apr 9 2015
File Name	D:\Dropbox\spektri\spektiri\PU_V2.h	Frequency (MHz)	297.80	Nucleus	<sup>1</sup> H	Number of Transients	12
Original Points Count	16743	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	20.00
Spectrum Offset (Hz)	2189.1689	Sweep Width (Hz)	5000.00	Temperature (degree C)	25.000	Solvent	CHLOROFORM-d



## 6.2 FTIR spekter TCPO



Izjava o istovetnosti tiskane in elektronske verzije