

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237647**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429627**

(22) Data zgłoszenia: **12.04.2019**

(51) Int.Cl.
C07C 43/20 (2006.01)
C07C 255/01 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
C07F 9/02 (2006.01)
C07F 9/90 (2006.01)

(54) **Nowe sole jodoniowe, sposób wytwarzania nowych soli jodoniowych,
zastosowanie nowych soli jodoniowych, nowy związek pośredni do wytwarzania
nowych soli jodoniowych, sposób wytwarzania nowego związku pośredniego
i zastosowanie (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitrylu i jego pochodnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.10.2020 BUP 22/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

04.05.2021 WUP 09/21

(73) Uprawniony z patentu:

**PHOTO HITECH SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

JOANNA ORTYL, Złotniki, PL
MARIUSZ GALEK, Kraków, PL
FILIP PETKO, Kraków, PL
KAMIL MACHOWSKI, Kraków, PL
NATALIA SZMACIARZ, Kwaczała, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka

PL 237647 B1

Opis wynalazku

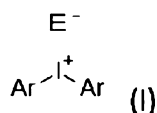
DZIEDZINA TECHNIKI

Wynalazek dotyczy nowych soli jodoniowych, sposobu wytwarzania nowych soli jodoniowych, zastosowania nowych soli jodoniowych, a także nowego związku pośredniego do wytwarzania nowych soli jodoniowych, sposobu wytwarzania nowego związku pośredniego i zastosowania (E)-3(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitrylu i jego pochodnych. Sole jodoniowe według wynalazku mogą mieć zastosowanie jako fotoinicjatory polimeryzacji kationowej.

STAN TECHNIKI

Współcześnie najnowocześniejsze technologie wytwarzania materiałów polimerowych opierają się na procesach inicjowanych fotochemicznie. Wykorzystuje się przy tym promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu od ultrafioletu (UV) do światła widzialnego (Vis). Synteza materiałów polimerowych realizowana na drodze tych procesów stanowi jedną z najbardziej wydajnych metod, dzięki temu aktualnie jest techniką bardzo rozpowszechnioną i aktualnie bardzo prężnie rozwijającą się. Polimeryzację za pomocą światła początkowo wykorzystywano przede wszystkim w przemyśle powłokotwórczym, głównie w lakiernictwie w produkcji bezrozpuszczalnikowych farb i lakierów dla przemysłu poligraficznego, meblarskiego i samochodowego [(1) S.P. Pappas, Radiation Curing, Science and Technology, Plenum Press, New York, 1992]. Fotopolimeryzacja odgrywa także coraz istotniejszą rolę w projektowaniu i formowaniu modeli przy wykorzystaniu stereolitografii, w medycynie do otrzymywania hydrożelowych materiałów polimerowych [(2) J. P. Fisher, D. Dean, P. S. Engel, A. G. Mikos, Annual Review of Materials Science 2001, 31, 171–81] oraz w stomatologii do wypełnień fotoutwardzalnych [(3) K. D. Jandt, B. W. Sigusch, Dental Materials 2009, 2, 1001–1006]. Fotopolimeryzacja kationowa jest obszarem nauki rozwijającym się niezwykle dynamicznie i rewolucjonizującym wiele obszarów współczesnej techniki. Obserwuje się nie tylko zadziwiająco szybki wzrost zastosowań, ale i rozwój nowych materiałów warunkujących tempo tego rozwoju.

Obecnie jednak największe nadzieje wiąże się z rozwojem nowych związków chemicznych do roli fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej. Wynikiem prowadzonych badań jest opracowanie rozległego spektrum związków chemicznych przeznaczonych do roli inicjatorów polimeryzacji kationowej. Mimo tak szeroko zakrojonych prac naukowych, liczba układów powszechnie stosowanych w praktyce przemysłowej do roli fotoinicjatorów kationowych jest znikoma i ogranicza się w głównej mierze do soli diarylojodoniowych o wzorze ogólnym (I), w którym E oznacza przeciwnion, zwykle PF_6^- , SbF_6^- , ASF_6^- , BF_4^- , FSO_3^- , CF_3SO_3^- , ClO_4^- , $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$, $(\text{C}_5\text{F}_5)\text{B}^-$

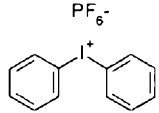
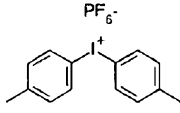
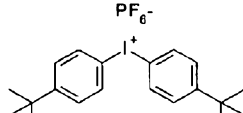
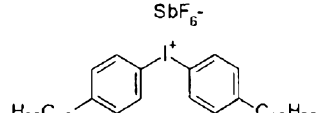
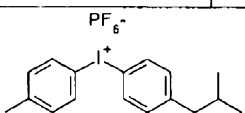
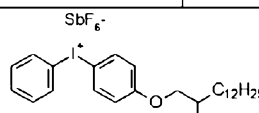
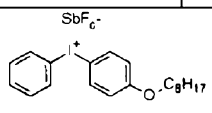
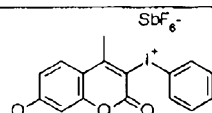


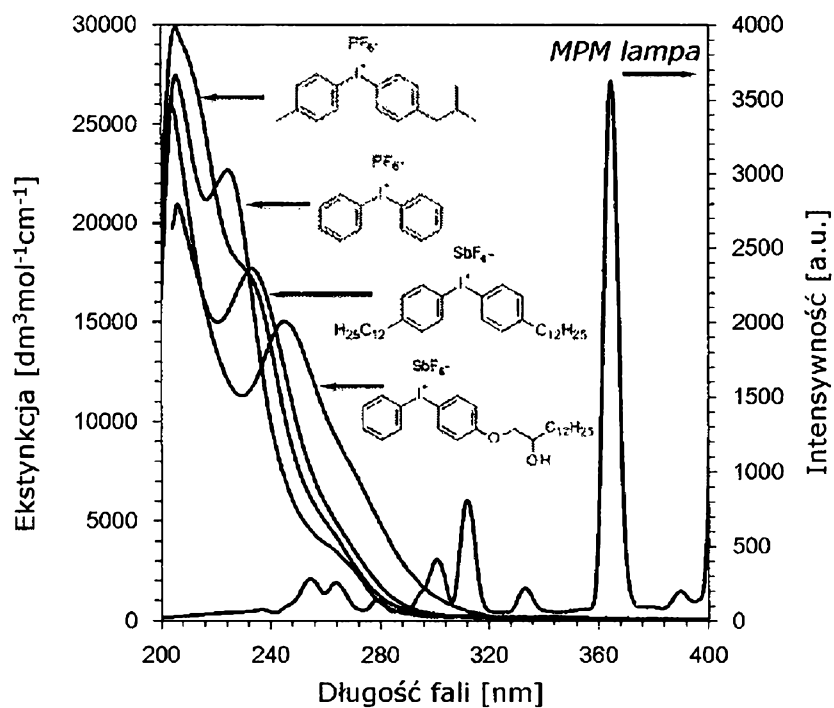
oraz do soli triarylosulfoniowych.

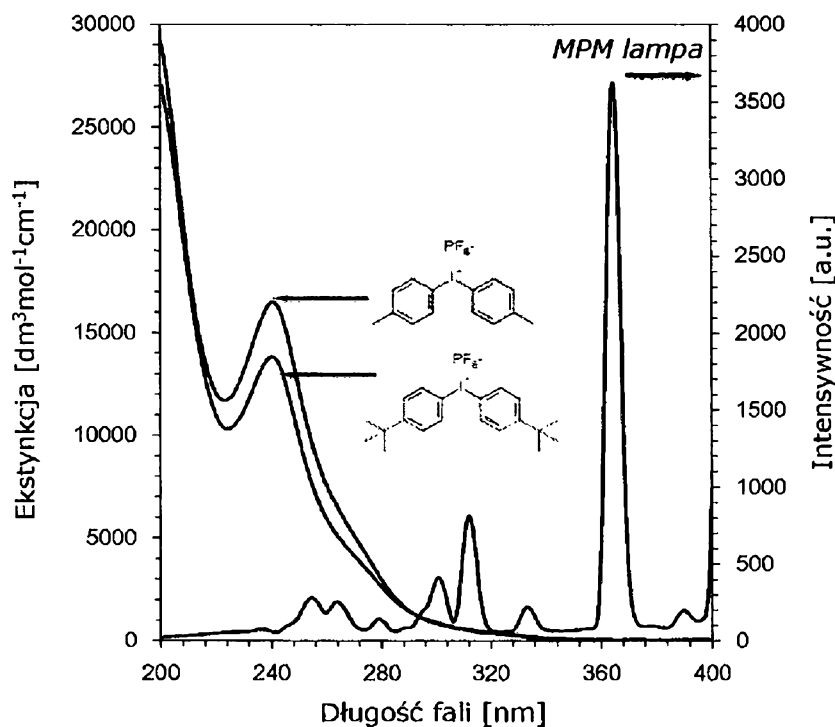
Sole oniowe, do których należą sole diarylojodoniowe, powszechnie uważane są za materiały przyszłości ze względu na liczne korzyści, jakie niesie za sobą przemysłowe zastosowanie tych układów. Okazują się bowiem najbardziej obiecującymi rozwiązaniami, które zrewolucjonizują przemysł fotochemiczny w momencie, gdy zostaną udoskonalone poprzez wyeliminowanie istniejących ich zasadniczych wad związanych z brakiem dopasowania charakterystyki absorpcji do charakterystyki emisji przemysłowych źródeł światła ultrafioletowego (UV) oraz widzialnego (Vis). Z aplikacyjnego punktu widzenia bowiem najbardziej istotnymi właściwościami soli jodoniowych, stosowanych do roli fotoinicjatorów polimeryzacji (oprócz rozpuszczalności w monomerach), są ich właściwości optyczne, to jest zakres i wielkość absorpcji światła. Obecnie prawie wszystkie sole jodoniowe stosowane w przemyśle jako fotoinicjatory wykazują podobną charakterystykę absorpcji UV mieszczącą się w zakresie długości fal $\lambda_{\text{max}} = 220\text{--}280\text{ nm}$ [(4) J.V. Crivello, Advances in Polymer Science 1984, 62, 1–48], [(5) J. V. Crivello, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 1999, 37, 4241–4254] (tabela I), czyli wrażliwość świetlna handlowych fotoinicjatorów jodoniowych znajduje się w zakresie krótkich długości fali światła UV, co stanowi istotny problem technologiczny w ich masowych zastosowaniach [(6) W.A. Green, Industrial Photoinitiators A Technical Guide, Taylor & Francis Group, 2010].

Tabela I

Znane i dostępne handlowo fotoinicjatory jodoniowe powszechnie stosowane w praktyce przemysłowej, wszystkie wymienione sole absorbują promieniowanie w przedziale 200–300 nm.

			
Hycure-810 ChemFine $\lambda_{\max} = 227$ nm	Omnical 440 IGM $\lambda_{\max} = 237$ nm	Speedcure 938 Lambson $\lambda_{\max} = 241$ nm	Deuteron UV 1240 Deuteron $\lambda_{\max} = 235$ nm
			
Irgacure 250 BASF $\lambda_{\max} = 242$ nm	Sarcat CD-1012 Sartomer $\lambda_{\max} = 240$ nm	Uvacure 1600 Allnex $\lambda_{\max} = 240$ nm	Sylanto-7M-S Photo HiTech & Synthos $\lambda_{\max} = 350$ nm





Wykres I. Porównanie charakterystyki emisji średniociśnieniowej lampy rtęciowej (MPM) z charakterystyką absorpcji handlowych fotoinicjatorów jodowych.

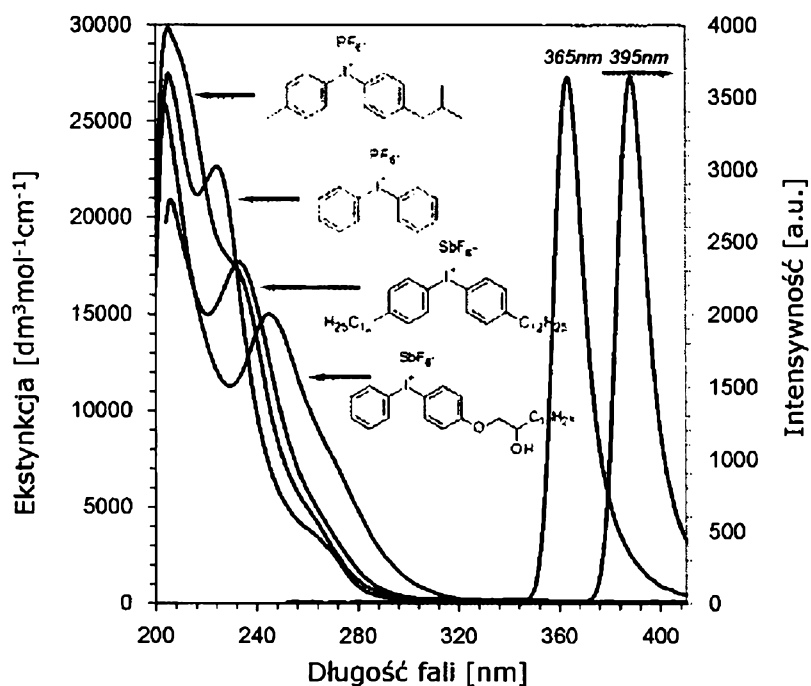
Wynika to z faktu, że w tym zakresie długości fali, nie ma wysokosprawnych źródeł światła, które emitowałyby światło o odpowiednio dużej mocy. Poniżej 300 nm emitują tylko niskociśnieniowe lampy rtęciowe i lampy deuterowe, które są źródłami światła małej mocy i nie są wykorzystywane do zastosowań przemysłowych [(7) M. Montalti, S.L. Murov, Handbook of Photochemistry, Taylor & Francis Group, LLC, 2006]. W przemyśle podstawowymi źródłami światła UV dużej mocy, stosowanymi do indukowania reakcji fotochemicznych, w tym również reakcji fotopolimeryzacji, są średniociśnieniowe lampy rtęciowe (MPM lamp – medium pressure mercury lamp), które emitują najwięcej energii UV przy ok. 365 nm (Wykres I oraz Tabela II).

T a b e l a II

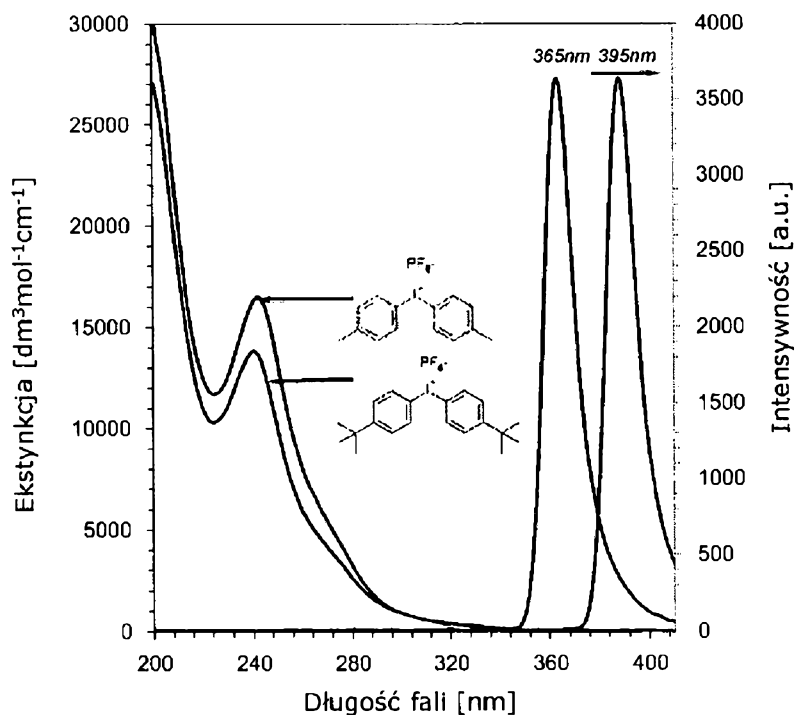
Względny rozkład spektralny promieniowania lamp rtęciowych [(8) J. Pączkowski, Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003]

Niskociśnieniowa lampa rtęciowa (typ Hanovia SC-2537)		Średniociśnieniowa lampa rtęciowa (typ Hanovia A673, 550 W)	
Długość fali [nm]	Intensywność [j. wzg.]	Długość fali [nm]	Intensywność [j. wzg.]
253.7	100.00	248.2	8.6
296.7	0.20	253.7	16.6
312.9	0.60	265.3	15.3
365.4	0.54	280.4	9.3
404.7	0.39	289.4	6.0
435.8	1.00	296.7	16.6
546.1	0.88	302.3	23.9
		312.9	9.9
		334.2	9.3
		365.4	100.0
		404.7	42.2
		435.8	77.5
		546.1	93.0

Podobny problem technologiczny występuje w przypadku zastosowania lamp zaopatrzonych w diody LED (*Light Emitting Diodes*). Na rynku fotoutwardzalnych powłok polimerowych lampy LED stają się coraz popularniejsze. Aktualnie na rynku dostępna jest szeroka gama lamp LED-owych o różnej długości fali – od długości widzialnych, aż po ultrafiolet. Do procesów fotochemicznych realizowanych na skalę przemysłową wykorzystuje się zazwyczaj lampy LED emitujące fale z zakresu ultrafioletu o długości około 365, 385 lub 395 nm lub względnie z zakresu widzialnego o długościach 405 nm. Zasadniczymi przewagami promienników światła zaopatrzonych w diody LED z przemysłowego punktu widzenia jest fakt iż LED-y można bez problemu wyłączać i włączać w ułamku sekundy. Oznacza to oszczędność prądu i czasu, ponieważ lampy nie muszą się nagrzewać przed rozpoczęciem pracy, jak to ma miejsce w przypadku lamp rtęciowych. Obok niskiego zużycia prądu, zredukowanej emisji ciepła oraz niemal nieograniczonej żywotności, fotochemiczne procesy polimeryzacji realizowane przy wykorzystaniu lamp LED-owych wynikają także z niskiej temperatury suszenia. Dlatego dzięki zastosowaniu technologii fotochemicznego utwardzania przy wykorzystaniu źródeł światła typu diody LED aktualnie w poligrafii można zadrukowywać podłoża, które były niemożliwe do zastosowania w maszynach z lampami rtęciowymi z uwagi na ich wrażliwość na ciepło.



II



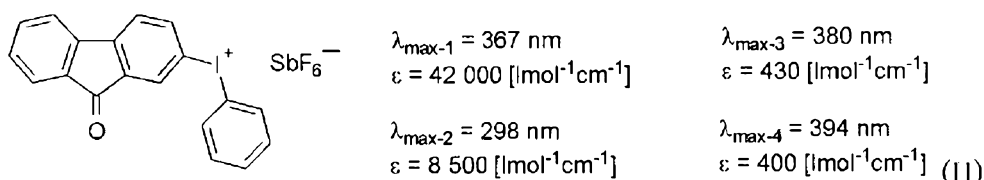
III

Wykresy II i III. Porównanie charakterystyki emisji źródeł światła typu diody UV-LED 365 nm oraz 395 nm z charakterystyką absorpcji handlowych fotoinicjatorów jodoniowych.

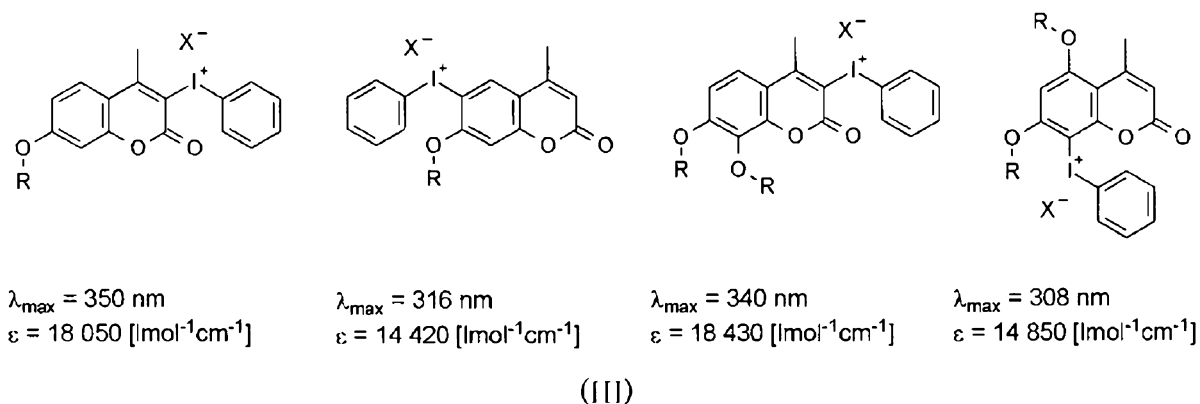
Pozwala to nie tylko poszerzyć gamę stosowanych mediów o nowe, ciekawe materiały, ale i zredukować koszty dzięki wykorzystaniu tańszych, bardziej wrażliwych podłoży. Niemniej jednak zasadniczym problemem technologicznym nie pozwalającym korzystać ze źródeł światła typu LED jest brak dopasowania charakterystyki emisji lamp LED owych w zakresie od 365 nm do 405 nm z charakterystyką absorpcji dotychczas handlowo dostępnych fotoinicjatorów w szczególności fotoinicjatorów kationowych.

Zarówno w przypadku średniociśnieniowych lamp rtęciowych jak i w przypadku lamp zaopatrzonych w diody UV LED (365 nm, 385 nm, 395 nm) lub diod Vis-LED (np. 405 nm) tylko niewielka część energii emitowana jest w zakresie absorpcji handlowych fotoinicjatorów jodoniowych. Powoduje to, że stosowane dotychczas fotoinicjatory kationowe na bazie soli difenylojodoniowych posiadają złe dopasowanie charakterystyki absorpcji do charakterystyki emisji przemysłowych źródeł światła UV oraz Vis typu lampy średniociśnieniowe oraz diody UV-LED oraz Vis-LED (Wykresy II i III).

Wobec powyższego opracowanie nowych fotoinicjatorów kationowych, które będą wykazywały wrażliwość świetlną w zakresie emisji średniociśnieniowych lamp rtęciowych jest bardzo ważne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Dotychczas znanych jest tylko kilka soli jodoniowych, przeznaczonych do roli fotoinicjatorów procesów polimeryzacji, wykazujących absorpcję światła powyżej 300 nm. Jednym z pierwszych układów bazujących na szkielecie soli jodoniowej sprzężonej z chromoforem w postaci fluorenonu jest sześćfluoroantymonian(V) (9-oksyo-9H-fluoren-2-yl)fenylojodoniowy [wzór (II)] opublikowany przez zespół Hartwiga w 2001 roku [(9) A. Hartwig, A. Harder, A. Lühning and H. Schröder, Eur. Polym. J., 2001, 37, 1449]. Otrzymany fotoinicjator charakteryzuje się kilkoma maksimumami absorpcji (267 nm, 298 nm, 380 nm oraz 394 nm), jednakże najbardziej długofalowe pasmo zlokalizowane przy długości fali 394 nm jest przeszło 100 razy mniej intensywne (molowy współczynnik ekstynkcji przy tej długości fali wynosi zaledwie $\varepsilon = 400 \text{ mol dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ od pasma najbardziej krótkofalowego zlokalizowanego przy 267 nm (molowy współczynnik ekstynkcji przy tej długości fali wynosi $\varepsilon = 42\,000 \text{ mol dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Z tego względu sześćfluoroantymonian(V) (9-oksyo-9H-fluoren-2-yl)fenylojodoniowy nie jest wykorzystywany w przemysłowych zastosowaniach.

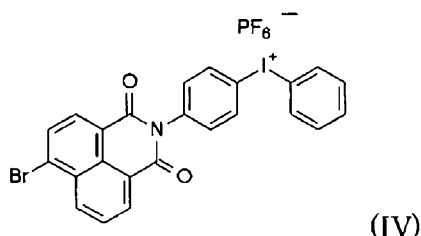


Kolejnym znaczącym doniesieniem dotyczącym fotoinicjatorów jodoniowych, wykazujących znacząco polepszone właściwości absorpcyjne jest praca Ortyl [(10) J. Ortyl and R. Popielarz, Polimery, 2012, 57, 510], w której zaprezentowane były fotoinicjatory oparte na szkielecie kumaryny. Najbardziej efektywna pochodna, zaprezentowana poniżej, wykazuje maksimum absorpcji przy długości fali zlokalizowanej przy 345 nm, gdzie molowy współczynnik ekstynkcji wynosi odpowiednio $\varepsilon = 16\,300 \text{ mol dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Tak wysoki współczynnik absorpcji pozwolił osiągać wysoką szybkość i konwersję nawet przy wykorzystaniu w trakcie procesu fotopolimeryzacji monomerów kationowych takich źródeł światła jak diody UV-LED o długości fali 365 nm oraz o długości fali z zakresu widzialnego Vis-LED [(11) H. Mokbel, J. Toufaily, T. Hamieh, F. Dumur, D. Campolo, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Ortyl and J. Lalevée, J. Appl. Polym. Sci., 2015, 132, 42759].



Następnie w 2016 roku Lalevée i in. [(12) N. Zivic, M. BouzratZerrelli, S. Villotte, F. MorletSavary, C. Dietlin, F. Dumur, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, Polym. Chem., 2016, 7, 5873] opublikowali szczegółowe badania fotochemiczne nad fotoinicjatorem jodoniowym opartym na szkielecie

1,8-naftalimidu (IV). Produkt wykazywał maksimum absorpcji przy długości fali 340 nm, co pozwalało na wydajną fotopolimeryzację kationową monomerów przy wykorzystaniu diod UV LED. Jednak inicjator ten nadal nie jest dostępny handlowo ze względu na opłacalność jego wytworzenia. Warto zaznaczyć, że w tym przypadku skomplikowaniu uległa struktura chemiczna soli jodoniowej, która została rozbudowana o chromofor 1,8-naftalimidu. W związku z powyższym wzrosła także masa molowa fotoinicjatora, a w konsekwencji zmalała wydajność molowa generowania kwasu protonowego w trakcie procesu fotopolimeryzacji.



W związku z ograniczoną liczbą dostępnych fotoinicjatorów jodoniowych charakteryzujących się absorpcją w zakresie długofalowego widma UV ($\lambda > 300$ nm) prace nakierowane na zaprojektowanie i otrzymanie takich soli jodoniowych są w pełni uzasadnione z punktu widzenia poprawy kinetyki procesu fotopolimeryzacji. Dopasowanie zaś charakterystyki absorpcji inicjatorów do charakterystyki emisji średniociśnieniowych lamp rtęciowych oraz źródeł światła typu diody UV-LED oraz Vis-LED umożliwi lepsze wykorzystanie energii poprzez wzrost szybkości fotolizy soli jodoniowych, a tym samym wpłynie na wzrost szybkości inicjowania.

Z publikacji [(13) „A Facile, One-Pot Synthesis of β -Substituted (Z)-Acrylonitriles Utilizing an α -Diaminoboryl Carbanion”, Takashi Tomioka, Yusuke Takahashi, Trey G. Vaughan, Takayoshi Yanase; *Org. Lett.*, 2010, 12 (10), 2171–2173] znany jest (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl. Autorzy publikacji (13) zaproponowali łatwą metodę typu „one-pot” stereoselektywnej syntezy β -monopodstawionych (Z)-akrylonitryli, z wykorzystaniem karbanionu α -diaminoborylowego. Synteza obejmowała olefinowanie aromatycznych i alifatycznych aldehydów RCHO i przebiegała z użyciem acetonitrylu oraz takich chemikaliów jak n-BuLi, THF, (*i*-Pr₂N)₂BCl.

Z chińskiego zgłoszenia patentowego (14) CN 104497007 znany jest 2-[(2,4-dimetoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl. Służył on, obok pochodnej tioindolonu, do wytwarzania chiralnych związków – pochodnych indenotioiranu, które stanowiły półprodukty do wytwarzania leków i pestycydów.

Z publikacji [(15) „Light Absorption and Emission Properties of Cyanovinyl-substituted Dimethoxybenzenes”, Chu, Kwong Yung; Griffiths, John; Ward, David; *Journal of Chemical Research*, Miniprint; nb. 10; (1981); 3701–3721] znany jest 2-[(2,6-dimetoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl. Autorzy publikacji omawiali sposoby otrzymywania i absorpcyjne i fluorescencyjne właściwości barwników – dimetoksybenzenów z grupami cyjanowinyliowymi.

Z publikacji [(16) „Rhodium/Chiral Diene-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to Arylmethylene Cyanoacetates”, Sebastian Sörgel, Norihito Tokunaga, Keigo Sasaki, Kazuhiro Okamoto, Tamio Hayashi; *Org. Lett.*, 2008, 10 (4), 589–592] znany jest (E)-2-cyano-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enolan metylu. Związek ten był półproduktem do otrzymywania leku tolterodyny.

Z publikacji [(17) „Improved Synthesis of Mono- and Disubstituted 2-Halonicotinonitriles from Alkylidene Malononitriles”, Ashley R. Longstreet, Brian S. Campbell, B. Frank Gupton, D. Tyler McQuade; *ORGANIC LETTERS*, 2013, 15, (20), 5298–5301] znany jest 2-[1-(2-metoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl. Autorzy publikacji (17) używali ten związek do wytwarzania odpowiedniego bromonikotynonitrylu.

Z licznych doniesień literaturowych znany jest (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylosulfenylo-prop-2-enonitryl.

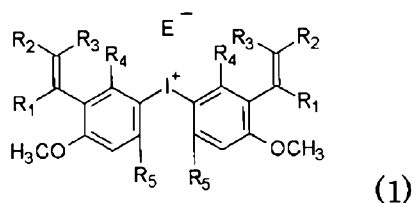
W żadnej z wyżej wymienionych publikacji nie opisano zastosowania (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitrylu i jego pochodnych do wytwarzania soli jodoniowych używanych jako fotoinicjatory w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej.

Z polskiego zgłoszenia patentowego (18) P.426915, nie opublikowanego w dacie wniesienia niniejszego zgłoszenia, znany jest 2-[1-(2-metoksyfenylo)propylideno]propanodinitryl. Związek ten był używany do wytwarzania niesymetrycznych soli jodoniowych stosowanych jako fotoinicjatory w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej.

Nieoczekiwanie okazało się, że rolę fotoinicjatorów do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej mogą pełnić nowe sole jodoniowe według niniejszego wynalazku.

ISTOTA WYNALAZKU

Przedmiotem wynalazku są nowe sole jodoniowe o wzorze ogólnym (1)



w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

R₅ oznacza -H, -OCH₃,

E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TsO⁻, B(C₆F₅)₄⁻, B(C₆H₅)₄⁻, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻,

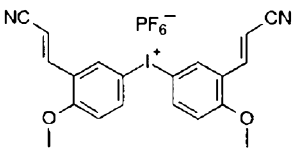
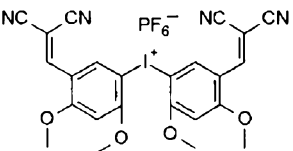
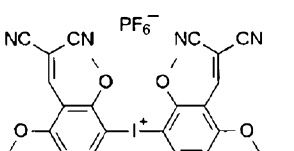
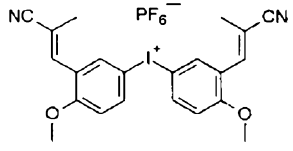
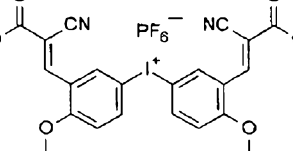
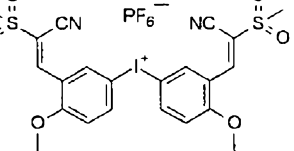
Korzystne sole jodoniowe według niniejszego wynalazku wybrane są z grupy obejmującej:

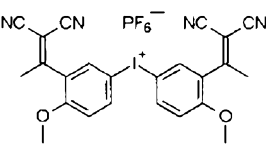
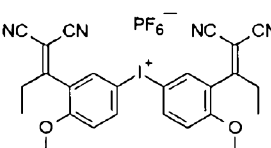
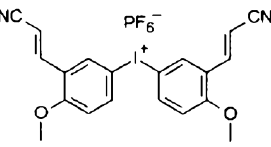
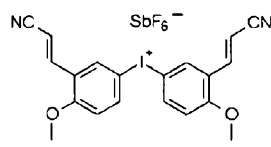
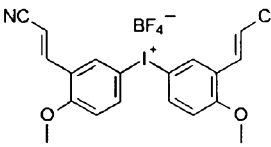
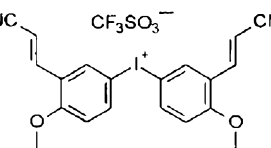
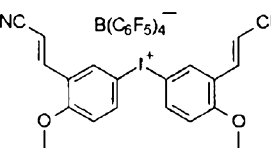
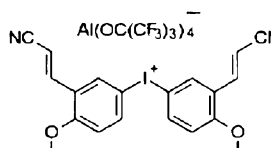
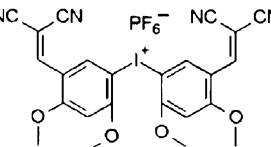
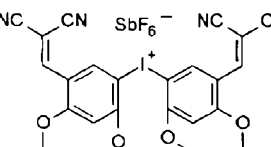
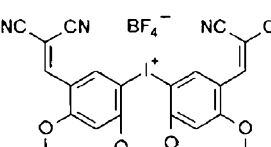
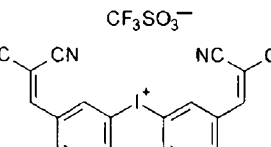
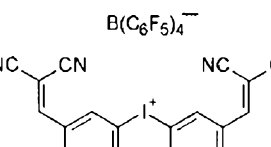
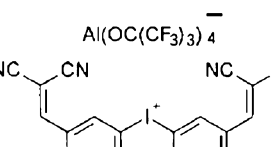
bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3-(2-cyano-2-metylsulfenylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 bis[3-[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran ;
 bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4metoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻).

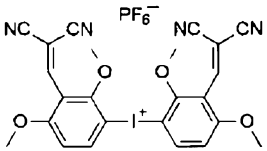
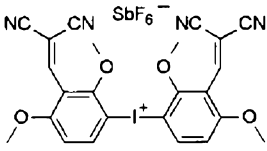
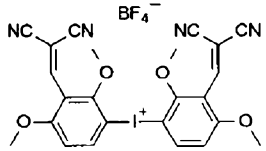
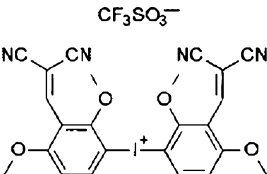
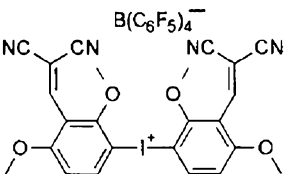
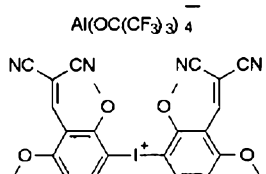
Korzystne nowe sole jodoniowe zestawione są w poniższej tabeli Nr 1 z podanymi nazwami chemicznymi, wzorami strukturalnymi i akronimami.

Tabela numer 1

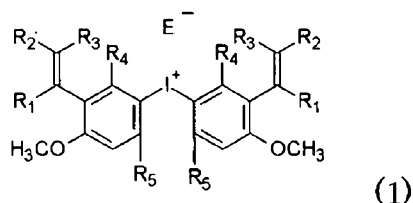
Korzystne sole jodoniowe będące przedmiotem wynalazku.

Korzystne sole jodoniowe będące przedmiotem wynalazku – struktury podstawowe		
		
28-093	30-003	29-010
struktura podstawowa nr 1	struktura podstawowa nr 2	struktura podstawowa nr 3
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan
Korzystne sole jodoniowe – pochodne soli bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenyl]jodoniowej		
		
27-131	30-019	29-017
bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan	bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-2-propenyl]-4-metoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan	bis[3-(2-cyano-2-sulfonylvinyl)-4-metoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan

metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan	prop-1-enylo]-4- metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan	metylsulfonylowinylo]-4- metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan
Korzystne sole jodoniowe – pochodne soli bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylojodoniowej]		
		
28-088	29-014	
bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4- metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan	bis[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4- metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan	
Korzystne sole jodoniowe – pochodne soli bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylojodoniowej] skoordynowane z różnymi anionami		
		
28-093	28-093A	28-093B
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4- metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4- metoksyfenylojodoniowy heksafluoroantymonian	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4- metoksyfenylojodoniowy tetrafluoroboran
		
28-093C	28-093D	28-093E
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4- metoksyfenylojodoniowy triflat	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4- metoksyfenylojodoniowy pentafluorofenylboran	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4- metoksyfenylojodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF3)3)4]-)
Korzystne sole jodoniowe – pochodne soli bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowej] skoordynowane z różnymi anionami		
		
30-003	30-003A	30-003B
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4- dimetoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4- dimetoksyfenylojodoniowy heksafluoroantymonian	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4- dimetoksyfenylojodoniowy tetrafluoroboran
		
30-003C	30-003D	30-003E
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-

dimetoksyfenylojodoniowy triflat	dimetoksyfenylojodoniowy pentafluorofenyloboran	dimetoksyfenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$)
Korzystne sole jodoniowe – pochodne soli bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowej skoordynowane z różnymi anionami		
		
29-010	29-010A	29-010B
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy heksafluoroantymonian	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy tetrafluoroboran
		
29-010C	29-010D	29-010E
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy triflat	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy pentafluorofenyloboran	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$)

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także sposób wytwarzania nowych soli jodoniowych.
Sposób wytwarzania nowych soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

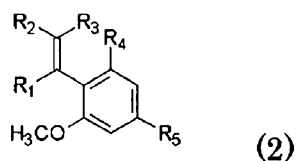
R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

R₅ oznacza -H, -OCH₃,

E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TsO⁻, B(C₆F₅)₄⁻, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻,

charakteryzuje się tym, że jodanu potasu rozpuszcza się w mieszaninie kwasu octowego i bezwodnika octowego, po czym dodaje się kwas siarkowy(VI) i tak powstałą mieszaninę miesza się przez okres od 1 minuty do 60 minut w temperaturze od 20°C do 70°C, po czym do mieszaniny tej dodaje się (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl lub jego pochodną, objęte wzorem ogólnym (2)



w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

R₅ oznacza -H, -OCH₃,

i kontynuuje się mieszanie substratów monitorując postęp reakcji, a po całkowitym ich przereagowaniu dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną lub organiczno-nieorganiczną wybraną z grupy obejmującej KPF₆, NaSbF₆, NaBF₄, CF₃SO₃K, TsONa, (C₆H₅)₄BNa, (C₆F₅)₄BNa lub NaPF₆, KSbF₆, KBF₄, CF₃SO₃Na, (C₆H₅)₄BK, (C₆F₅)₄BLi [Al(OC(CF₃)₃)₄]Li i miesza się reagenty przez okres od 1 minuty do 60 minut w temperaturze od 20°C do 70°C, po czym dodaje się wodę, a następnie odsącza się produkt w postaci osadu, który przemywa się wodą i rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z grupy obejmującej chloroform, dichlorometan, aceton, acetonitryl, etery alifatyczne, zwłaszcza eter dietylowy, tetrahydrofuran, octan etylu, dimetyloformamid, dimetylosulfotlenek, ciekłe alkan, zwłaszcza pentan, heptan, heksan, cykloheksan, ciekłe areny, zwłaszcza benzen, toluen, ksylen, oraz suszy się.

Korzystnie jako związek o wzorze ogólnym (2) stosuje się związek wybrany z grupy obejmującej:

(E)-3-(2-metoksyfenilo)prop-2-enonitryl;

2-[(2,4-dimetoksyfenilo)metylideno]propanodinitryl;

2-[(2,6-dimetoksyfenilo)metylideno]propanodinitryl ;

(E)-3-(2-metoksyfenilo)-2-metylo-prop-2-enonitryl;

(E)-2-cyano-3-(2-metoksyfenilo)prop-2-enolan metylu;

(E)-3-(2-metoksyfenilo)-2-metylosulfenilo-prop-2-enonitryl;

2-[1-(2-metoksyfenilo)etylideno]propanodinitryl;

2-[1-(2-metoksyfenilo)propylideno]propanodinitryl.

Korzystnie mieszaninę jodanu potasu z kwasem octowym, z bezwodnikiem octowym i z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego miesza się przez 5 minut w temperaturze pokojowej, po czym dodaje się związek o wzorze ogólnym (2) i kontynuuje się mieszanie do zaniku substratów, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po dodaniu soli nieorganicznej lub organiczno-nieorganicznej, korzystnie heksafluorofosforanu potasu, miesza się reagenty przez 5 minut w temperaturze pokojowej, po czym dodaje się wodę, odsącza się produkt, przemywa się go wodą i eterem dietylowym i suszy się na powietrzu.

Korzystnie wytwarza się sole jodoniowe wybrane z grupy obejmującej:

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-[(E)-2cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2-cyano-2-metylsulfenilowinylo)-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2,2-dicyano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis [3-(2,2-dicyano-1-etylo winylo)-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluoroantymonian;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy tetrafluoroboran;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy triflat;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy pentafluorofenylboran;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]);

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy heksafluoroantymonian;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy tetrafluoroboran;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy triflat;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy pentafluorofenylboran;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]);

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy heksafluoroantymonian;

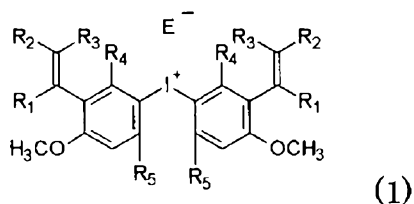
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy tetrafluoroboran;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy triflat;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy pentafluorofenylboran;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy alkoksyglinian([Al(OC(CF₃)₃)₄]).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także zastosowanie nowych soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

R₅ oznacza -H, -OCH₃,

E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TsO⁻, B(C₆F₅)₄⁻, B(C₆H₅)₄⁻, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻

jako fotoinicjatorów do fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej monomerów dających się spolimeryzować w procesach polimeryzacji kationowej.

Według korzystnej wersji zastosowania polimeryzacja kationowa jest realizowana jako polimeryzacja z otwarciem pierścienia lub jako polimeryzacja łańcuchowa.

Według korzystnej wersji zastosowania jako monomery do polimeryzacji z otwarciem pierścienia stosuje się co najmniej jeden monomer wybrany z grupy obejmującej cykloalifatyczne monomery epoksydowe, korzystnie 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometyl (CADE – CAS numer 2386-87-0), tlenek cykloheksenu (CAS numer 286-20-4) lub monomery glicydylowe wybrane spośród eteru triglicydylu tris(4-hydroksyfenyl)metanu (CAS numer 66072-38-6), eteru diglicydylowego 1,4-butanediolu (CAS numer 2425-79-8), bis[4(glicydylloksy)fenilo]metanu (CAS numer 2095-03-6), eteru diglicydylowego bisphenolu A (CAS numer 1675-54-3), eteru diglicydylowego bisphenolu F (CAS numer 2095-03-6).

Według korzystnej wersji zastosowania jako monomery do polimeryzacji łańcuchowej stosuje się co najmniej jeden monomer wybrany z grupy obejmującej etery winylowe, korzystnie eter diwinylowy gbkolu trietylenowego (TEGDVE – CAS numer 765-12-8), eter diwinylowy glikolu diwinylowego (DEGDVE – CAS numer 764-99-8), eter diwinylowy 1,4-cykloheksanedimetanolu (CAS numer 17351-75-6), eter diwinylowy 1,4-butanediolu (CAS numer 3891-33-6), eter diwinylowy glikolu polietylenowego (CAS numer 50856-26-3).

Według korzystnej wersji zastosowania mieszanina poddawana polimeryzacji zawiera dodatkowe inicjatory, dodatkowe monomery, a ponadto sensybilizatory, stabilizatory, modyfikatory, regulatory, rozpuszczalniki, wypełniacze, barwniki, pigmenty i ich mieszaniny.

Według korzystnej wersji zastosowania sole jodoniowe wybrane są z grupy obejmującej:

bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2-cyano-2-metylsulfenylwinylo)-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2,2-dicyano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3(2,2-dicyano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy heksafluoroantymonian;

bis[3-[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy tetrafluoroboran ;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy triflat;

bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenilo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4metoksyfenilo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy heksafluoroantymonian;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy tetrafluoroboran;

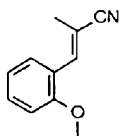
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy triflat;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenilo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$).

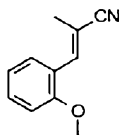
W trakcie prowadzenia prac nad nowymi solami jodoniowymi okazało się nieoczekiwanie, że opracowano nowy związek pośredni – (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitryl, służący do syntezy nowych soli jodoniowych.

Przedmiotem wynalazku jest nowy (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitryl o wzorze (3)



(3).

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania nowego (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitrylu o wzorze (3)



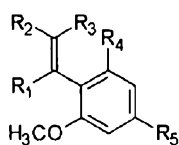
(3),

który to sposób charakteryzuje się tym, że do reaktora dozuje się substraty, to jest 2-metoksybenzaldehyd oraz 2-dietoksyfosforylopropanonitryl i rozpuszcza się je w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy obejmującej tetrahydrofuran, toluen, heksan i octan etylu, następnie dodaje się środek alkaliczny i mieszaninę reakcyjną miesza się w czasie od 1 h do 4 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji, po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny poreakcyjnej wodę i całą zawartość reaktora ekstrahuje się rozpuszczalnikiem organicznym, połączone warstwy organiczne przemywa się, suszy nad środkiem suszącym wybranym z grupy obejmującej bezwodny siarczan(VI) sodu i bezwodny siarczan(VI) magnezu, który następnie odsącza się, filtrat zatęża się, a pozostałość stanowiącą produkt końcowy oczyszcza się.

Według korzystnej wersji sposobu według wynalazku substraty rozpuszcza się w tetrahydrofuranie, jako środek alkaliczny dodaje się tertbutanolan potasu, mieszaninę reakcyjną miesza się 2 h w temperaturze pokojowej monitorując postęp reakcji przy zastosowaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po przereagowaniu substratów dodaje się wodę i zawartość reaktora ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, filtrat zatęża się w wyparce obrotowej, a produkt końcowy oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.

Do wytwarzania nowych soli jodoniowych według niniejszego wynalazku stosuje się znane związki, którymi są (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl i jego pochodne, objęte wzorem ogólnym (2). Jedną z pochodnych (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitrylu, to jest (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitryl o wzorze (3), jest nowym związkiem, natomiast inne pochodne (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitrylu ujawnione w niniejszym zgłoszeniu są związkami znanymi z doniesień literaturowych.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitrylu i jego pochodnych, objętych wzorem ogólnym (2)



(2)

w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

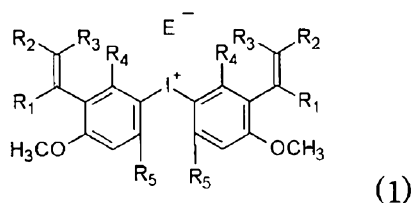
R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

R₅ oznacza -H, -OCH₃,

do wytwarzania nowych soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1),



w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

R₅ oznacza -H, -OCH₃,

E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TsO⁻, B(C₆F₅)₄⁻, B(C₆H₅)₄⁻, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻

Preferowane jest zastosowanie związków o wzorze ogólnym (2) do wytwarzania soli jodoniowych wybranych z grupy obejmującej:

bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2-cyano-2-metylsulfenylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2,2-dicyano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3(2,2-dicyano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;

bis[3-[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran ;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy triflat;

bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4metoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;

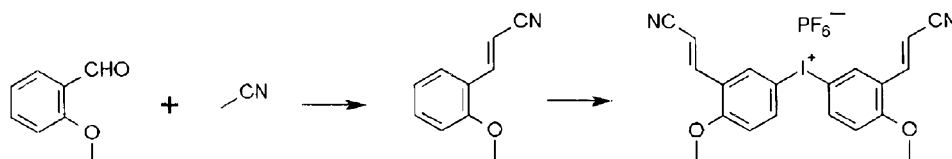
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻).

Wynalazek został bliżej przedstawiony i wyjaśniony w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

PRZYKŁADY

Przykład 1 Synteza heksafluorofosforanu bis[3-[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowego (28-093)



ETAP 1 – (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl (19-182)

Do zawiesiny wodorotlenku potasu (0,1 mol) w acetonitrylu (135 ml) dodano roztwór 2-metoksybenzaldehydu (0,1 mol) w acetonitrylu (70 ml). Mieszaninę mieszano 2 h w 70°C. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Do mieszaniny reakcyjnej dodano nasycony wodny roztwór chlorku amonu i całość ekstrahowano eterem dietylowym. Połączone warstwy organiczne przemyto wodą i solanką, następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, filtrat zatężono na wyparce obrotowej, a pozostałość przedestylowano pod próżnią otrzymując bezbarwną ciecz.

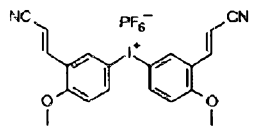
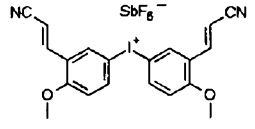
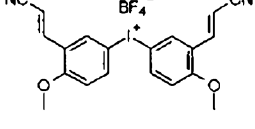
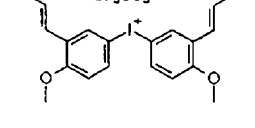
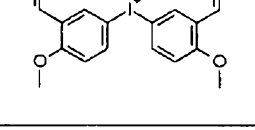
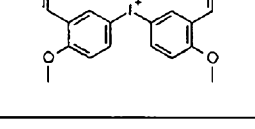
Dane spektralne:

19-182	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.68 (d, J = 16.8 Hz, 1H), 7.62 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.48-7.44 (m, 1H), 7.12 (dd, J = 8.4, 0.8 Hz, 1H), 7.01 (td, J = 7.7, 0.8 Hz, 1H), 6.44 (d, J = 16.8 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H)
---------------	--

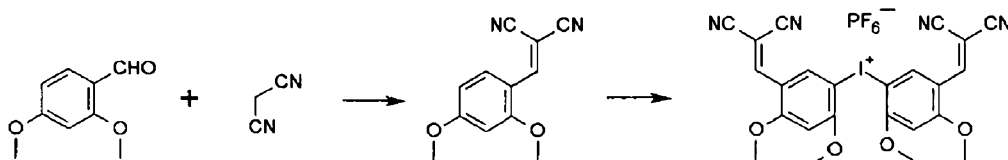
ETAP 2 – heksafluorofosforan bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy (28-093)

Jodan potasu (0,010 mol) rozpuszczono w mieszaninie kwasu octowego (15 ml) i bezwodnika octowego (5 ml). Następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,023 mol) i otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 5 min., po czym dodano (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl (0,02 mol) i kontynuowano mieszanie do zaniku substratu w postaci nitrilu. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Dodano heksafluorofosforan potasu (0,011 mol), mieszano kolejne 5 min., dodano wodę (100 ml) i powstały osad odsączono, przemyto wodą i eterem dietylowym, następnie wysuszono na powietrzu. Postępując analogicznie jak w etapie 2 otrzymano sole jodoniowe z różnymi anionami. Solami stosowanymi do wymiany anionu w tym etapie reakcji, w zależności od otrzymywanej soli jodoniowej o centrum kationowym w postaci kationu bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowego, były KPF₆, NaSbF₆, NaBF₄, CF₃SO₃K, (C₆F₅)₄BLi, [Al.(OC(CF₃)₃)₄]Li.

Dane spektralne:

	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 28-093 ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.47 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.26 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 7.26 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.52 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 3.92 (s, 6H)
	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.46 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.26 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 7.26 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.52 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 3.93 (s, 6H)
	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.45 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.28 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 2H), 7.64 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 7.26 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.52 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 3.91 (s, 6H)
	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy triflat ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.47 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.26 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 7.26 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.52 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 3.91 (s, 6H)
	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.49 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.26 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 2H), 7.67 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.52 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 3.98 (s, 6H)
	bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF3)3)4] ⁻) ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.48 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.27 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.52 (d, J = 16.9 Hz, 2H), 3.98 (s, 6H)

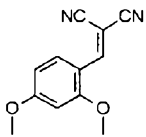
Przykład 2 Synteza heksafluorofosforanu bis[5(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowego (30-003)



ETAP 1 – 2-[(2,4-dimetoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl (18-141)

2,4-dimetoksybenzaldehyd (1 mol) i malononitryl (1 mol) rozpuszczono w metanolu (500 ml), dodano piperydynę (0,1 mola) i całość mieszano w temperaturze 25°C przez 4 godziny. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Odparowano substancje lotne, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu.

Dane spektralne:

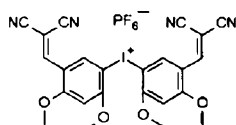
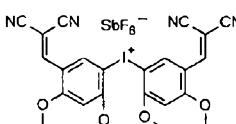
 18-141	2-[(2,4-dimetoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl (18-141) ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.26 (s, 1H), 8.04 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.78 (dd, J = 8.9, 2.3 Hz, 1H), 6.73 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.91 (s, 3H)
--	---

ETAP 2 – bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (30-003)

Jodan potasu (0,010 mol) rozpuszczono w mieszaninie kwasu octowego (15 ml) i bezwodnika octowego (5 ml). Następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,023 mol) i otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 5 min., po czym dodano 2-[(2,4-dimetoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl (0,02 mol) i kontynuowano mieszanie do zaniku 2-[(2,4-dimetoksyfenylo)metylideno]-propanodinitrylu. Z kolei dodano heksafluorofosforan potasu (0,011 mol), mieszano kolejne 5 min., dodano wodę (100 ml) i powstały osad odsączono, przemyto wodą i eterem dietylowym, następnie wysuszono na powietrzu. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC).

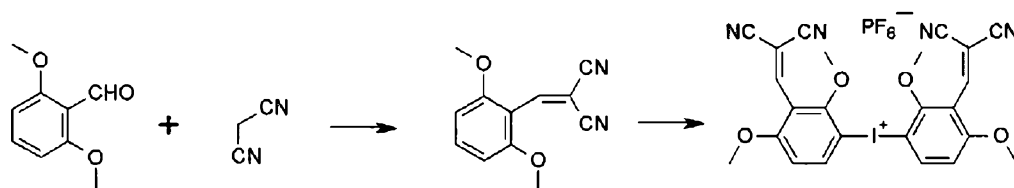
Postępując analogicznie jak w etapie 2 otrzymano sole jodoniowe z różnymi anionami. Solami stosowanymi do wymiany anionu w tym etapie reakcji, w zależności od otrzymywanej pochodnej soli jodoniowej o centrum kationowym w postaci kationu bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowego, były KPF₆, NaSbF₆, NaBF₄, CF₃SO₃K, (C₆F₅)₄BLi, [Al(OC(CF₃)₃)₄]Li.

Dane spektralne:

	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (30-003) ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 2H), 8.31 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 4.09 (s, 6H), 4.01 (s, 6H)
	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 2H), 8.33 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 4.07 (s, 6H), 4.02 (s, 6H)

	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.65 (s, 2H), 8.31 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 4.07 (s, 6H), 4.04 (s, 6H)
	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 2H), 8.32 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 4.14 (s, 6H), 4.05 (s, 6H)
	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.68 (s, 2H), 8.33 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 4.12 (s, 6H), 4.05 (s, 6H)
	bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF3)3)4]⁻) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.69 (s, 2H), 8.35 (s, 2H), 6.97 (s, 2H), 4.15 (s, 6H), 4.06 (s, 6H)

Przykład 3 Synteza heksafluorofosforanu bis[3(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowego (29-010)



Etap 1 – 2-[(2,6-dimetoksyfenylo)metylidenol]propanodinitryl (25-031)

2,6-dimetoksybenzaldehyd (1 mol) i malononitryl (1 mol) rozpuszczono w metanolu (500 ml), dodano piperydynę (0,1 mola) i całość mieszano w temperaturze 25°C przez 4 godziny. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Odparowano substancje lotne, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu.

Dane spektralne:

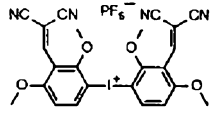
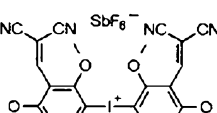
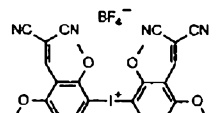
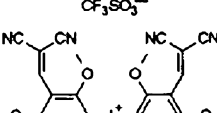
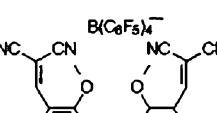
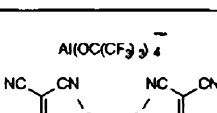
25-031	2-[(2,6-dimetoksyfenylo)metylidenol]propanodinitryl (25-031) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.24 (s, 1H), 7.59 (t, J = 8.6 Hz, 1H), 6.80 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.88 (s, 6H)
----------------------	---

ETAP 2 – bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (25 031)

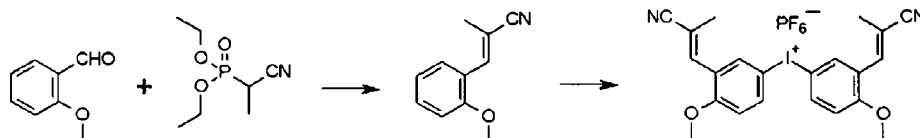
Jodan potasu (0,010 mol) rozpuszczono w mieszaninie kwasu octowego (15 ml) i bezwodnika octowego (5 ml). Następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,023 mol) i otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 5 min., po czym dodano 2-[(2,6-dimetoksyfenylo)metylidenol]propanodinitryl i kontynuowano mieszanie do zaniku substratu w postaci 2-[(2,6-dimetoksyfenylo)metylidenol]propanodinitrylu, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Z kolei dodano heksafluorofosforan potasu (0,011 mol), mieszano kolejne 5 min., dodano wodę (100 ml) i powstały osad odsączono, przemyto wodą i eterem dietylowym, następnie wysuszono na powietrzu.

Postępując analogicznie jak w etapie 2 otrzymano sole jodoniowe z różnymi anionami. Solami stosowanymi do wymiany anionu w tym etapie reakcji, w zależności od otrzymywanej pochodnej soli jodoniowej o centrum kationowym w postaci kationu bis[3(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowego, były KPF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{BLi}$, $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]\text{Li}$.

Dane spektralne:

 29-010	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (29-010) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.39 (s, 2H), 7.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.92 (s, 12H)
	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.47 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.37 (s, 2H), 7.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.94 (s, 12H)
	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.46 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.40 (s, 2H), 7.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.95 (s, 12H)
	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.39 (s, 2H), 7.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.92 (s, 12H)
	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.47 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.39 (s, 2H), 7.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.93 (s, 12H)
	bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ($[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.39 (s, 2H), 7.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.93 (s, 12H)

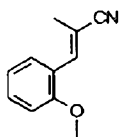
Przykład 4 Synteza bis[3[(E)-2cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowego heksafluoroantymonianu (27-131)



ETAP 1 – (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitryl (27-125)

2 metoksybenzaldehyd (0,010 mol) oraz 2-dietoksyfosforylopropanonitryl (0,011 mol) rozpuszczono w tetrahydrofuranie (30 ml), następnie dodano tert-butanolan potasu (0,013 mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano 2 h w temperaturze pokojowej. Dodano wodę i całość ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, filtrat zatężono na wyparce obrotowej, a pozostałość oczyszczono przy zastosowaniu chromatografii kolumnowej.

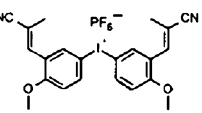
Dane spektralne:

 27-125	(E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitryl (27-125) ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.73 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.44-7.40 (m, 1H), 7.35 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.11-7.08 (m, 1H), 7.03 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 2.13 (d, J = 1.6 Hz, 3H)
--	--

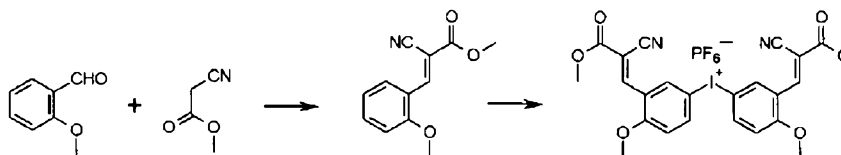
ETAP 2 – bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (27-131)

Jodan potasu (0,010 mol) rozpuszczono w mieszaninie kwasu octowego (15 ml) i bezwodnika octowego (5 ml), po czym dodano kwas siarkowy(VI) (0,023 mol) i tak otrzymaną mieszaninę miesza-
no w temperaturze pokojowej przez 5 min. Następnie dodano (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-
2-enonitryl (27-125) (0,02 mol) i kontynuowano mieszanie do zaniku substratu w postaci (E)3(2-meto-
ksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitrylu, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii
cienkowarstwowej (TLC). Z kolei dodano heksafluorofosforan potasu (0,011 mol), mieszano kolejne
5 min., dodano wodę (100 ml) i powstały osad odsączono, przemyto wodą i eterem dietylowym, na-
stępnie wysuszono na powietrzu.

Dane spektralne:

 27-131	bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (27-131) ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.42 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.27 (dd, J = 8.8, 2.2 Hz, 2H), 7.25 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 3.86 (s, 6H), 2.13 (d, J = 1.7 Hz, 6H)
--	---

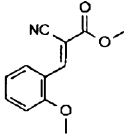
P r z y k ł a d 5 Synteza bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxoprop-1-enylo]-4-metoksyfeny-
lo]jodoniowego heksafluorofosforanu (30 019)



ETAP 1 – (E)-2-cyano-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enolan metylu (26 031)

2-metoksybenzaldehyd (1 mol) i cyjanooctan metylu (1 mol) rozpuszczono w metanolu (500 ml),
dodano piperydynę (0,1 mola) i całość mieszało w temperaturze 25°C przez 4 godziny. Odparowano
substancje lotne, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu.

Dane spektralne:

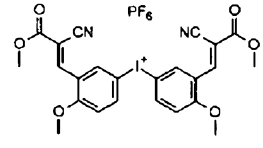
 26-031	(E)-2-cyano-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enolan metylu (26-031) ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.59 (s, 1H), 8.12 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.67-7.63 (m, 1H), 7.23 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.15 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.86 (s, 3H)
--	---

ETAP 2 – bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksa-
fluorofosforan (30-019)

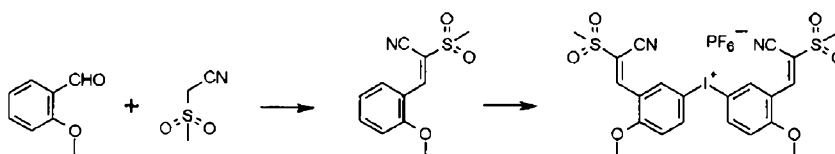
Jodan potasu (0,010 mol) rozpuszczono w mieszaninie kwasu octowego (15 ml) i bezwodnika
octowego (5 ml), po czym dodano kwas siarkowy(VI) (0,023 mol) i otrzymaną mieszaninę miesza-
no w temperaturze pokojowej przez 5 min. Następnie dodano (E)-2-cyano-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-
-enolan metylu (26-031) (0,02 mol) i kontynuowano mieszanie do zaniku substratu, monitorując po-
stęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Z kolei dodano heksafluoro-

fosforan potasu (0,011 mol), mieszano kolejne 5 min., dodano wodę (100 ml) i powstały osad odsączono, przemyto wodą i eterem dietylowym, następnie wysuszono na powietrzu.

Dane spektralne:

 30-019	bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enyl]-4-metoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan (30-019) ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.71 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 8.43 (dd, J = 9.1, 2.1 Hz, 2H), 8.41 (s, 2H), 7.32 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 3.94 (s, 6H), 3.88 (s, 6H)
--	--

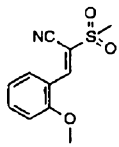
Przykład 6 Synteza bis[3-(2-cyano-2-metylsulfenylowinyl)-4-metoksyfenyl]jodoniowego heksafluorofosforanu (29-017)



ETAP 1 – (E)-3-(2-metoksyfenyl)-2-metylosulfonylo prop-2 enonitryl (29-013)

2-metoksybenzaldehyd (1 mol) i metylosulfonyloacetonitryl (1 mol) rozpuszczono w metanolu (500 ml), dodano piperydynę (0,1 mola) i całość mieszano w temperaturze 25°C przez 4 godziny. Odparowano substancje lotne, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu.

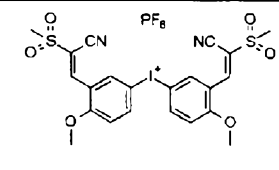
Dane spektralne:

 29-013	(E)-3-(2-metoksyfenyl)-2-metylosulfonylo-prop-2-enonitryl (29-013) ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.47 (s, 1H), 8.10 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.73-7.68 (m, 1H), 7.27 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.19 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.39 (s, 3H)
--	--

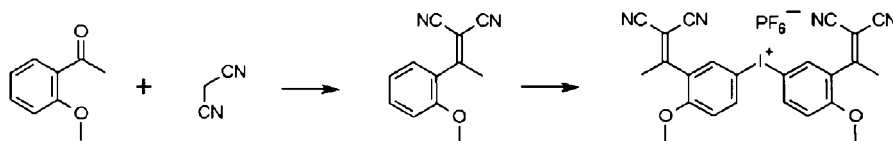
ETAP 2 – bis[3-(2-cyano-2-metylsulfenylowinyl)-4-metoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan (29-017)

Jodan potasu (0,010 mol) rozpuszczono w mieszaninie kwasu octowego (15 ml) i bezwodnika octowego (5 ml), dodano kwas siarkowy(VI) (0,023 mol) i otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 5 min. Następnie dodano (E)-3-(2-metoksyfenyl)-2-metylosulfonylo-prop-2-enonitryl (29-013) (0,02 mol) i kontynuowano mieszanie do zaniku (E)-3-(2-metoksyfenyl)-2-metylosulfonylo-prop-2-enonitrylu, monitorując postęp reakcji przy zastosowaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Dodano heksafluorofosforan potasu (0,011 mol), mieszano kolejne 5 min, dodano wodę (100 ml) i powstały osad odsączono, przemyto wodą i eterem dietylowym, następnie wysuszono na powietrzu.

Dane spektralne:

 29-017	bis[3-(2-cyano-2-metylsulfenylowinyl)-4-metoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan (29-017) ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.73 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 8.48 (dd, J = 9.0, 2.0 Hz, 2H), 8.31 (s, 2H), 7.37 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.96 (s, 6H), 3.41 (s, 6H)
--	--

P r z y k ł a d 7 Synteza bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowego heksafluorofosforanu (28-088)



ETAP 1 – 2-[1-(2-metoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl

2'-metoksyacetofenon (1 mol), malononitryl (1 mol) oraz octan amonu (0,5 mol) rozpuszczono w toluenie (1500 ml) i kwasie octowym (300 ml). Następnie całość ogrzewano w temperaturze wrzenia pod aparatem Deana-Starka do osiągnięcia całkowitej konwersji. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną przemyto wodą i solanką, następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, filtrat zatężono, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu.

Dane spektralne:

	2-[1-(2-metoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.55-7.51 (m, 1H), 7.39 (dd, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.09 (td, J = 7.3, 0.8 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 2.56 (s, 3H)
--	--

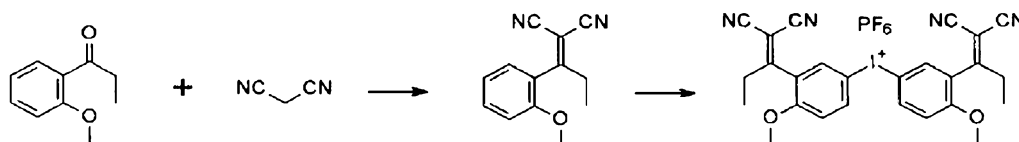
ETAP 2 – bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (28-088)

Jodan potasu (0,010 mol) rozpuszczono w mieszaninie kwasu octowego (15 ml) i bezwodnika octowego (5 ml), dodano kwas siarkowy(VI) (0,023 mol) i kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej przez 5 min. Następnie dodano 2-[1-(2-metoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl (0,02 mol) i kontynuowano mieszanie do zaniku 2-[1-(2-metoksyfenylo)-etylideno]propanodinitrylu. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Z kolei dodano heksafluorofosforan potasu (0,011 mol), mieszano kolejne 5 min., dodano wodę (100 ml) i powstały osad odsączono, przemyto wodą i eterem dietylowym, następnie wysuszono na powietrzu.

Dane spektralne:

	bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (28-088) ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.32 (dd, J = 9.0, 2.1 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.89 (s, 6H), 2.53 (s, 6H)
--	--

P r z y k ł a d 8 Synteza bis[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowego heksafluorofosforanu (29-014)



ETAP 1 – 2-[1-(2-metoksyfenylo)propylideno]propanodinitryl

2'-metoksypropiofenon (1 mol), malononitryl (1 mol) oraz octan amonu (0,5 mol) rozpuszczono w toluenie (1500 ml) i kwasie octowym (300 ml). Następnie całość ogrzewano w temperaturze wrzenia pod aparatem Deana-Starka do osiągnięcia całkowitej konwersji. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną przemyto wodą i solanką, następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, filtrat zatężono, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu.

Dane spektralne:

	2-[1-(2-metoksyfenylo)propylidenol]propanodinitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.55-7.51 (m, 1H), 7.40 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.09 (td, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.60 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 0.92 (t, J = 7.5 Hz, 3H)
---	---

ETAP 2 – bis[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan
(29-014)

Jodan potasu (0,010 mol) rozpuszczono w mieszaninie kwasu octowego (15 ml) i bezwodnika octowego (5 ml), dodano kwas siarkowy(VI) (0,023 mol) i otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 5 min. Następnie dodano 2-[1-(2-metoksyfenylo)propylideno]propanodinitryl (0,02 mol) i kontynuowano mieszanie do zaniku 2-[1-(2-metoksyfenylo)propylideno]-propanodinitrylu, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Z kolei dodano heksafluorofosforan potasu (0,011 mol), mieszano kolejne 5 min., dodano wodę (100 ml) i powstały osad odsączono, przemyto wodą i eterem dietylowym, następnie wysuszono na powietrzu.

Dane spektralne:

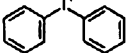
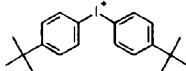
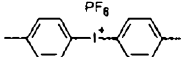
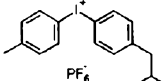


¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.35 (d, 8.4 Hz, 2H), 8.24 (s, 2H), 7.35 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.89 (s, 6H), 2.88 (q, J = 7.3 Hz, 4H), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 6H)

Przykład 9 Badania charakterystyki absorpcji otrzymanych soli jodoniowych w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji fotoiniciatorów procesów polimeryzacji.

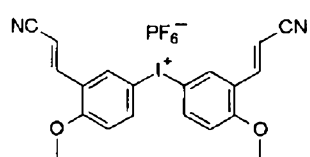
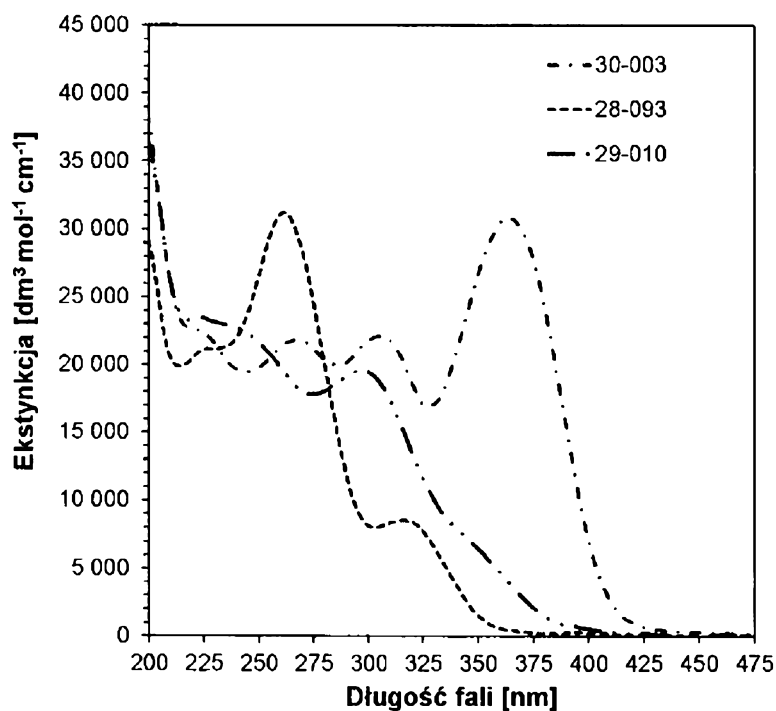
Badania absorpcji

Do pomiarów absorpcji badanych soli jodoniowych zastosowano spektrometr Silver Nova firmy StellarNet Inc. (USA), który posiada zakres widmowy 190–1100 nm. Pomiary wykonano w acetonitrylu o czystości spektroskopowej (Sigma Aldrich), przy użyciu kuwety kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm. Źródłem światła była lampa deuterowo-halogenowa firmy StellarNet Inc. (USA). Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej. W celu zbadania skuteczności związków będących przedmiotem wynalazku w roli fotoinicjatorów przeprowadzono pomiary ich molowych współczynników absorpcji w funkcji długości fali. W tabeli numer 2 porównano otrzymane wartości molowych współczynników absorpcji w maksimum pasma absorpcji oraz przy długościach fali charakterystycznych dla maksimum emisji średniociśnieniowych lamp rtęciowych tj. 365 nm oraz diod UV-LED 365 nm i Vis-LED 405 nm. Przedstawiono również wartości tego samego parametru dla fotoinicjatorów handlowych z tym samym lub innym anionem.

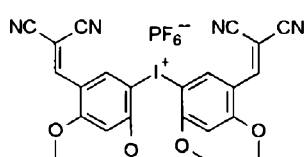
Nr związku	Struktura	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	ϵ_{365} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	ϵ_{405} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Inicjatory handlowe					
HIP		228	14600	0	()
Speedcure 938		242	16503	0	()
Omnicat 440		241	13830	0	()
Irgacure 250		242.1	14522	0	()

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	28-093		316	8540	450	0
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	30-003		364	30900	30830	4290
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	29-010		297	19620	3745	405
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan układ podstawowy 1	28-093		316	8540	450	0
bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	30-019		341	14000	8485	300
bis[3-(2-cyano-2-metylsulfonylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	29-017		341	12100	6667	271
bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	27-131		257	26700	350	0
bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	28-088		248	36740	615	0
bis[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	29-014		233	26725	172	0

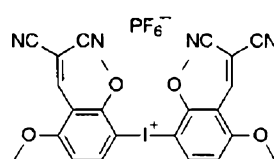
Analiza widm absorpcyjnych badanych soli jodoniowych potwierdziła, że wszystkie opracowane fotoinicjatory wykazują silne pasmo absorpcji w długofalowym zakresie światła UV (300-450 nm), a jego położenie oraz intensywność zależą w głównej mierze od struktury kationu. Położenie maksimum absorpcji uzyskanych układów zależy głównie od rodzaju chromoforu wbudowanego w strukturę inicjatora jodoniowego. Reasumując, z przeprowadzonych badań widm UV-Vis wynika, że opracowane nowe fotoinicjatory jodoniowe wykazują zróżnicowaną charakterystykę absorpcji światła, która jest dużo bardziej kompatybilna z charakterystyką emisji przemysłowych źródeł światła UV, niż dotychczas stosowane fotoinicjatory polimeryzacji kationowej na co wskazują dane zawarte w tabeli numer 2.

**28-093**

struktura podstawowa nr 1
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-
metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

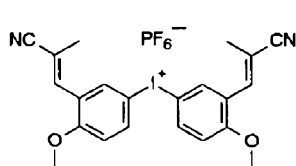
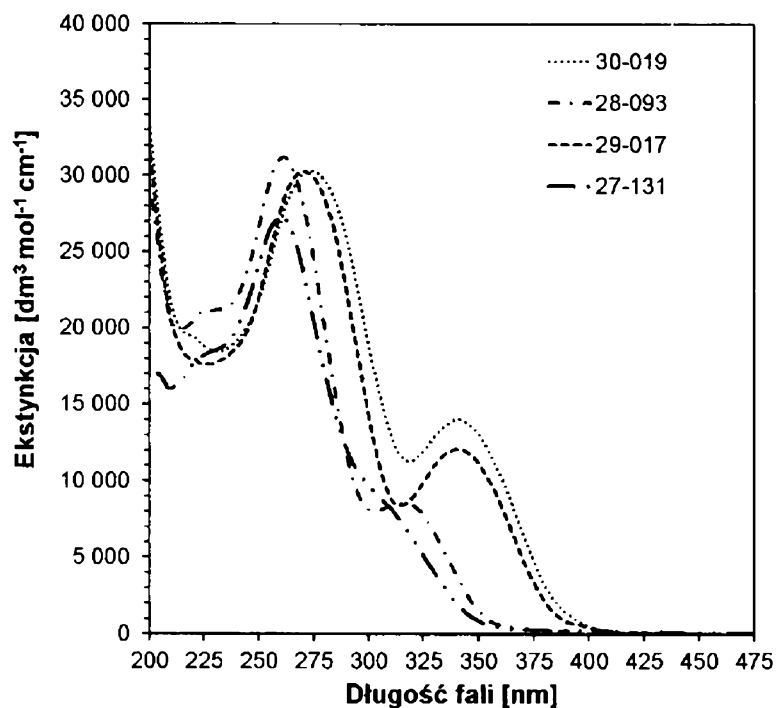
**30-003**

struktura podstawowa nr 2
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-
dimetoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

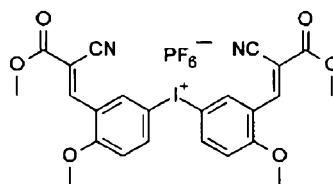
**29-010**

struktura podstawowa nr 3
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-
dimetoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

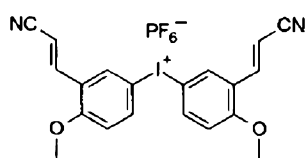
Wykres 1. Wykres zależności ekstynkacji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

**27-131**

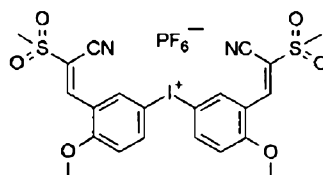
bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

**30-019**

bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

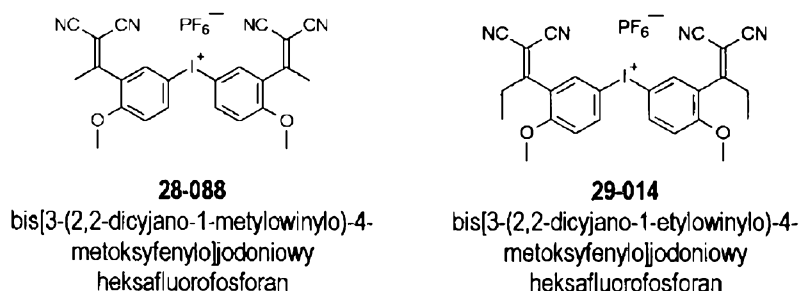
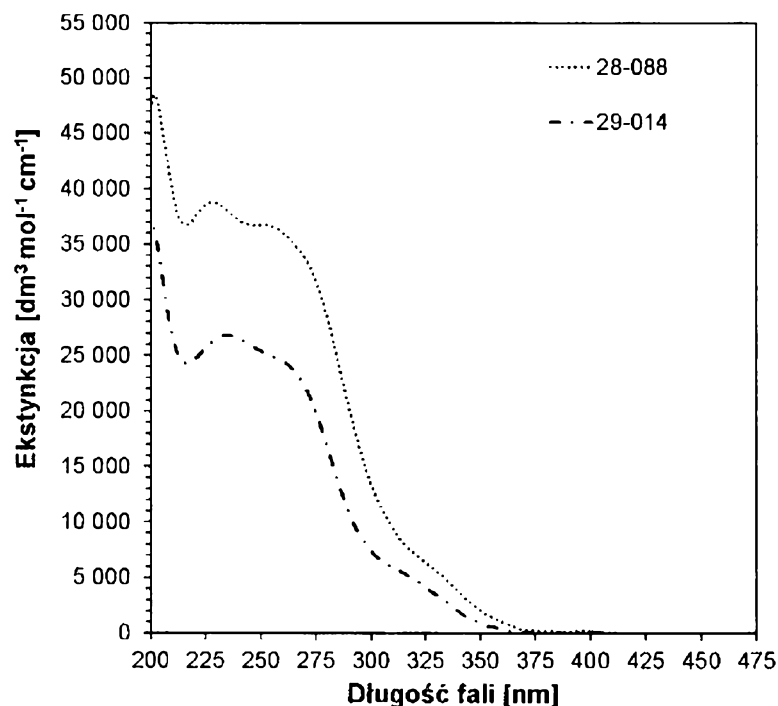
**28-093**

struktura podstawowa nr 1
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

**29-017**

bis[3-(2-cyano-2-metylsulfonylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

Wykres 2. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



Wykres 3. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

P r z y k ł a d 10 Badanie kinetyki fotopolimeryzacji kationowej metodą real time FT-IR w celu określenia przydatności opracowanych soli jodoniowych do roli fotoinicjatorów procesów fotopolimeryzacji.

Do badań procesów fotopolimeryzacji metodą real-time FT-IR stosowano spektrofotometr FTIR – Jasco FT/IR-4700 zaopatrzony w przystawkę horyzontalną. Jako źródło światła zastosowano diodę UV-LED 365 nm mocy nominalnej 190 mW emitującą światło prostopadle do powierzchni próbki o długości fali $\lambda_{\max} = 365$ nm. Pomiar przeprowadzano w czasie do 800 sekund, a otrzymane dane były zapisywane w programie SPECTRA MENAGER, dedykowanym do obróbki widm FTIR. Dane rejestrowano w zaciemnionym pomieszczeniu, w którym jako oświetlenie stosowano jedynie lampy emitujące czerwone światło.

Przygotowanie próbek do monitorowania procesu fotopolimeryzacji metodą real time FTIR

Kompozycje do badań metodą real time FT-IR przygotowywano w fiolkach z ciemnego oranżowego szkła w zaciemnionym pomieszczeniu. Każda kompozycja zawierała 2% wag. inicjatora jodoniowego w stosunku do całości kompozycji, która stanowił monomer epoksydowy w postaci cykloalifatycznej żywicy epoksydowej o akronimie CADE produkcji Lambson. Kroplę przygotowanej kompozycji pomiarowej za pomocą pipety szklanej nakładano na pastylkę wykonaną z fluorku baru o średnicy $\phi = 25 \pm 0,2$ mm $\times$ $5 \pm 0,1$ mm w przypadku monitorowania procesów fotopolimeryzacji kationowej. Po wykonaniu tej czynności pastylkę nakładano na metalowy uchwyt i umieszczano

w przystawce horyzontalnej spektrometru. Pomiaru wykonywano zachowując takie same grubości nałożonej warstwy kompozycji wynoszące odpowiednio 25 μm . Po 10 sekundach od uruchomienia oprogramowania MENAGER SPECTRA rejestrującego widmo IR włączano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$. Wszystkie kompozycje badano w pomieszczeniu o ograniczonym dostępie światła dziennego. Dzięki połączeniu rejestracji widma w podczerwieni poszczególnych kompozycji w czasie, przy równoczesnym naświetlaniu próbki zadany źródłem światła możliwa jest obserwacja reakcji fotopolimeryzacji w czasie rzeczywistym. Zmiana intensywności pików przy odpowiednich liczbach falowych:

- Dla fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE (3,4-epoksycykloheksanokarboksylan 3,4-epoksycykloheksylometylu produkcji Lambson) przy 790 cm^{-1} oraz 1080 cm^{-1}
- Dla fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE (eter diwinylowy glikolu trietylenowego produkcji Sigma Aldrich) przy paśmie o długości 1630 cm^{-1}

wskazuje na efektywny przebieg procesu fotopolimeryzacji. Konwersję grup funkcyjnych można obliczyć z następującego wzoru:

$$K = (1 - (A/A_0)) * 100\%$$

gdzie: K – konwersja

A – wartość pola powierzchni pasma monitorowanego w trakcie procesu fotopolimeryzacji w funkcji czasu

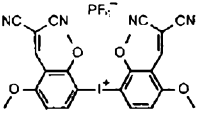
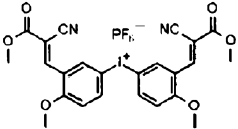
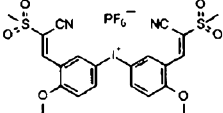
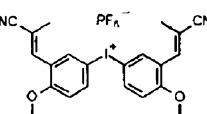
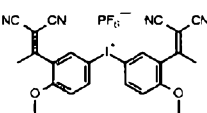
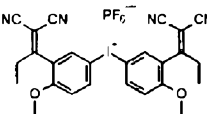
A₀ – początkowa wartość powierzchni pasma przy monitorowanej liczbie falowej

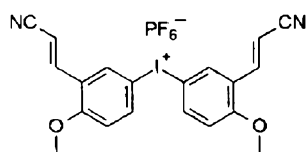
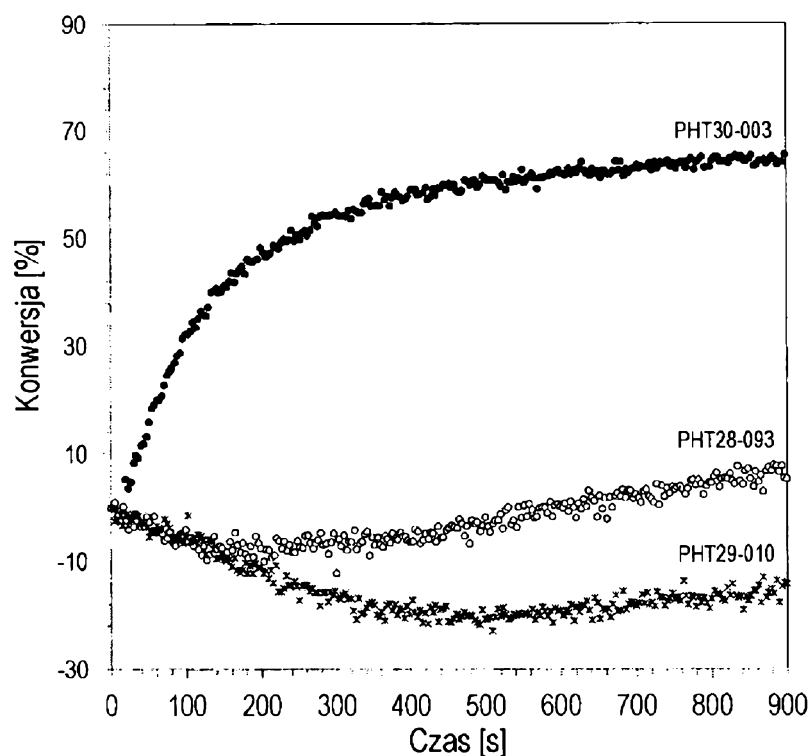
- **Fotopolimeryzacja kationowa monomeru epoksydowego CADE (3,4-epoksycykloheksanokarboksylan 3,4-epoksycykloheksylometylu przy długości fali 365 nm.**

Tabela numer 3

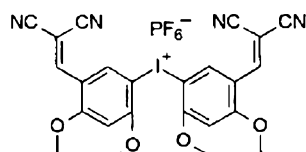
Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji monomeru epoksydowego z otwarciem pierścienia przy długości fali 365 nm i ustawieniu 700 mA a także dane dla fotopolimeryzacji przy długości fali 405 nm (zakres widzialny) i 1000 mA z wykorzystaniem techniki FT-IR w kompozycjach zawierających sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego wynalazku lub fotoinicjatory komercyjne.

Nr związku	Struktura	Konwersja (K) [%] UV-LED 365 nm Monomer epoksydowy CADE	Konwersja (K) [%] Vis-LED 405 nm Monomer epoksydowy CADE
Handlowe pochodne soli diaryljodoniowych			
HIP		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Speedcure 938		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Omnicat 440		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Irgacure 250		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 28-093		6,5%	brak polimeryzacji
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-003		64%	53%

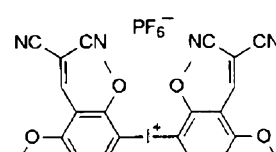
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 29-010		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-019		67%	18%
bis[3-(2-cyano-2-metylsulfonylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 29-017		75%	brak polimeryzacji
bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 27-131		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 28-088		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
bis[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 29-014		45%	brak polimeryzacji

**28-093**

struktura podstawowa nr 1
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-
metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

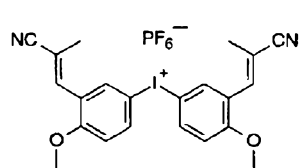
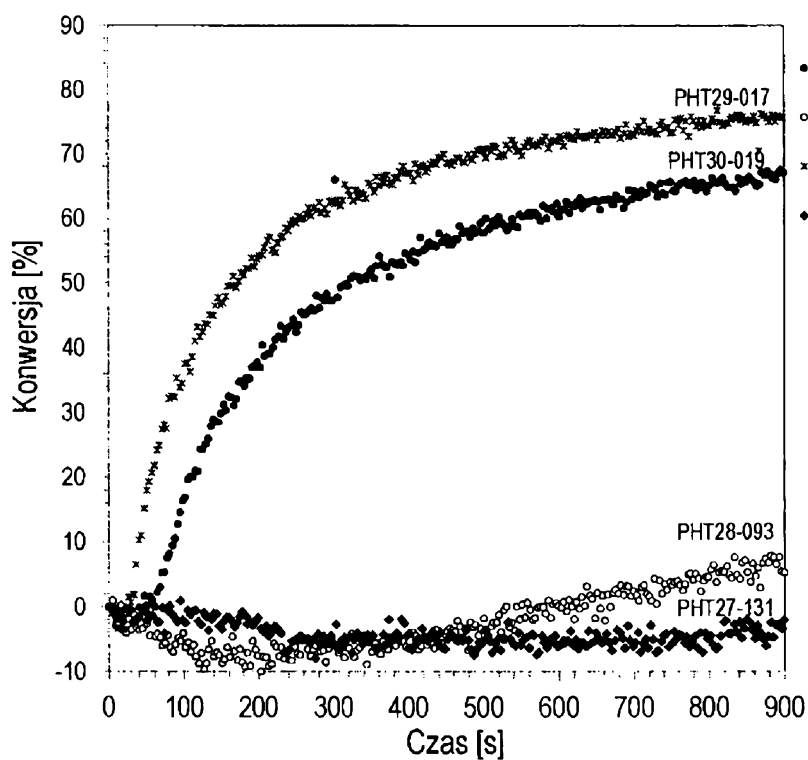
**30-003**

struktura podstawowa nr 2
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-
dimetoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

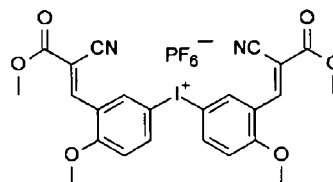
**29-010**

struktura podstawowa nr 3
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-
dimetoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

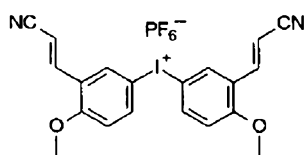
Wykres 4. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (190mW/cm²) i ustawieniach 700 mA dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

**27-131**

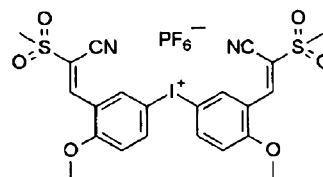
bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

**30-019**

bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-
prop-1-enylo]4-metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

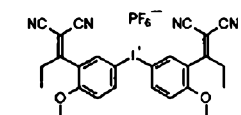
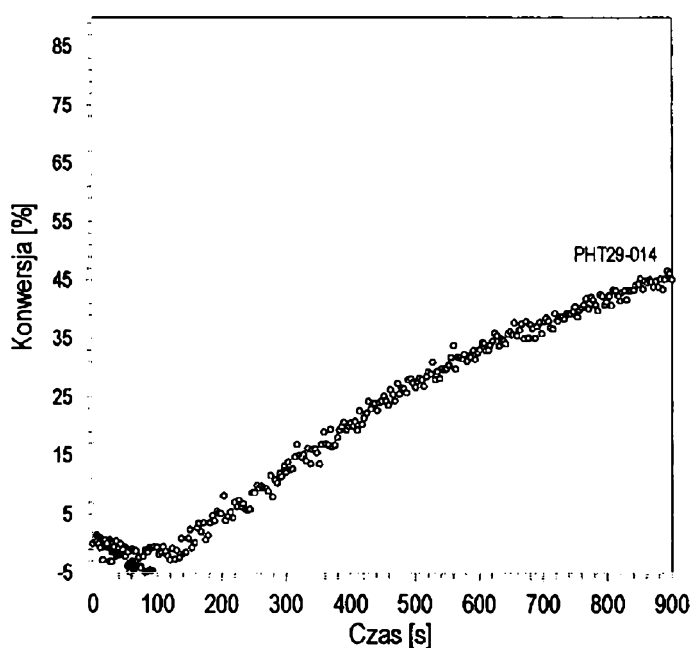
**28-093**

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-
metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

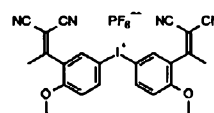
**29-017**

bis[3-(2-cyano-2-metylsulfonylowinylo)-4-
metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

Wykres 5. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (190 mW/cm²) i ustawieniach 700 mA dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

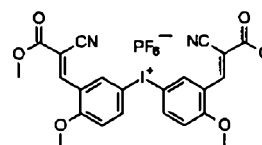
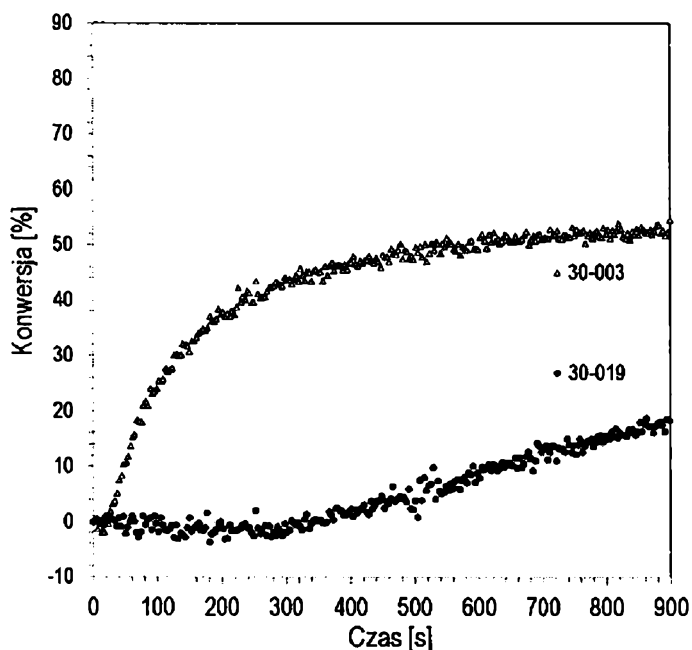


bis[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan
29-014

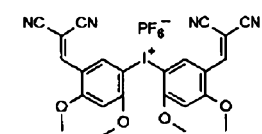


bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan
28-088

Wykres 6. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (190mW/cm^2) i ustawieniach 700 mA dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



bis[3-[(E)-2-cyjano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan **30-019**



bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan
30-003

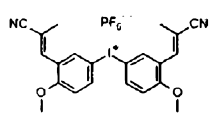
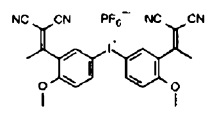
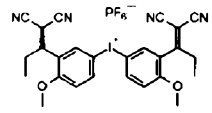
Wykres 7. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej epoksydowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 405 nm (870mW/cm^2) i mocy 1 A dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

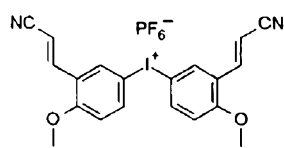
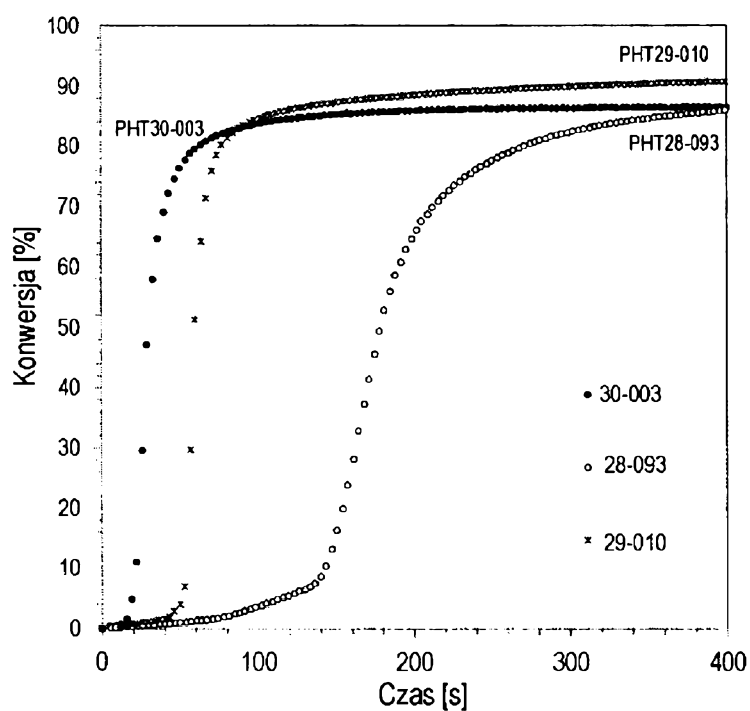
- Fotopolimeryzacja kationowa monomeru winylowego TEGDVE (eter diwinylowy glikolu trietylenowego) przy długości fali 365 nm oraz w zakresie widzialnym przy długości fali 405 nm.

Tabela numer 4

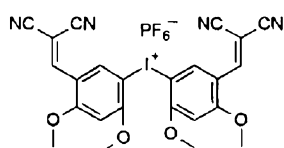
Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE przy długości fali 405 nm (o mocy 1000 mW) a także dla badań przy długości fali 365 nm (o mocy 700 mW) z wykorzystaniem techniki FT-IR w kompozycjach zawierających sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego wynalazku.

Nr związku	Struktura	Konwersja (K) [%] UV-LED 365 nm Monomer winylowy TEGDVE	Konwersja (K) [%] Vis-LED 405 nm Monomer winylowy TEGDVE
Handlowe pochodne soli diaryljodoniowych			
HIP		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Speedcure 938		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Omnicat 440		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Irgacure 250		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 28-093		90%	brak polimeryzacji
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-003		87%	92%
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 29-010		93%	brak polimeryzacji
bis[3-[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-019		93%	95%
bis[3-(2-cyano-2-metylsulfonylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 29-017		95%	brak polimeryzacji

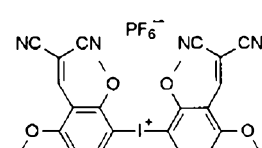
bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 27-131		85%	brak polimeryzacji
bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 28-088		7%	brak polimeryzacji
bis[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 29-014		92%	brak polimeryzacji

**28-093**

struktura podstawowa nr 1
bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan

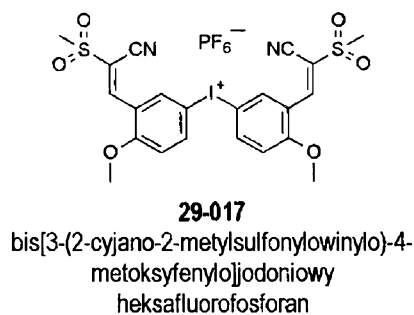
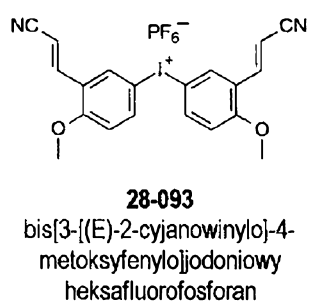
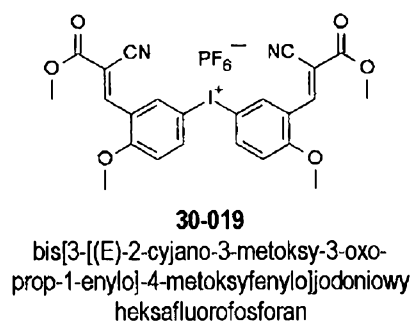
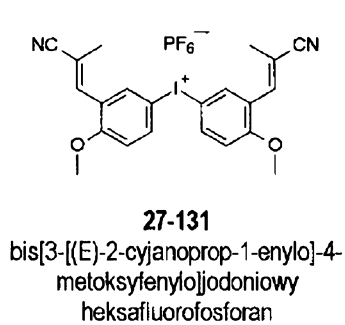
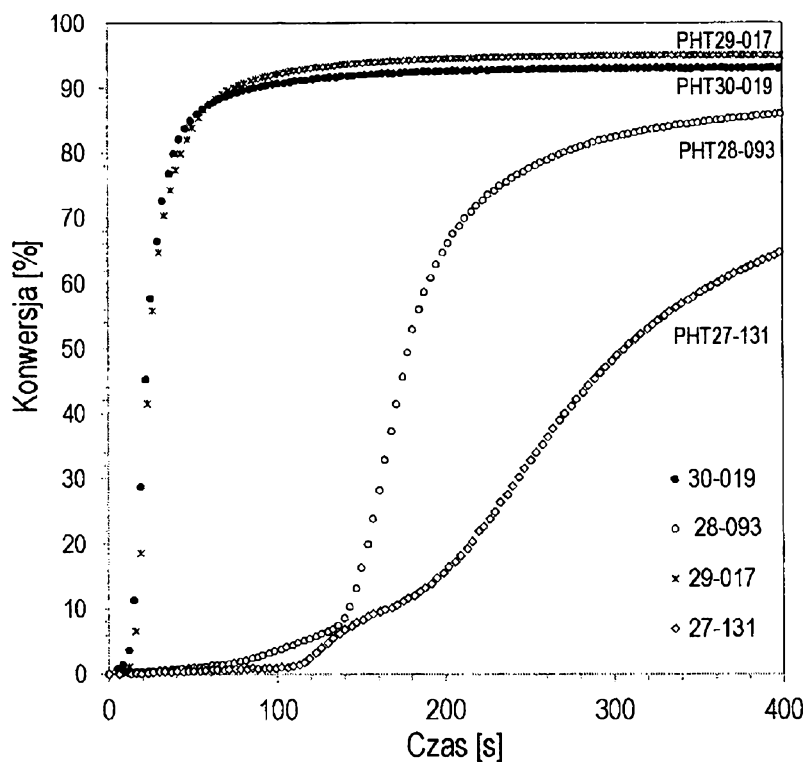
**30-003**

struktura podstawowa nr 2
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan

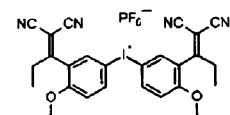
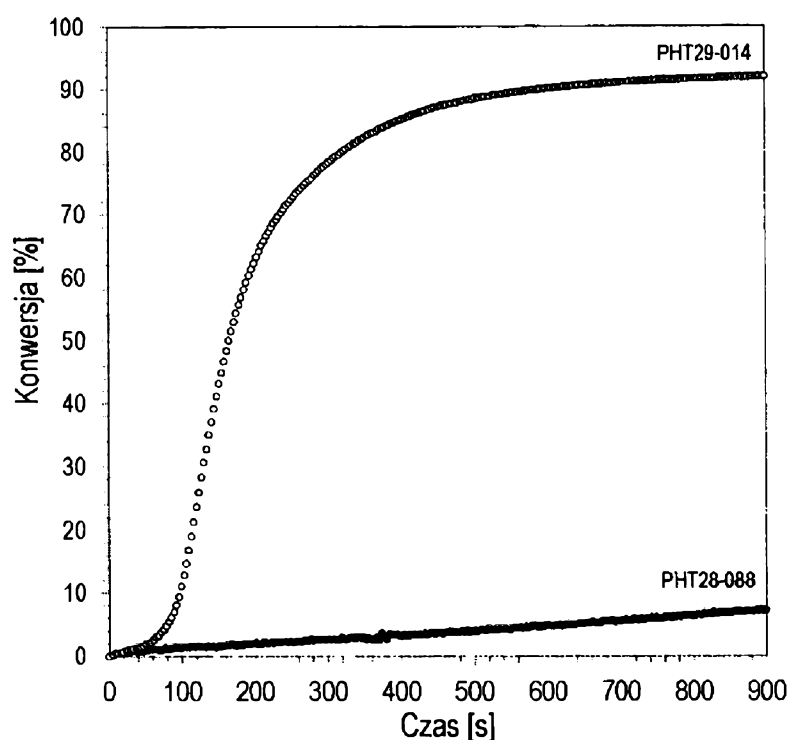
**29-010**

struktura podstawowa nr 3
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan

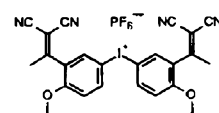
Wykres 8. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (przy 0,35 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



Wykres 9. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (przy 0,35 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

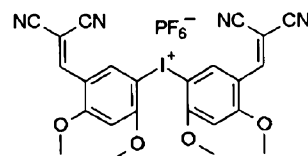
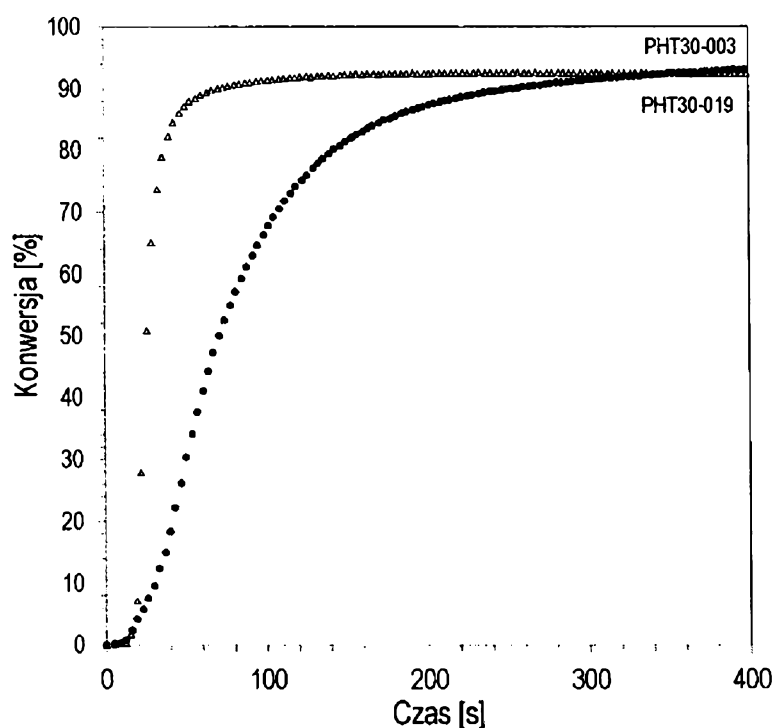


bis[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan
29-014

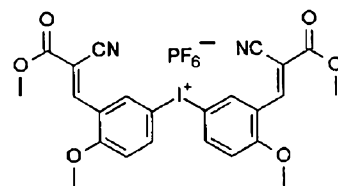


bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan
28-088

Wykres 10. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (przy 0,35 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

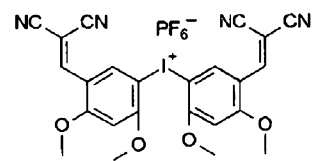
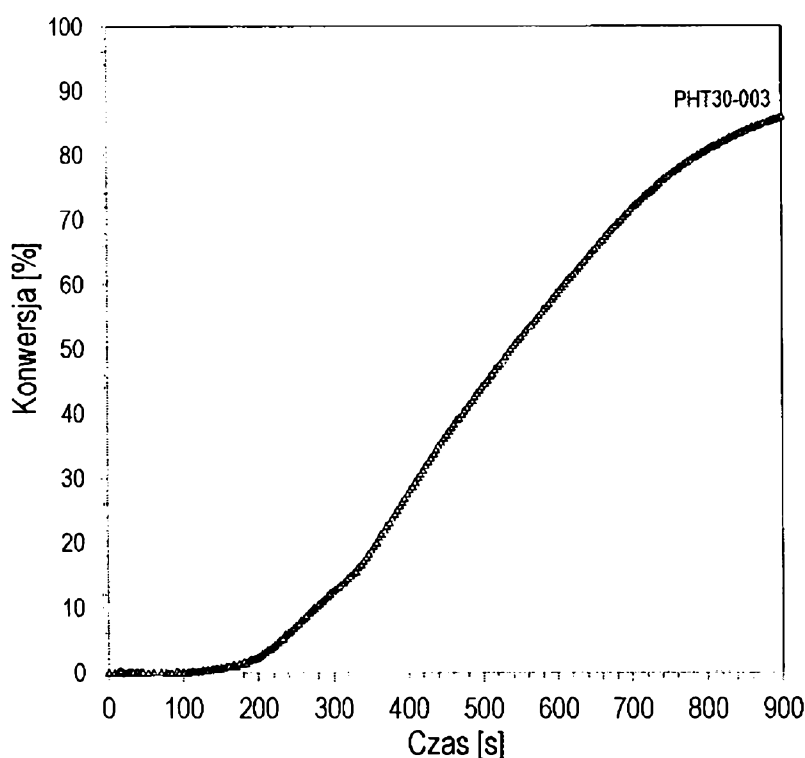


30-003
struktura podstawowa nr 2
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan



30-019
bis[3-[(E)-2-cyjano-3-metoksy-3-oxoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan

Wykres 11. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 405 nm (przy 1A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi



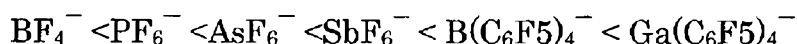
30-003

struktura podstawowa nr 2
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-
dimetoksyfenylo]jodoniowy
heksafluorofosforan

Wykres 12. Przebieg kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 420 nm (przy 1A) dla soli jodoniowej.

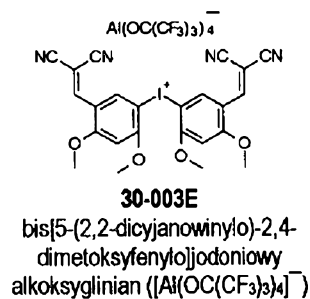
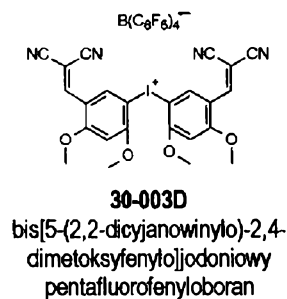
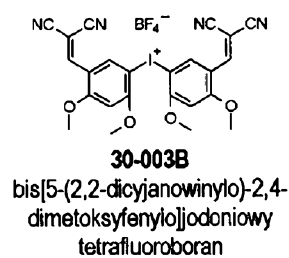
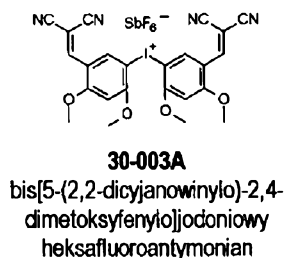
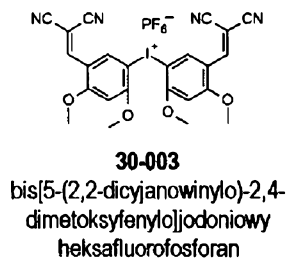
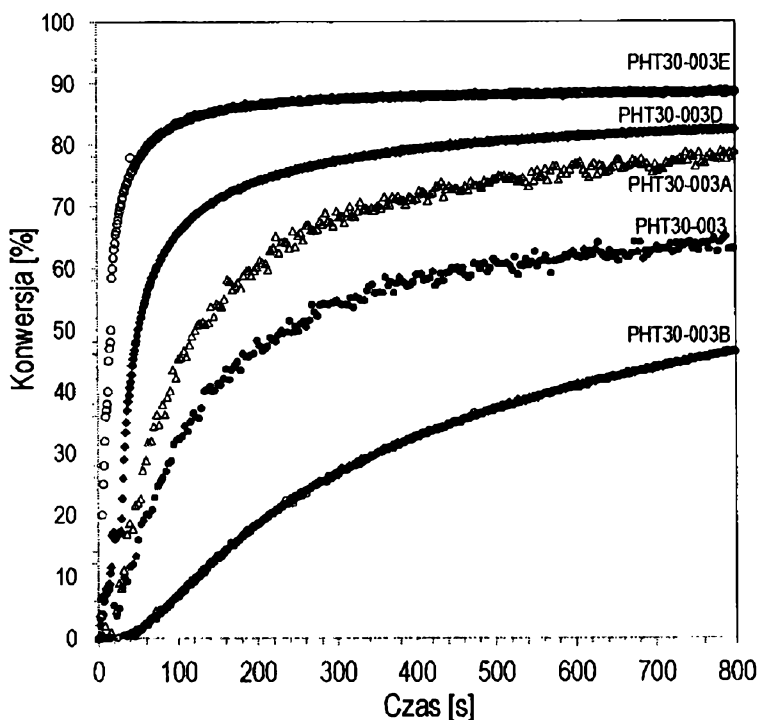
Przykład 11 Badanie kinetyki fotopolimeryzacji kationowej metodą real time FT-IR w celu określenia przydatności opracowanych soli jodoniowych do roli fotoinicjatorów procesów fotopolimeryzacji. **Badanie wpływu anionu.**

W celu zastosowania związku w postaci soli onioowej, to jest w postaci soli jodoniowej lub sulfonowej, jako kationowego fotoinicjatora procesów fotopolimeryzacji, anionowa część soli onioowej musi być nie nukleinowa. W przeciwnym razie tworzenie π – wiązań między anionami i narastającymi makrokationami będzie prowadziło do terminacji czyli zakończenia procesu fotopolimeryzacji. Właśnie dlatego najczęściej do roli fotoinicjatorów kationowych stosuje się sole onioowe (głównie jodoniowe), zawierające w swej strukturze perfluorowane aniony, przy czym rodzaj perfluorowanego anionu ma bezpośredni wpływ na siłę wytwarzanego w trakcie procesu fotoinicjacji kwasu protonowego. Siła wytwarzanego kwasu wpływa na szybkość inicjacji. Zatem kinetyka reakcji kationowej fotopolimeryzacji jest silnie zależna od anionu, który wbudowany jest do struktury soli jodoniowej lub sulfoniowej. Stopień rozdzielenia w parze propagacyjnej jonów (kation oksoniowy/anion) zależy zarówno od wielkości, jak i gęstości elektronowej anionu, tym większy jest rozmiar anionu, tym niższa jest jego nukleofilowość i tym większa staje się szybkość propagacji fotopolimeryzacji. Kolejność reaktywności anionów perfluorowanych jest następująca [literatura: (19) Characterization of Iodonium Salts Differing in the Anion Haiyan Gu, Kangtai Ren, Oleg Grinevich, John H. Malpert, Douglas C. Neckers, J. Org. Chem., 2001, 66 (12), pp 4161–4164]:

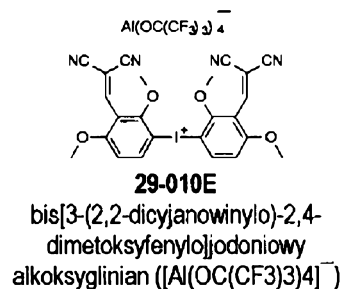
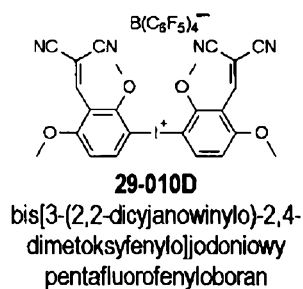
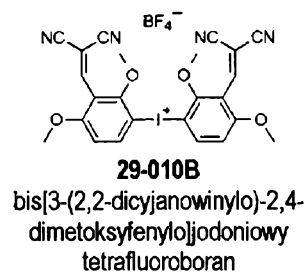
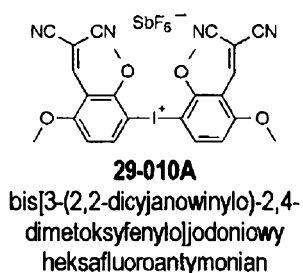
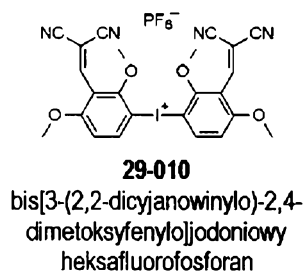
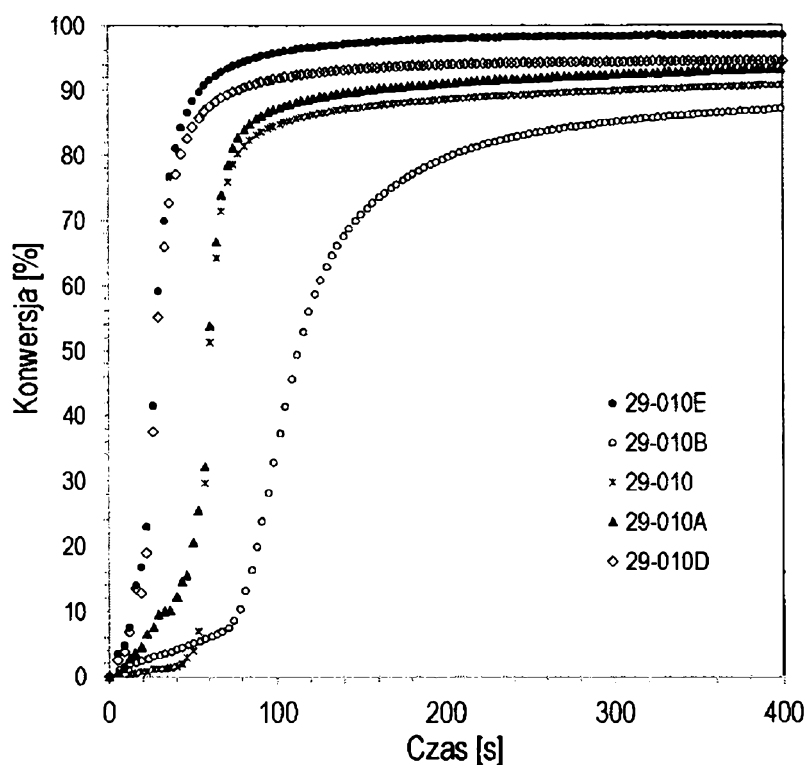


Wiadomo, że sole zawierające wysoce nukleofilowe aniony, takie jak I^- i Cl^- , nie są reaktywne. Słabo nukleofilowe aniony tetrafluoroboranowe lub heksafluorofosforanowe są bardzo często stosowane z monomerami epoksydowymi. Jednak w przypadku bardzo wysoce reaktywnych monomerów, takich jak etery winylowe, można również stosować więcej nukleofilowych anionów triflatowych lub nadchloranowych. Prawdziwy postęp osiągnięto dzięki opracowaniu nowego wielkogabarytowego anionu tetrakis(pentafluorofenylo)boranowego, który wykazuje niską nukleofilowość i prowadzi do wysokiej stałej szybkości propagacji. W konsekwencji, przy (tetrakis(pentafluorofenylo)boranach możliwe są do osiągnięcia wysokie stopnie konwersji. Podobną zależność odnotowano dla soli jodoniowych

skoordynowanych z anionem tetrakis(perfluoro-t-butyloksy)glinianem. Na wykresach porównawczych Nr 13 i Nr 14 zaprezentowano wyniki konwersji monomeru epoksydowego CADE, a także monomeru winylowego TEGDVE, odpowiednio, w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (190 mW/cm^2) w trakcie procesu fotopolimeryzacji kationowej. Na podstawie zarejestrowanych profili kinetycznych metodą real time FT IR wykazano, że anion tetrakis(perfluoro-t-butyloksy)glinian jest najefektywniejszy. Szybkość fotopolimeryzacji oraz uzyskiwane konwersje dla soli jodoniowej układają się w zależność od anionu następująco: $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^- < \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^- < ([\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-)$.



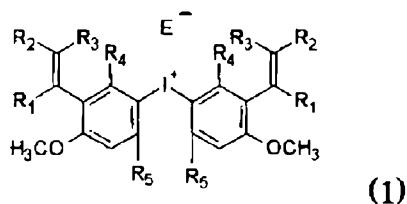
Wykres 13. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (190 mW/cm^2) i ustawieniach 700 mA dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi anionami.



Wykres 14. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (przy 0,35 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi anionami.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe sole jodoniowe o wzorze ogólnym (1)



w którym

R_1 oznacza $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$,

R_2 oznacza $-CN$, $-COOCH_3$, $-SO_2CH_3$,

R_3 oznacza $-H$, $-CH_3$, $-CN$,

R_4 oznacza $-H$, $-OCH_3$,

R_5 oznacza $-H$, $-OCH_3$,

E^- oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, TsO^- , $B(C_6F_5)_4^-$, $B(C_6H_5)_4^-$, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$.

2. Sole jodoniowe według zastrz. 1 wybrane z grupy obejmującej:

bis[3-(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2-cyano-2-metylsulfenylwinylo)-4-metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2,2-dicyano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(2,2-dicyano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylojodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylojodoniowy heksafluoroantymonian;

bis[3-[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylojodoniowy tetrafluoroboran ;

bis[3-(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylojodoniowy triflat;

bis[3-(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylojodoniowy pentafluorofenyloboran;

bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy heksafluoroantymonian;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy tetrafluoroboran;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy triflat;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy pentafluorofenyloboran;

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy heksafluoroantymonian;

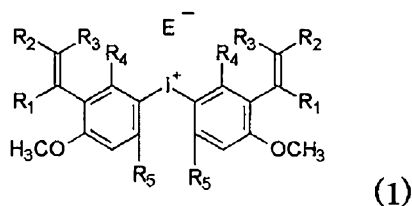
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy tetrafluoroboran;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy triflat;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy pentafluorofenyloboran;

bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$).

3. Sposób wytwarzania nowych soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

R_1 oznacza $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$,

R_2 oznacza $-CN$, $-COOCH_3$, $-SO_2CH_3$,

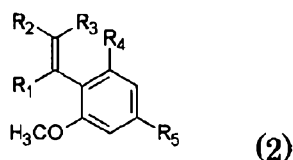
R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

R₅ oznacza -H, -OCH₃,

E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TsO⁻, B(C₆F₅)₄⁻, B(C₆H₅)₄⁻, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻.

znamienny tym, że jodan potasu rozpuszcza się w mieszaninie kwasu octowego i bezwodnika octowego, po czym dodaje się kwas siarkowy(VI) i tak powstałą mieszaninę miesza się przez okres od 1 minuty do 60 minut w temperaturze od 20°C do 70°C, po czym do mieszaniny tej dodaje się (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl lub jego pochodną, objęte wzorem ogólnym (2)



w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

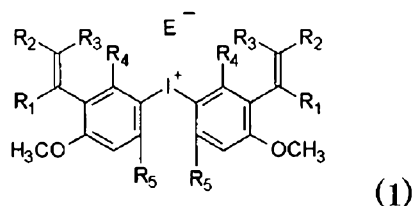
R₅ oznacza -H, -OCH₃,

i kontynuuje się mieszanie substratów monitorując postęp reakcji, a po całkowitym ich prze-reagowaniu dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną lub organiczno-nieorganiczną wybraną z grupy obejmującej KPF₆, NaSbF₆, NaBF₄, CF₃SO₃K, TsONa, (C₆H₅)₄BNa, (C₆F₅)₄BNa lub NaPF₆, KSbF₆, KBF₆, CF₃SO₃Na, (C₆H₅)₄BK, (C₆F₅)₄BLi, [Al(OC(CF₃)₃)₄]Li i miesza się reagenty przez okres od 1 minuty do 60 minut w temperaturze od 20°C do 70°C, po czym dodaje się wodę, a następnie odsącza się produkt w postaci osadu, który przemycwa się wodą i rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z grupy obejmującej chloroform, dichlorometan, aceton, acetonitryl, etery alifatyczne, zwłaszcza eter dietylowy, tetrahydrofuran, octan etylu, dimetyloformamid, dimetylosulfotlenek, ciekłe alkany, zwłaszcza pentan, heptan, heksan, cykloheksan, ciekłe areny, zwłaszcza benzen, toluen, ksylen, oraz suszy się.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze ogólnym (2) stosuje się związek wybrany z grupy obejmującej:
 - (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl;
 - 2-[(2,4-dimetoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl;
 - 2-[(2,6-dimetoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl;
 - (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitryl;
 - (E)-2-cyano-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enolan metylu;
 - (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylosulfenylo-prop-2-enonitryl;
 - 2-[1-(2-metoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl;
 - 2-[1-(2-metoksyfenylo)propylideno]propanodinitryl.
5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że mieszaninę jodanu potasu z kwasem octowym, z bezwodnikiem octowym i z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego miesza się przez 5 minut w temperaturze pokojowej, po czym dodaje się związek o wzorze ogólnym (2) i kontynuuje się mieszanie do zaniku substratów, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po dodaniu soli nieorganicznej lub organiczno-nieorganicznej, korzystnie heksafluorofosforanu potasu, miesza się reagenty przez 5 minut w temperaturze pokojowej, po czym dodaje się wodę, odsącza się produkt, przemycwa się go wodą i eterem dietylowym i suszy się na powietrzu.
6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wytwarza się sole jodoniowe wybrane z grupy obejmującej:
 - bis[3-(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis [3-(2-cyano-2-metylsulfenylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 bis[3[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 bis[3-[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran ;
 bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 bis[5- (2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻).

7. Zastosowanie nowych soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

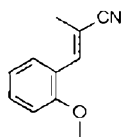
R₅ oznacza -H, -OCH₃,

E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TsO⁻, B(C₆F₅)₄⁻, B(C₆H₅)₄⁻, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻

jako fotoinicjatorów do fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej monomerów dających się spolimeryzować w procesach polimeryzacji kationowej.

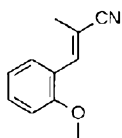
8. Zastosowanie według zastrz. 7, w którym polimeryzacja kationowa jest realizowana jako polimeryzacja z otwarciem pierścienia lub jako polimeryzacja łańcuchowa.
9. Zastosowanie według zastrz. 8, w którym jako monomery do polimeryzacji z otwarciem pierścienia stosuje się co najmniej jeden monomer wybrany z grupy obejmującej cykloalfatyczne monomery epoksydowe, korzystnie 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometyl, tlenek cykloheksenu lub monomery glicydylowe wybrane spośród eteru triglicydylu tris(4-hydroksyfenylo)metanu, eteru diglicydylowego 1,4-butanediolu, bis[4-(glicydylloksy)fenylo]metanu, eteru diglicydylowego bisphenolu A, eteru diglicydylowego bisphenolu F.
10. Zastosowanie według zastrz. 8, w którym jako monomery do polimeryzacji łańcuchowej stosuje się co najmniej jeden monomer wybrany z grupy obejmującej etery winylowe, korzystnie eter diwinyłowy glikolu trietylenowego, eter diwinyłowy glikolu diwinyłowego, eter diwinyłowy 1,4-cykloheksanedimetanolu, eter diwinyłowy 1,4-butanediolu, eter diwinyłowy glikolu polietylenowego.

11. Zastosowanie według zastrz. 7, w którym mieszanina poddawana polimeryzacji zawiera dodatkowe inicjatory, dodatkowe monomery, a ponadto sensybilizatory, stabilizatory, modyfikatory, regulatory, rozpuszczalniki, wypełniacze, barwniki, pigmenty i ich mieszaniny.
12. Zastosowanie według któregośkolwiek z zastrz. od 7 do 11, w którym sole jodoniowe wybrane są z grupy obejmującej:
 - bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3-(2-cyano-2-metylsulfenylwinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 - bis[3-[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran ;
 - bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 - bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 - bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4metoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 - bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 - bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;
 - bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 - bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 - bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 - bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 - bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;
 - bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 - bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 - bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$).
13. Nowy (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitryl o wzorze (3)



(3).

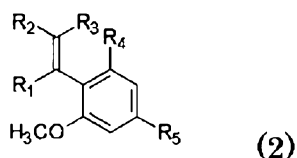
14. Sposób wytwarzania nowego (E)-3-(2-metoksyfenylo)-2-metylo-prop-2-enonitrylu o wzorze (3),



(3)

znamienny tym, że do reaktora dozuje się substraty, to jest 2-metoksybenzaldehyd oraz 2-dietoksyfosforylopropanonitryl i rozpuszcza się je w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy obejmującej tetrahydrofuran, toluen, heksan i octan etylu, następnie dodaje się środek alkaliczny i mieszaninę reakcyjną miesza się w czasie od 1 h do 4 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji, po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny poreakcyjnej wodę i całą zawartość reaktora ekstrahuje się rozpuszczalnikiem organicznym, połączone warstwy organiczne przemywa się, suszy nad środkiem suszącym wybranym z grupy obejmującej bezwodny siarczan(VI) sodu i bezwodny siarczan(VI) magnezu, który następnie odsącza się, filtrat zatęża się, a pozostałość stanowiącą produkt końcowy oczyszcza się.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że substraty rozpuszcza się w tetrahydrofuranie, jako środek alkaliczny dodaje się tert-butanolan potasu, mieszaninę reakcyjną miesza się 2 h w temperaturze pokojowej monitorując postęp reakcji przy zastosowaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po przereagowaniu substratów dodaje się wodę i zawartość reaktora ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, filtrat zatęża się w wyparce obrotowej, a produkt końcowy oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.
16. Zastosowanie (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitrylu i jego pochodnych, objętych wzorem ogólnym (2)



w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

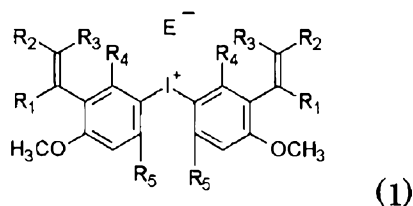
R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

R₅ oznacza -H, -OCH₃,

do wytwarzania nowych soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1),



w którym

R₁ oznacza -H, -CH₃, -C₂H₅,

R₂ oznacza -CN, -COOCH₃, -SO₂CH₃,

R₃ oznacza -H, -CH₃, -CN,

R₄ oznacza -H, -OCH₃,

R₅ oznacza -H, -OCH₃,

E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TsO⁻, B(C₆F₅)₄⁻, B(C₆H₅)₄⁻, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻.

17. Zastosowanie według zastrz. 16, w którym związki o wzorze ogólnym (2) stosuje się do wytwarzania soli jodoniowych wybranych z grupy obejmującej:
- bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3-[(E)-2-cyjanoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3[(E)-2-cyano-3-metoksy-3-oxo-prop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis [3-(2-cyano-2-metylsulfenylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3-(2,2-dicyano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3(2,2-dicyano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - bis[3[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
 - bis[3-[(E)-2cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran ;
 - bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy triflat;
 - bis[3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 - bis[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4metoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);

bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
bis[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluoroantymonian;
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy tetrafluoroboran;
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy triflat;
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy pentafluorofenyloboran;
bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]jodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$).