

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246549 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441159**

(22) Data zgłoszenia: **2022.05.12**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.13 BUP 46/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.10 WUP 06/2025**

(51) MKP:

C07C 255/58 (2006.01)

C07D 295/155 (2006.01)

C07D 209/86 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA
KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

EMILIA HOLA, Brzeście, PL

JOANNA ORTYL, Złotniki, PL

ALICJA GRUCHAŁA, Brzeszcze, PL

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Anna Dorskoczyńska-Groyecka,
Kraków, PL**

(54) Tytuł:

**Zastosowania pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu
oraz systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej,
rodnikowej, tiol-en i hybrydowej**

PL 246549 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Wynalazek dotyczy zastosowań pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu oraz nowych systemów fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

Systemy fotoinicjujące według wynalazku mogą mieć zastosowanie do fotoinicjowania światłem z zakresu ultrafioletu oraz z zakresu widzialnego procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej monomerów potencjalnie dla potrzeb poligrafii, stomatologii, medycyny, stereolitografii, druku 3D oraz produkcji kolorowych lakierów, farb i klejów fotoutwardzalnych a także do produkcji bezbarwnych lakierów, farb i klejów fotoutwardzalnych.

Systemy fotoinicjujące według wynalazku mogą mieć zastosowanie do fotoinicjowania światłem z zakresu ultrafioletu oraz z zakresu widzialnego procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (photo-ATRP – photo- Atom Transfer Radical Polymerization).

STAN TECHNIKI

Systemy fotoinicjujące do jednoczesnego inicjowania wszystkich typów procesów fotopolimeryzacji

Współcześnie najnowocześniejsze technologie wytwarzania materiałów polimerowych opierają się na procesach inicjowanych fotochemicznie. Synteza materiałów polimerowych realizowana na drodze fotopolimeryzacji stanowi jedną z najbardziej wydajnych metod, dzięki temu aktualnie jest techniką bardzo rozpowszechnioną i nadal prężnie rozwijającą się. Polimeryzację za pomocą światła, głównie promieniowania ultrafioletowego (UV), początkowo wykorzystywano przede wszystkim w przemyśle powłokotwórczym, głównie w lakiernictwie do bezrozpuszczalnikowych farb i lakierów dla przemysłu meblarskiego oraz samochodowego. Wynika to z faktu, iż przy zastosowaniu fotopolimeryzacji możliwe jest osiąganie dużej szybkości polimeryzacji w ciągu ułamków sekund, wynikającej z szybkiego tworzenia rodników lub jonów inicjujących, co pozwala na dużą przepustowość linii produkcyjnej. Ponadto możliwość prowadzenia procesów fotopolimeryzacji w temperaturze otoczenia sprawia, że otrzymywanie materiałów polimerowych realizowane na drodze fotoindukowanego procesu polimeryzacji stanowiące jedną z najbardziej wydajnych technologii fotochemicznych. Obecnie ten typ polimeryzacji znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, a mianowicie w fotolitografii do wytwarzania obwodów drukowanych, w mikroreplikacji do wytwarzania soczewek sferycznych, do fotoutwardzania klejów polimerowych, a także w mikroelektronice do enkapsulacji układów scalonych. Odmiernym kierunkiem zastosowań fotopolimeryzacji, która umożliwia wykonywanie nadruków na materiałach z tworzyw sztucznych lub metalu jest dynamicznie rozwijający się przemysł poligraficzny. W przemyśle poligraficznym procesy fotopolimeryzacji wykorzystuje się w trakcie wykonywania powłok z fotoutwardzalnych bezrozpuszczalnikowych lakierów UV i fotoutwardzalnych farb drukarskich, a także w trakcie procesu laminacji, gdzie wykorzystuje się kleje fotoutwardzalne. Fotopolimeryzacja odgrywa także coraz istotniejszą rolę w projektowaniu i formowaniu modeli trójwymiarowych przy wykorzystaniu stereolitografii a także druku 3D, oraz w medycynie do otrzymywania hydrożelowych materiałów polimerowych oraz przy wytwarzaniu nowych fotoutwardzalnych materiałów do wypełnień w stomatologii. Z tego względu fotoinicjowana polimeryzacja zdobywa na rynkach światowych coraz większe znaczenie jako łatwa, energooszczędna i nieszkodliwa dla środowiska metoda otrzymywania usieciowanych polimerów.

Wzrastające zainteresowanie fotopolimeryzacją skłania do poszukiwań nowych typów wysokowydajnych fotoinicjatorów, ponieważ to właśnie od ich właściwości zależy efektywność i szybkość polimeryzacji. Dodatkowym aspektem aktualnie realizowanym jest opracowanie fotoinicjatorów lub systemów fotoinicjujących odznaczających się nie tylko efektywnością w procesie inicjacji ale i wszechstronnością działania. Wszechstronność w tym ujęciu wiąże się z przydatnością systemów fotoinicjujących do różnych typów procesów fotopolimeryzacji, m.in. do fotopolimeryzacji kationowej, fotopolimeryzacji wolnorodnikowej, fotopolimeryzacji tiol-en oraz fotopolimeryzacji hybrydowej. W związku z powyższym poszukuje się fotoinicjatorów lub systemów fotoinicjujących dających możliwość jednoczesnego inicjowania wszystkich tych typów procesów fotopolimeryzacji.

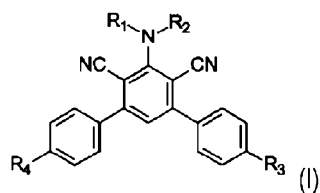
Aktualnie niezwykle istotne jest aby nowe systemy inicjujące lub fotoinicjatory pozwalały na pracę przy wykorzystaniu światła ultrafioletowego (UV) oraz widzialnego (Vis) w zakresie emisji diod UV-LED (o długościach 365 nm, 385 nm lub 395 nm) oraz diod Vis-LED emitujących w zakresie widzialnym, w szczególności przy długości fali 405 nm lub nawet 420 nm. Aktualnie diody LED zarówno te z zakresu

UV jak i widzialnego stają się proekologicznymi i alternatywnymi do rtęciowych lamp źródłami światła w przemyśle fotochemicznym. Dlatego też możliwość zastosowania opracowanych systemów inicjujących przy wykorzystaniu promienników światła zaopatrzonych w diody LED była dodatkowym aspektem motywującym niniejsze prace badawcze. Promienniki w oparciu o diody elektroluminescencyjne typu UV-LED lub Vis-LED umożliwiają przebieg procesu fotopolimeryzacji bez emisji ozonu oraz wydzielają minimalną ilość ciepła, co jest bardzo istotnymi cechami odróżniającymi tego typu układy od tradycyjnie stosowanych rtęciowych lamp. Przy zastosowaniu LED-ów łatwo jest kontrolować intensywność emitowanego światła, możliwe jest nawet zastosowanie naświetlania pulsacyjnego. Promienniki LED można z powodzeniem stosować wszędzie tam, gdzie wymagane jest tzw. delikatne promieniowanie (ang. soft irradiation), na przykład w trakcie druku powierzchni wrażliwych na temperaturę tj.: niektóre tworzywa sztuczne. Najpopularniejszymi obecnie stosowanymi długościami fal diod elektroluminescencyjnych są $\lambda_{\max} = 385 \text{ nm}$ lub 395 nm oraz $\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$, co wynika z bardzo korzystnej ceny promienników opartych na tych układach. Niemniej jednak technologia fotochemicznego utwardzania powierzchni przy wykorzystaniu diod LED zarówno UV jak i Vis posiada także zasadnicze ograniczenia; mianowicie głównym czynnikiem hamującym ekspansywny rozwój tej techniki jest nadal brak efektywnych układów fotoinicjujących, które wykazywałyby kompatybilność z emisją dostępnych handlowo promienników na bazie diod elektroluminescencyjnych.

Fotopolimeryzacja żyjąca i procesy fotopolimeryzacji kontrolowanej

Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (CRP) zrewolucjonizowała naukę o polimerach, umożliwiając przyjazną dla użytkownika syntezę materiałów – polimerów o precyzyjnie określonych średnich masach cząsteczkowych oraz architekturze. Otrzymanie polimerów o zadanych właściwościach, tj. ciężar cząsteczkowy oraz mała polidispersyjność, jest szczególnie ważne w przypadku badania m.in. właściwości fizyko-chemicznych i reologicznych polimerów pod kątem przyszłych zastosowań aplikacyjnych tych materiałów. Procesy CRP obejmują grupę metod polimeryzacji rodnikowej, które cieszą się bardzo dużą popularnością z uwagi na fakt, iż dostarczyły prostych dróg syntezy dobrze zdefiniowanych polimerów jako nowych funkcjonalnych materiałów. Wśród wszystkich metod kontrolowanych polimeryzacji rodnikowych (CRP), polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) jest prawdopodobnie najszerzej wykorzystywaną metodą. Podstawą działania procesów ATRP jest reakcja redox – w której uczestniczy katalizator na bazie metalu (metal Cu (I), Ru (II), Fe (II)) w obecności odpowiednich ligandów. Zanieczyszczenie końcowego produktu metalami będącymi składnikami systemu katalitycznego stanowi problem i jest ogromnym ograniczeniem zastosowań techniki ATRP np. w mikroelektro-nice czy biomateriałach. Ostatnio opracowano kilka systemów, które umożliwiły przeprowadzenie reakcji ATRP w udzialem bardzo niskich wartości katalizatora miedzi na poziomie wartości [ppm]. Jest to możliwe w obecności różnych czynników redukujących, które w sposób ciągły regenerują aktywator Cu(I) z dezaktywatorów Cu(II) i kompensują rodnikową terminację. Czynniki redukujące stosowane w regeneracji aktywatora w procesie przeniesienia elektronu obejmują różne związki organiczne takie jak kwas askorbinowy, cukry lub związki nieorganiczne, takie jak kompleksy cyny(II), metale lub hydrazyna. We wspomnianych układach stężenie katalizatora metalicznego może zostać obniżone do stężenia ok. 100 ppm. Taka zawartość katalizatora może pozostać w produktach dla mniej wymagających zastosowań. Istnieją również możliwości usunięcia pozostałości katalizatora poprzez dializę, wytrącanie lub filtrację. Niemniej jednak podejście takie jest czasochłonne przez co mało popularne. Obecnie bardzo istotne jest dążenie do usprawniania i udoskonalania metod CRP poprzez wyeliminowanie toksycznych reagentów – np. kompleksów metali. Warto również zaznaczyć, że w ostatnim czasie reakcje inicjowane fotochemicznie zyskały dużą popularność w metodach kontrolowanych reakcji rodnikowych (CRP). Opracowanie fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (foto-ATRP) zostało uznane za kamień milowy w dziedzinie chemii polimerów, jednak problemem wciąż pozostawał układ katalityczny. Wykazano jednak, że katalizatory organiczne, np. pochodne fenotiazyny w połączeniu z halogenkami alkilowymi stanowią efektywne systemy fotokatalityczne do kontrolowanych reakcji rodnikowych (CRP) bez udziału związków zawierających metale. W związku z powyższym bardzo pożądane jest opracowanie nowych systemów katalitycznych do procesów foto-CRP bez konieczności używania związków opartych na metalach przejściowych oraz dostosowanych do potrzeb rynku związanych z wprowadzaniem najnowocześniejszych oraz bezpiecznych źródeł światła typu Vis-LED.

Z polskiego opisu patentowego Pat.238050 znane są pochodne 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (I)



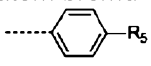
w którym

podstawnik R_1 oznacza atom wodoru -H, grupę fenyłową $-C_6H_5$, grupę $-C_2H_5$;

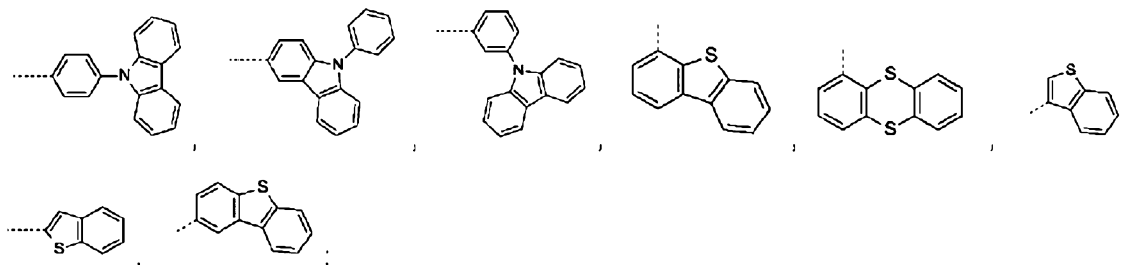
podstawnik R_2 oznacza atom wodoru -H, grupę $-CH_3$, grupę $-C_2H_5$;

albo podstawniki R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą pięcioczłonowy nie-nasycony pierścień stanowiący grupę pirolilową;

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, grupę metylosulfanyłową $-SCH_3$, grupę feny-

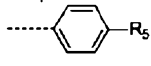
lową $-C_6H_5$, podstawioną grupę fenyłową , w której podstawnik R_5 oznacza ugrupowanie: $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-CN$, $-SCH_3$,

albo podstawnik R_3 oznacza grupę wybraną spośród następujących:



podstawnik R_4 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, grupę metylosulfanyłową $-SCH_3$, podstawioną grupę fenyłową $-C_6H_4-SCH_3$,

przy czym gdy podstawniki R_1 , R_2 i R_4 jednocześnie oznaczają atom wodoru -H, to podstawnik R_3 jest

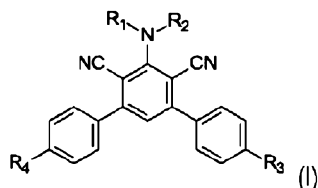
różny od atomu wodoru -H, od atomu bromu -Br i od podstawionej grupy fenyłowej , w której podstawnik R_5 oznacza ugrupowanie: $-OCH_3$, $-CN$, $-SCH_3$.

Przedmiotem wynalazku według patentu Pat.238050 są także sposoby wytwarzania związków o wzorze ogólnym (I), jak również nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierające sole oniowe i ko-inicjator, charakteryzujące się tym, że zawierają

- a) co najmniej jedną sól oniową w ilości 1% wag. w stosunku do masy kompozycji zawierającej monomer i system fotoinicjujący, przy czym sól oniowa wybrana jest spośród następujących:
 - sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylo-jodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego;
 - sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu triarylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu triarylosulfoniowego;

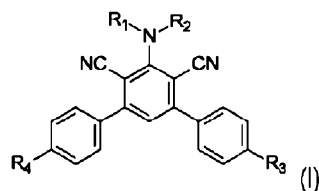
oraz

- b) co najmniej jeden ko-inicjator, w ilości 0,1% wag. w stosunku do masy kompozycji zawierającej monomer i system fotoinicjujący, przy czym ko-inicjator wybrany jest z grupy pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzo-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (I)



w którym znaczenie podstawników od R_1 do R_4 określono powyżej.

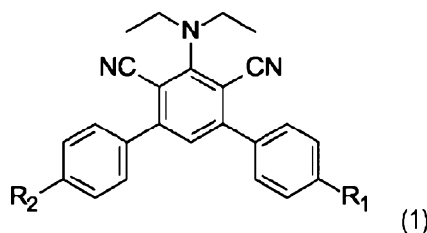
Ponadto, przedmiotem wynalazku według patentu Pat.238050 wynalazku jest zastosowanie pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (I)



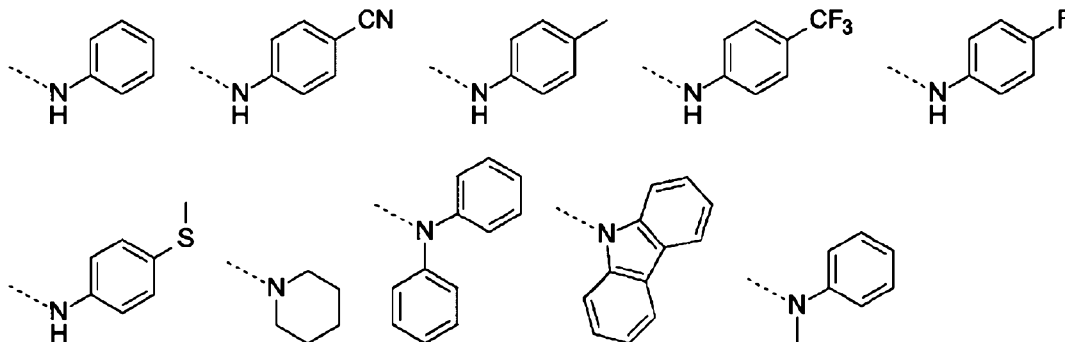
w którym znaczenie podstawników od R₁ do R₄ określono powyżej, jako ko-inicjatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierających sole oniove wybrane z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego, w których to systemach fotoinicjujących zawartość soli oniowych wynosi 1% wag., a zawartość ko-inicjatora wynosi 0,1% wag., w stosunku do masy kompozycji monomeru z systemem fotoinicjującym, poddawanej fotopolimeryzacji.

ISTOTA WYNALAZKU

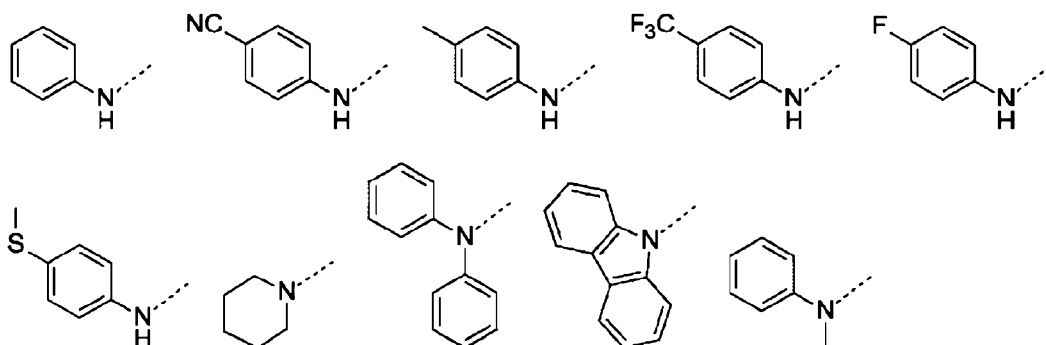
Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



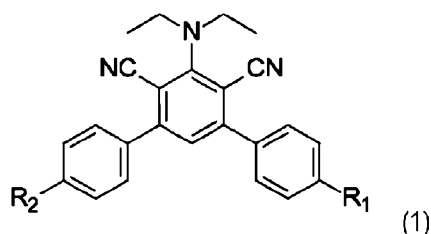
a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



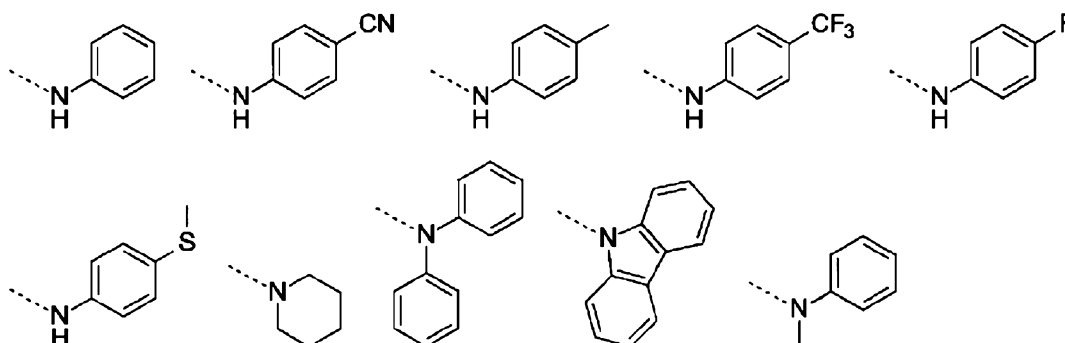
to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 jako fotosensybilizatorów stanowiących składnik w dwuskładnikowych systemach fotoinicjujących do inicjowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej w zakresie długości fal światła widzialnego, zawierających drugi składnik w postaci aminy, pełniącej rolę koinicjatora – donora protonów, w postaci 4-(dimetyloamino)benzoesu etylu, w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do aminy zawarty jest w granicach od 1 do 8.

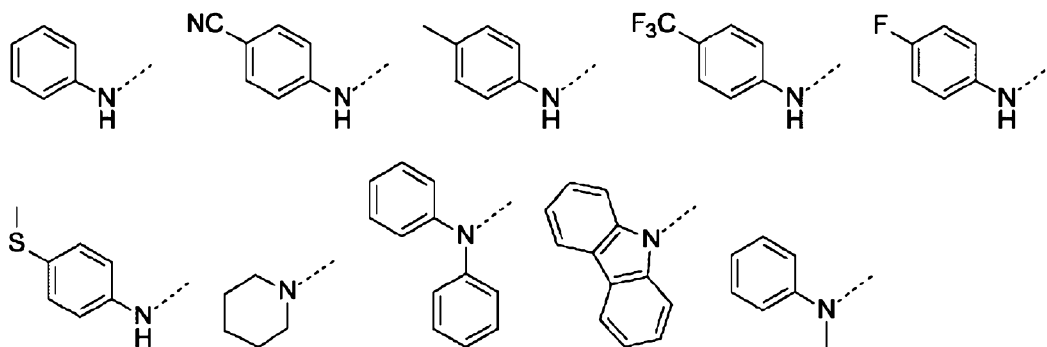
Przedmiotem wynalazku są ponadto dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące do inicjowania fotopolimeryzacji rodnikowej, które charakteryzują się tym, że zawierają jako fotosensybilizatory nowe pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylbenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



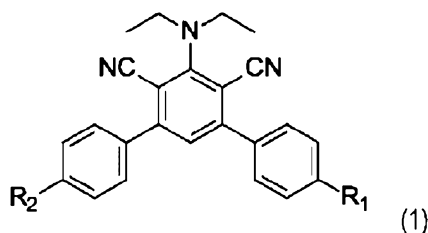
a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



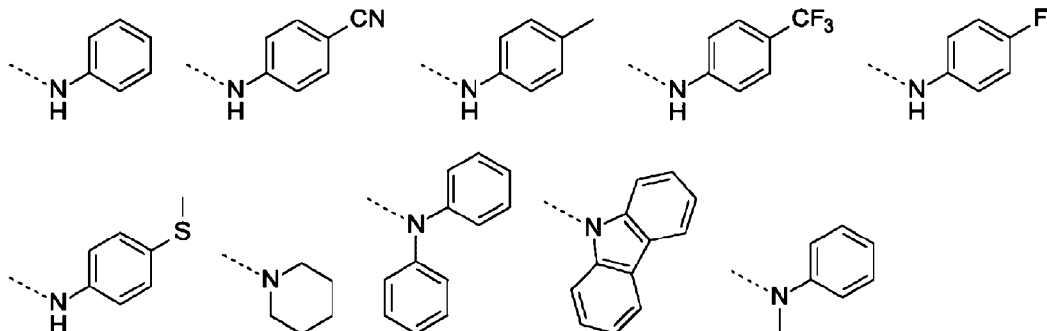
to jest związki, które wybrane są z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(1-piperidyl)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidyl)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 oraz zawierają aminę: 4-(dimetyloamino)benzoesanu etylu pełniącą rolę koinicjatora – donora protonów,
 w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do aminy zawarty jest w granicach od 1 do 8.

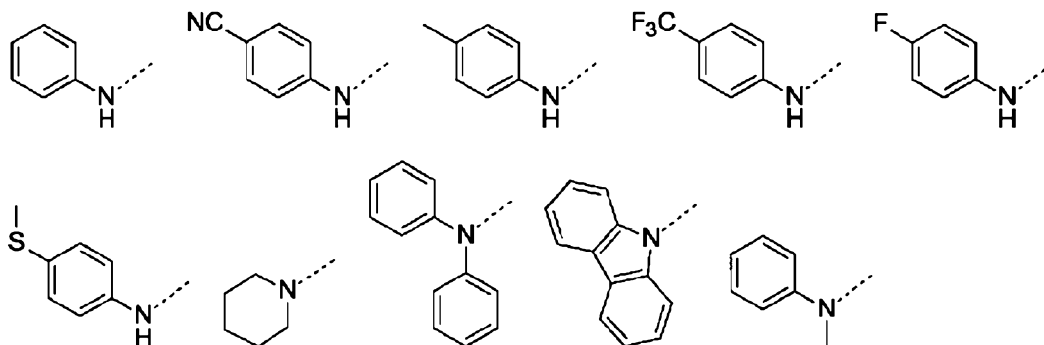
Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylbenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(N-feniloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-feniloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(N-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotosensybilizatorów w trójskładnikowych systemach fotoinicjujących do inicjowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej w zakresie długości fal światła widzialnego, zawierających

- sól oniówą wybraną spośród soli jodoniowych: heksafluorofosforanu difenyljodoniowego, heksafluoroantymonianu difenyl-jodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenyljodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenyljodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenylboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenyljodoniowego i spośród soli sulfoniowych: heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego,

oraz

- aminę pełniącą rolę donora protonów – koincjatora: 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu,

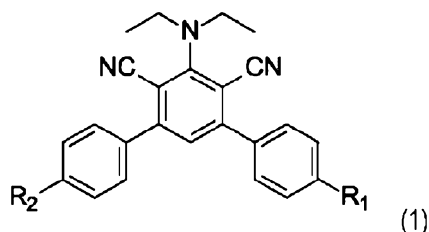
w których to systemach inicjujących zawartość soli jodoniowej wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,1%, a nie większa niż 10%; zawartość fotosensybilizatora wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,1%, a nie większa niż 1%; zawartość aminy wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,5%, a nie większa niż 20%.

Przedmiotem wynalazku są także trójskładnikowe systemy fotoinicjujące do inicjowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej, w zakresie długości fal światła widzialnego, które charakteryzują się tym, że zawierają:

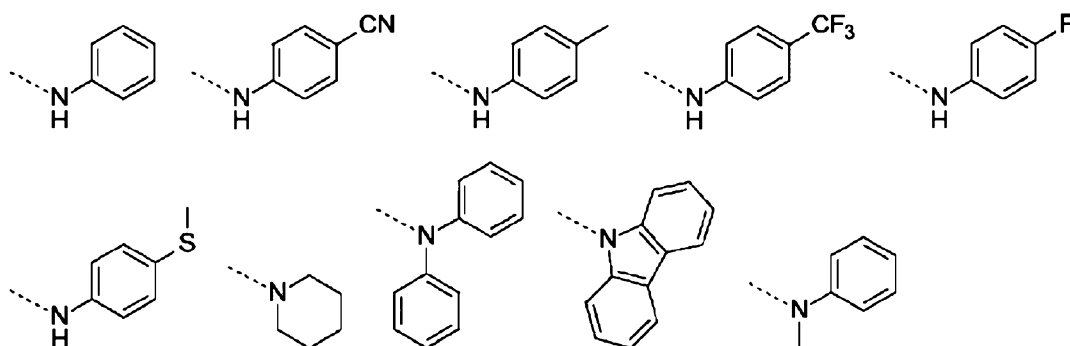
- sól oniówą wybraną spośród soli jodoniowych: heksafluorofosforanu difenyljodoniowego, heksafluoroantymonianu difenyl-jodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenyljodoniowego,

difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego i spośród soli sulfoniowych: heksafluorofosforanu tryfenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu tryfenylosulfoniowego,

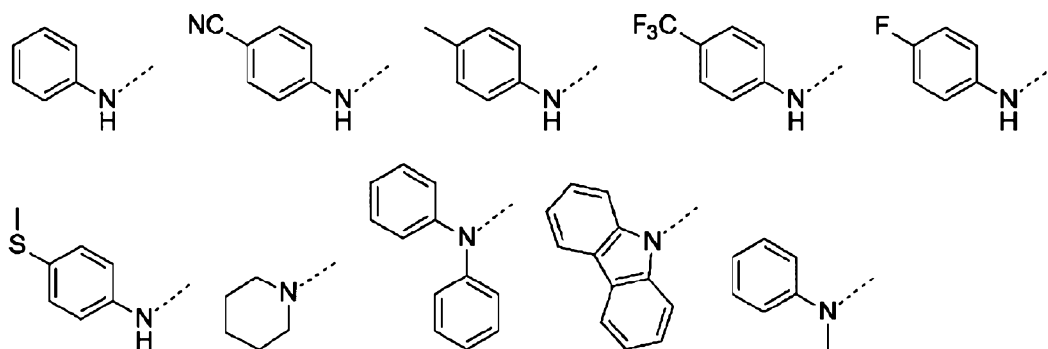
- aminę pełniącą rolę donora protonów – koincjatora: 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu, oraz
- fotosensybilizator wybrany spośród pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



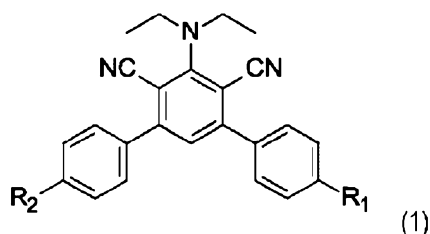
to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

4-(4-anilnofenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(N-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilnofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl

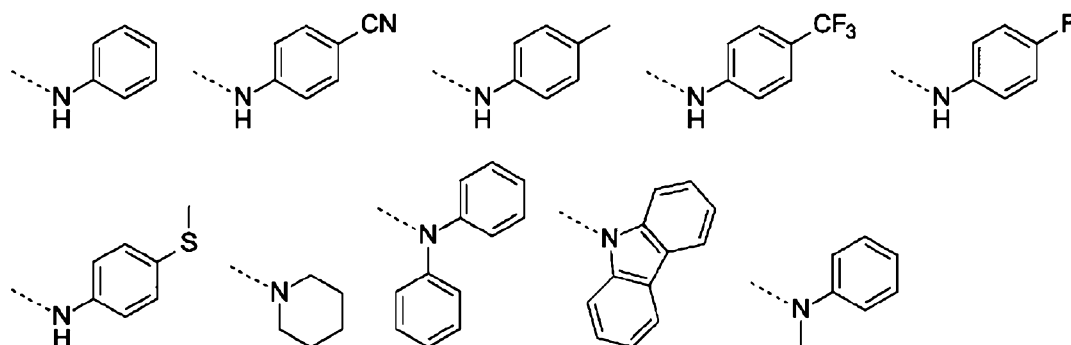
2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

w których to systemach inicjujących zawartość soli jodoniowej wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,1%, a nie większa niż 10%. Zawartość fotosensybilizatora wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,1%, a nie większa niż 1%. Zawartość aminy wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,5%, a nie większa niż 20%.

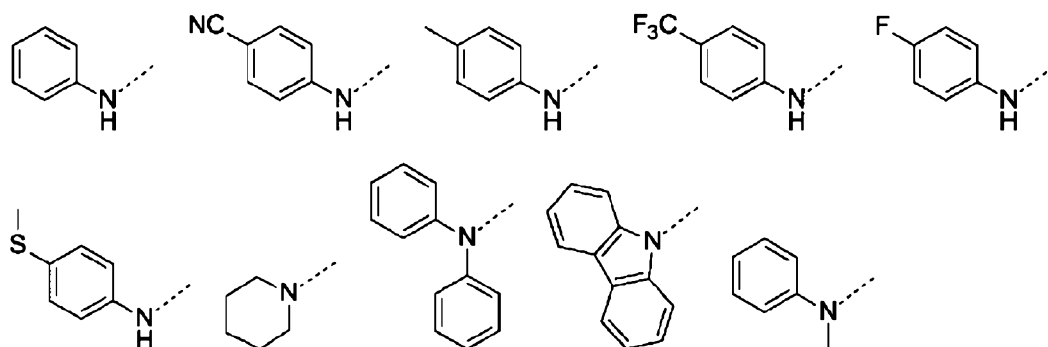
Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie nowych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



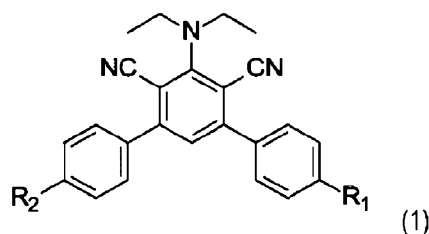
to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

4-(4-anilino)fenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl

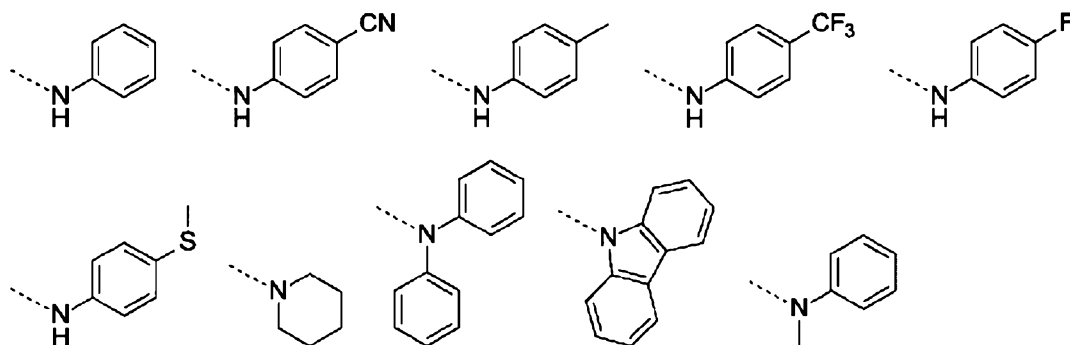
2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilinofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylfenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 jako fotokatalizatorów w systemach do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (foto-ATRP – Atom transfer radical polymerization = polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu) w zakresie długości fal światła widzialnego, które charakteryzują się tym, że zawierają inicjator ATRP – α -bromofenylooctan etylu (EBPA) lub 2-bromoizomaślan etylu (EBiB) lub 2-bromopropionitryl (PBN), α -bromoizomaślan metylu (MBiB), α -bromoizomaślan *tert*-butylu, bromek 2-bromoizobutyrylu, których to systemach stosunek molowy fotokatalizatora do inicjatora zawarty jest w granicach od 1 do 10.

Przedmiotem wynalazku są również systemy do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, w zakresie długości fal światła widzialnego, które charakteryzują się tym, że zawierają:

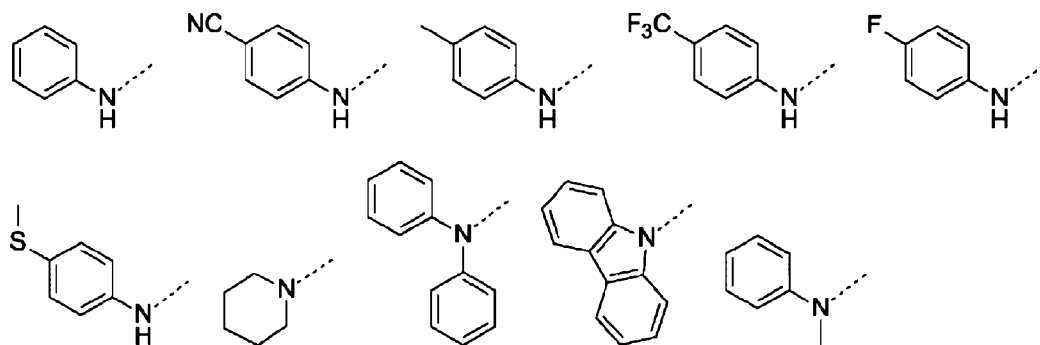
- inicjator polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu – α -bromofenylooctan etylu lub 2-bromoizomaślan etylu lub 2-bromopropionitryl, α -bromoizomaślan metylu, α -bromoizomaślan *tert*-butylu, bromek 2-bromoizobutyrylu,
- fotokatalizator wybrany spośród nowych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R_1 oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



a R_2 oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie

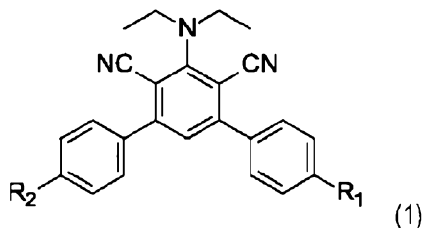


to jest związek, który wybrany jest z grupy obejmującej:

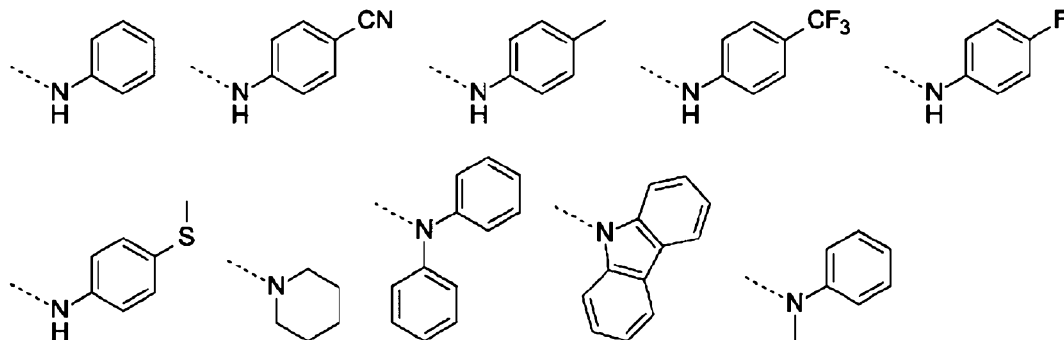
4-(4-anilino-fenyl)-2-(dietyloamino)-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenyl]-2-(dietyloamino)-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenyl]-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenyl]-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-(N-fenylloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenyl)-2-(dietyloamino)-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilino-fenyl)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenyl]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylfenyl)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-fenylloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(N-metyloanilino)fenyl]-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-metyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

w których to systemach stosunek molowy fotokatalizatora do inicjatora zawarty jest w granicach od 1 do 10.

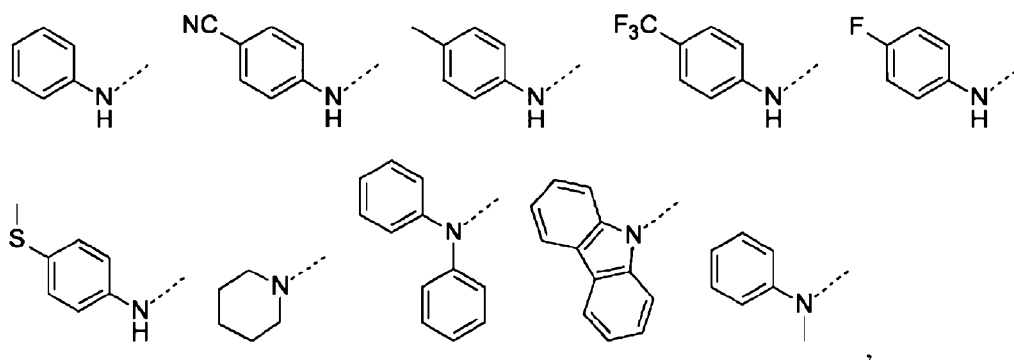
Przystępując do pracy nad niniejszym wynalazkiem twórcy opracowali pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenyl-benzeno-1,3-karbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



to jest związki wybrane z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilino-fenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(N-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 4-(4-karbazol-9-ylfenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 4,6-bis(4-anilino-fenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 4,6-bis(4-karbazol-9-ylfenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(N-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl.

Nowe związki, **niebędące przedmiotem wynalazku**, oraz ich nazwy chemiczne i akronimy zamieszczone są w poniższej tabeli 1.

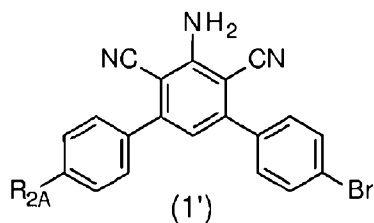
Tabela 1.
Nowo opracowane związki

SERIA I		
PK08-001	PK05-166	PK05-167
4-(4-anilino-fenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl	4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl	2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-benzeno-1,3-dikarbonitryl
PK05-163	PK05-170	PK05-172
2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl	2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-benzeno-1,3-dikarbonitryl	2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-benzeno-1,3-dikarbonitryl

SERIA II		
PK08-017 4,6-bis(4-anilino)fenylo-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonityl	PK08-020 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonityl	PK08-019 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonityl
PK08-022 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonityl	PK08-024 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonityl	PK08-023 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonityl
SERIA III		
PK05-161 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonityl	PK08-018 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonityl	PK05-171 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(N-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonityl
PK08-002 4-(4-karbazol-9-yl)fenylo-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonityl	PK08-025 4,6-bis(4-karbazol-9-yl)fenylo-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonityl	PK08-012 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonityl
SERIA IV		
PK05-187 2-(dietyloamino)-4-[4-(N-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonityl	PK05-186 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonityl	
REFERENCJA – związek znany z Pat. 238050		
	PK02-120 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonityl	

Aby otrzymać związki niebędące przedmiotem wynalazku przeprowadzano, znanymi sposobami, syntezy potrzebnych do tego celu znanych półproduktów.

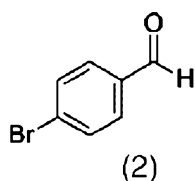
Na początku wytwarzano związki o wzorze ogólnym (1'),



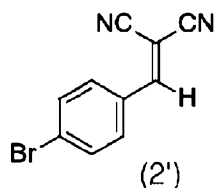
w którym podstawnik R_{2A} oznacza atom wodoru lub atom bromu.

Stosowano sposób, który charakteryzował się tym, że obejmował następujące etapy:

- etap A, w którym bromobenzaldehyd o wzorze ogólnym (2)

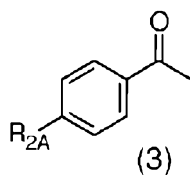


poddawano działaniu malononitrylu, w środowisku metanolu lub etanolu w obecności NaOH lub KOH jako katalizatora zasadowego, przy czym reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres godziny, po czym uzyskany w postaci osadu produkt o wzorze ogólnym (2')

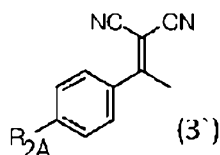


oczyszczano przez krystalizację z metanolu lub etanolu i suszono;

- etap B, w którym pochodną acetofenonu o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R_{2A} wybrany jest spośród atomu wodoru -H i atomu bromu -Br, poddawano działaniu malononitrylu, w środowisku toluenu, w obecności octanu amonu i kwasu octowego, ogrzewając mieszaninę reakcyjną do wrzenia przez 4 godziny, po czym odparowywano rozpuszczalnik, a do pozostałości dodawano wodę i całość ekstrahowano octanem etylu uzyskując produkt o wzorze ogólnym (3')

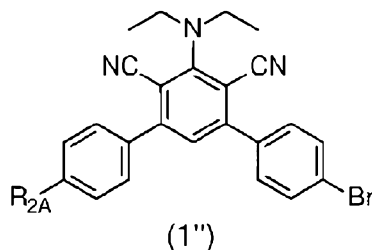


w którym znaczenie podstawnika R_{2A} jest takie jak we wzorze ogólnym (3), który to produkt po odparowaniu rozpuszczalnika oczyszczano przez krystalizację z rozpuszczalnika wybranego spośród metanolu, etanolu, izopropanolu;

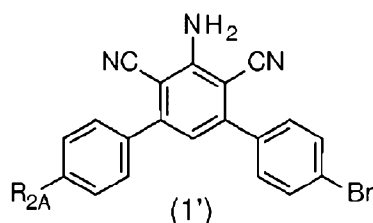
- etap C, w którym produkt z etapu A poddawano reakcji z produktem z etapu B, prowadząc reakcję w rozpuszczalniku organicznym wybranym spośród acetonitrylu i dichloroetanu,

w obecności piperydyny jako katalizatora, w temperaturze pokojowej w ciągu godziny, a następnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w ciągu godziny, po czym po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wydzielano uzyskany produkt w postaci osadu, przemywano zimnym rozpuszczalnikiem i suszono.

W dalszej kolejności otrzymywano związki o wzorze ogólnym (1'')

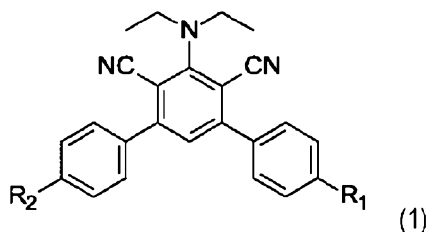


w którym znaczenie podstawnika R_{2A} jest takie jak we wzorze (1'), a czyniono to w ten sposób, że związki o wzorze ogólnym (1'), o wyżej zdefiniowanym znaczeniu podstawnika R_{2A}

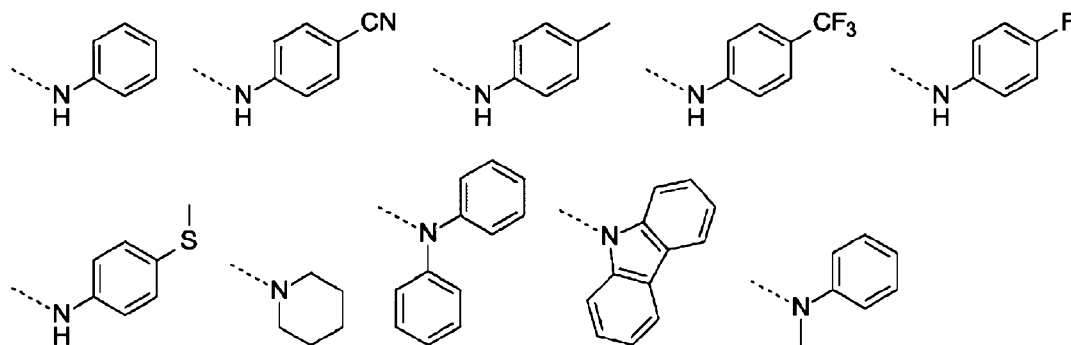


poddawano reakcji z jodoetanem, prowadząc reakcję w N,N-dimetyloformamidzie w obecności NaOH, w temperaturze 60°C w ciągu 6 godzin, po czym dodawano wodę i całość ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywano solanką, suszono nad Na_2SO_4 , uzyskując produkt, który oczyszczano chromatograficznie.

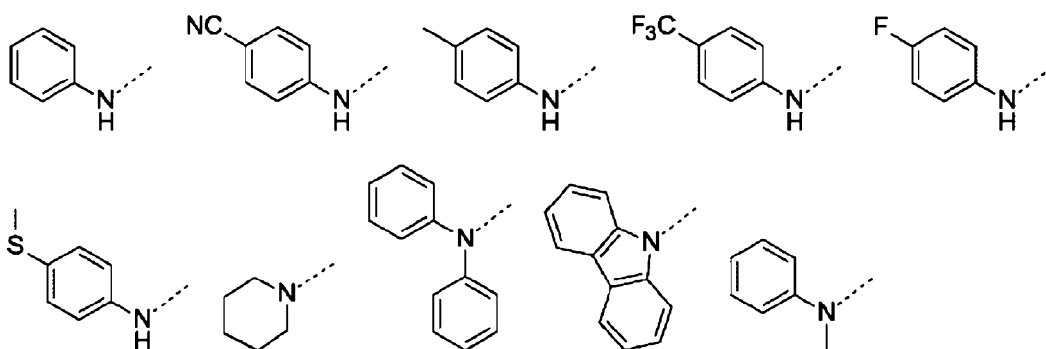
Sposób wytwarzania pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R_1 oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie

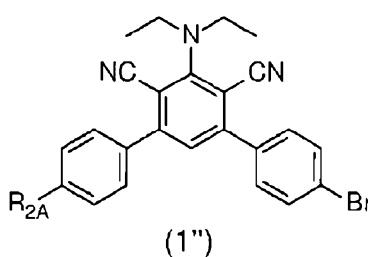


a R_2 oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



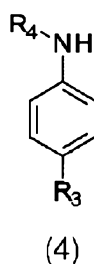
to jest związków wybranych z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(1-piperidyl)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(N-feniloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidyl)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-feniloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(N-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 charakteryzuje się tym, że pochodną 2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenilo)-6-fenilobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1'')



w którym podstawnik R_{2A} oznacza atom wodoru lub atom bromu, poddaje się reakcji sprzęgania z aminą, którą jest, w zależności od otrzymywanego związku:

A1) amina o wzorze ogólnym (4)



w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, grupę cyjanową, grupę metylową, grupę trifluorometylową, atom fluoru, grupę metylosulfanylową, a podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub grupę fenylową;

A2) piperydyna;

A3) karbazol,

przy czym reakcję prowadzi się w obecności następujących odczynników:

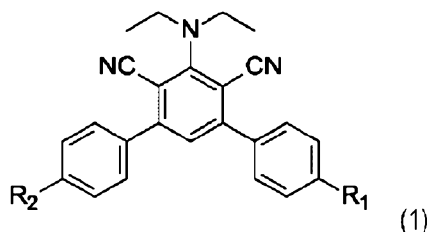
- czynnika alkalicznego wybranego z grupy obejmującej węglan(IV) cezu Cs_2CO_3 , węglan sodu Na_2CO_3 , węglanu potasu K_2CO_3 , tertbutanolan potasu KOt-Bu , tertbutanolan sodu NaOt-Bu , piwalan cezu CsOPiv , octan potasu KOAc , trietyloaminę Et_3N , fosforan(V) potasu)
- dwuskładnikowego katalizatora palladowego składającego się z octanu palladu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ lub Bis(dibenzylidenoaceton)palladu (0) – $\text{Pd}(\text{dba})_2$ z odpowiednim ligandem wybranym spośród następujących: 4,5-bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten – Xantphos, 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-diizopropoksybifenyl – RuPhos, (2-bifenylo)di-*tert*-butylofosfina – JohnPhos, (2-bifenylo)dicykloheksylofosfina – CyJohn Phos, 2-dicykloheksylofosfino-2'-(*N,N*-dimetyloamino)-bifenyl – Dave Phos, tri-*o*-tolilofosfina, tri-*tert*-butylofosfina, 2-di-*tert*-butylofosfino-2',4',6'-triizopropyllobifenyl – *t*Bu XPhos, 1,1'-ferrocenodiylo-bis (difenylofosfina) – dppf, 1,1'-binaftaleno-2,2'-diylo)bis(difenylofosfina) – BINAP lub
- jednoskładnikowego katalizatora palladowego wybranego spośród następujących: chloro(2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropyl-1,1'-bifenyl)[2-(2'-amino-1,1'-bifenyl)]pallad(II) – XPhos Pd G2, chlorek (2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropyl-1,1'-bifenyl) [2-(2'-aminoetylo)fenylo]palladu(II) – Xphos Pd G1, chloro(2-dicykloheksylofosfino-2',6'-diizopropoksy-1,1'-bifenyl) [2-(2'-amino-1,1'-bifenyl)]pallad (II) – RuPhos Pd G2, metanosulfonian (2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropyl-1,1'-bifenyl)[2-(2'-amino-1,1'-bifenyl)]palladu(II) – XPhos Pd G3 i
- rozpuszczalnika wybranego spośród toluenu dioksanu, tetrahydrofuranu THF, *tert*-butanolu *t*BuOH, dimetyloformamidu DMF i izopropanolu *i*PrOH),

które to chemikalia miesza się razem w atmosferze gazu obojętnego argonu lub azotu i ogrzewa się 12 h w temperaturze 120°C, monitorując reakcję przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej TLC, stosując mieszaninę heksanu i octanu etylu jako eluent oraz płytki aluminiowe z naniesionym żel krzemionkowym ze znacznikiem fluorescencyjnym 254 nm, po czym do reaktora dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, następnie połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad Na_2SO_4 , odpędza się rozpuszczalnik i produkt reakcji oczyszcza się w kolumnie chromatograficznej.

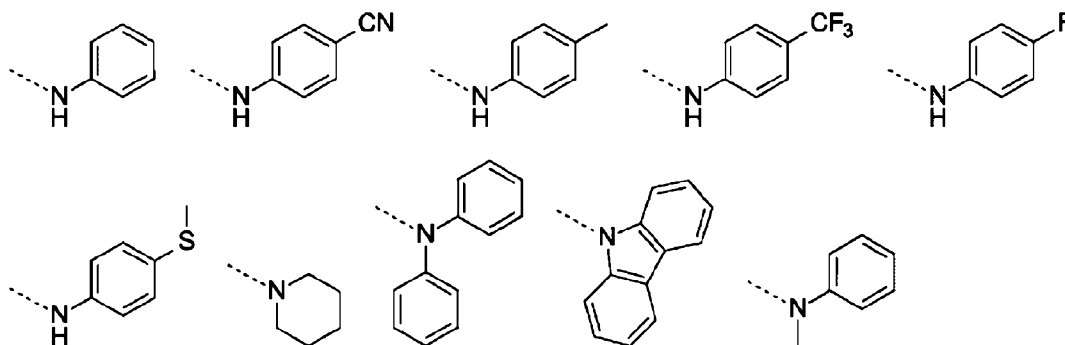
Korzystnie jako czynnik alkaliczny stosuje się węglan(IV) cezu Cs_2CO_3 , jako katalizator stosuje się octanu palladu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ z ligandem 4,5-bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten – Xantphos lub jednoskładnikowy katalizator palladowy chloro(2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropyl-1,1'-bifenyl)[2-(2'-amino-1,1'-bifenyl)]pallad(II) – XPhos Pd G2, jako rozpuszczalnik stosuje się toluen, a chemikalia miesza się w atmosferze argonu.

Powyższy sposób wytwarzania pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1) nie jest przedmiotem wynalazku.

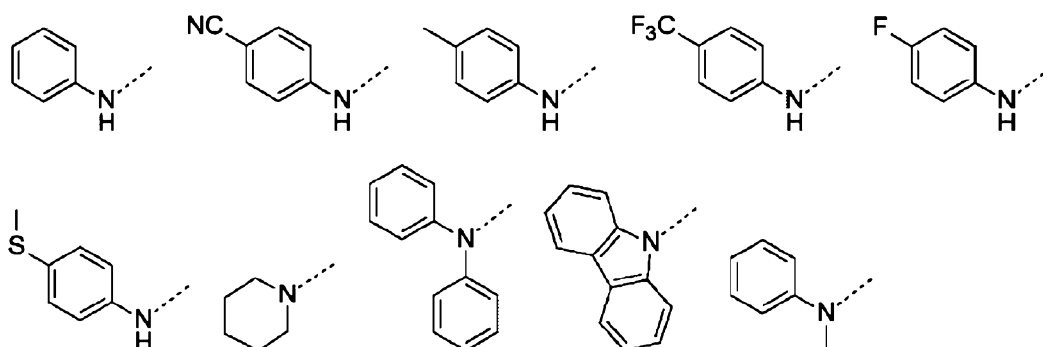
Twórcy niniejszego wynalazku opracowali, w celu wykazania kolejnego możliwego zastosowania pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu, a także w celach badawczych i porównawczych, systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierające sól difenylojonową Speedcure 938 i fotosensybilizator, który wybrany był z grupy pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R_1 oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



to jest związków wybranych z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl.

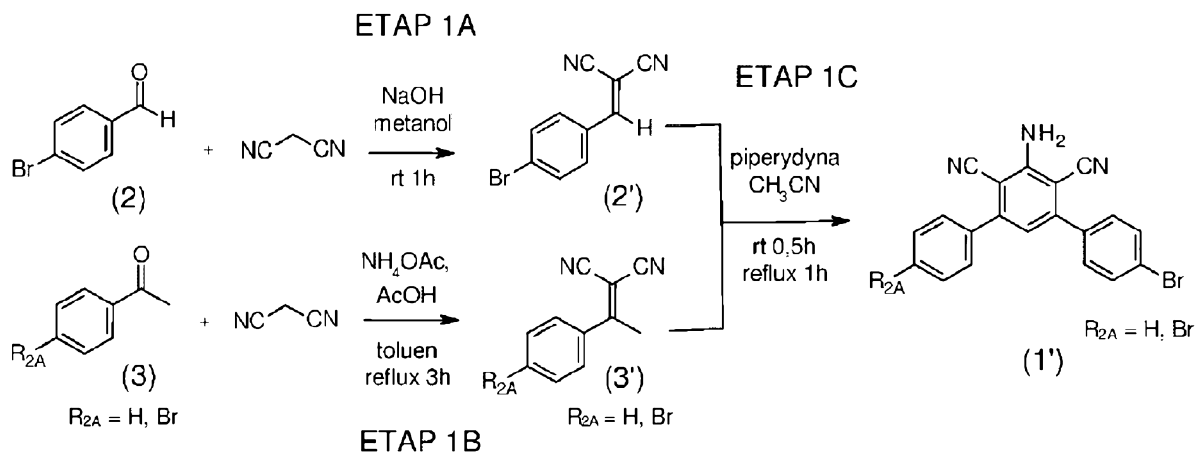
Poszczególne tego typu systemy fotoinicjujące nie są przedmiotem wynalazku, a mają zastosowanie w:

- polimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia monomeru epoksydowego (przykładowo monomeru 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan 3,4-epoksycykloheksylometylu)
- polimeryzacji kationowej łańcuchowej monomeru winylowego (przykładowo eteru diwinylowego glikolu trietylenowego)
- polimeryzacji rodnikowej dla monomeru akrylowego lub metoakrylowego (przykładowo triakrylanu trimetylopropanu, trimetakrylanu trimetylopropanu)
- polimeryzacji hybrydowej dla mieszaniny monomerów epoksydowego oraz akrylowego (lub metakrylowego)

- polimeryzacji z przeniesieniem atomu (ATRP) dla monomerów polimeryzujących według polimeryzacji rodnikowej
- polimeryzacji rodnikowej z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT) dla monomerów polimeryzujących według polimeryzacji rodnikowej.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1. Synteza pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzo-1,3-karbonitrylu



Etap nr 1A:

Bromobenzaldehyd (54 mmol, 1 eq) i malononitryl (65 mmol, 1,2 eq) rozpuszczono w metanolu (30 ml), dodano katalizator zasadowy – wodny roztwór NaOH (0,27 mmol, 0,01 eq w 5 ml wody) i mieszano w temperaturze pokojowej przez godzinę. Do otrzymanego osadu dodano rozpuszczalnik metanol (10 ml) i przeprowadzono krystalizację. Otrzymany osad odsączono, przemyto zimnym metanolem i suszono na powietrzu.

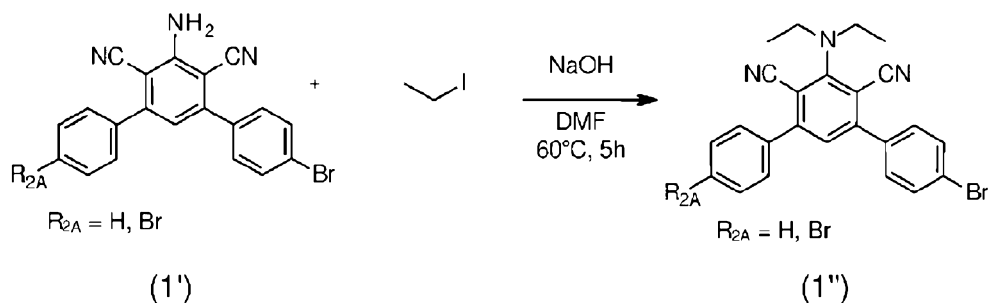
Etap nr 1B:

Pochodną bromową acetofenonu (83 mmol, 1 eq) i malononitryl (166 mmol, 2 eq) rozpuszczono w toluenie (200 ml), dodano octan amonu (17 mmol, 0,2 eq) oraz kwas octowy (20 ml). Otrzymaną mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod nasadką Deana-Starka przez 4 godziny. Odparowano rozpuszczalnik, a do pozostałego oleju dodano wodę i całość ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad Na_2SO_4 . Po odparowaniu rozpuszczalnika przeprowadzono krystalizację z metanolu, otrzymany osad odsączono i suszono na powietrzu.

Etap nr 1C:

Kondensat bromobenzaldehydu z malonitrylem otrzymany w etapie 1A (43 mmol, 1 eq), kondensat acetofenonu z malonitrylem otrzymany w etapie 1B (43 mmol, 1 eq) oraz rozpuszczalnik acetonitryl (90 ml) zmieszano razem oraz dodano katalizator piperydynę (6,25 ml). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez godzinę, a następnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (reflux) przez godzinę. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej, otrzymany osad odsączono i przemyto zimnym acetonitrylem, suszono na powietrzu.

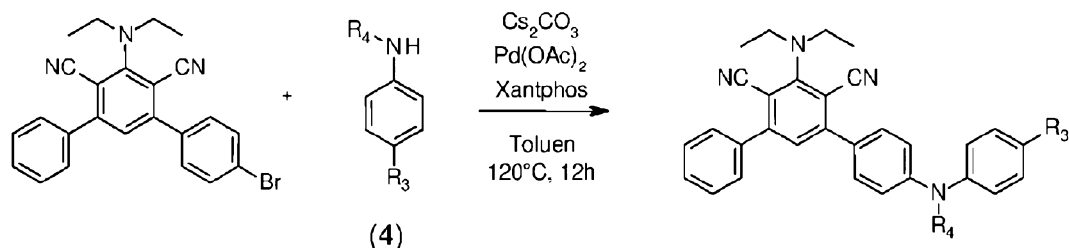
Etap 2



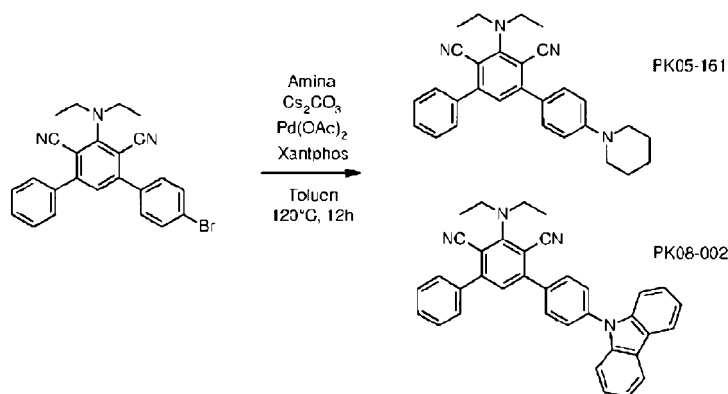
Produkt z etapu 1C (8 mmol, 1 eq) rozpuszczono w N,N-dimetyloformamidzie (66 ml), dodano NaOH (26 mmol, 3,3 eq), a następnie jodoetan (34 mmol, 4,2 eq), mieszaninę ogrzewano 5 h w 60°C.

Następnie dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad Na_2SO_4 . Produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO_2 , heksan/octan etylu), czystość potwierdzono analizą TLC przy wykorzystaniu eluentu heksan/octan etylu.

Etap 3A

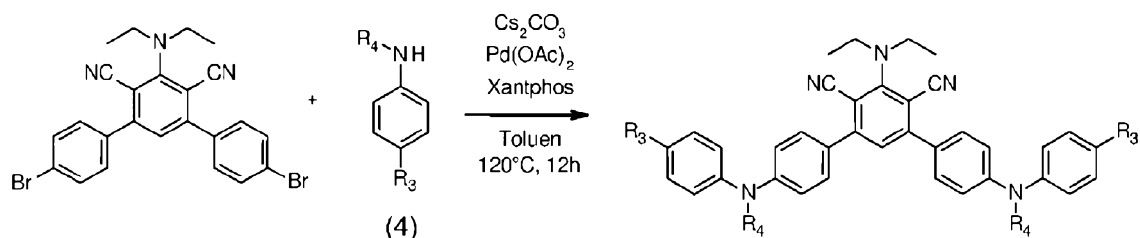


Gdzie: PK08-017 $\text{R}_4 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{H}$
 PK05-186 $\text{R}_4 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{H}$
 PK08-012 $\text{R}_4 = \text{Ph}$, $\text{R}_3 = \text{H}$
 PK08-020 $\text{R}_4 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{CN}$
 PK08-019 $\text{R}_4 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$
 PK08-024 $\text{R}_4 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{F}$
 PK08-022 $\text{R}_4 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{CF}_3$
 PK08-023 $\text{R}_4 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{SCH}_3$

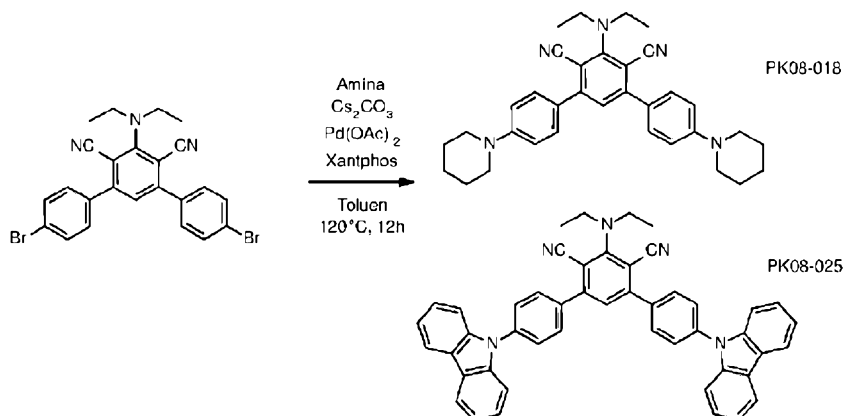


Przeprowadzono reakcję sprzęgania Buchwalda-Hartwiga. Produkt z etapu 2, tj. 2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenyl)-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl (0,58 mmol, 1 eq), odpowiednią aminę (0,82 mmol, 1,4 eq), zasadę stanowiącą czynnik alkaliczny w postaci węglanu(IV) cezu Cs_2CO_3 (0,82 mmol, 1,4 eq), dwuskładnikowy katalizator palladowy składający się z octanu palladu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,03 mmol, 0,05 eq) z odpowiednim ligandem 4,5-bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten – Xantphos₂ (0,03 mmol, 0,05 eq) i rozpuszczalnik toluen (3,3 ml) zmieszano razem w atmosferze gazu obojętnego argonu i ogrzewano 12 h w 120°C . Reakcję monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC, z wykorzystaniem mieszaniny heksanu i octanu (w odpowiednim stosunku objętościowym 4 : 1) jako eluent oraz płytek aluminiowych z naniesionym żel krzemionkowy ze znacznikiem fluorescencyjnym 254 nm (Al Foils, silica gel matrix, with fluorescent indicator 254 nm). Postęp reakcji obserwowano w komorze UV przy 254 nm. Następnie dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad Na_2SO_4 , odpędzono rozpuszczalnik i oczyszczono w kolumnie chromatograficznej (SiO_2 , heksan/octan etylu).

Etap 3B



Gdzie: PK08-001 $R_4 = H$, $R_3 = H$
 PK05-187 $R_4 = CH_3$, $R_3 = H$
 PK05-171 $R_4 = Ph$, $R_3 = H$
 PK05-166 $R_4 = H$, $R_3 = CN$
 PK05-167 $R_4 = H$, $R_3 = CH_3$
 PK05-170 $R_4 = H$, $R_3 = F$
 PK05-163 $R_4 = H$, $R_3 = CF_3$
 PK05-172 $R_4 = H$, $R_3 = SCH_3$

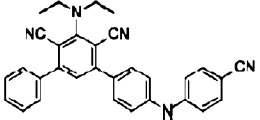
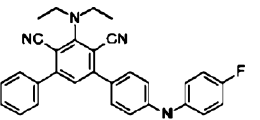
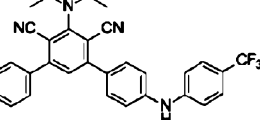
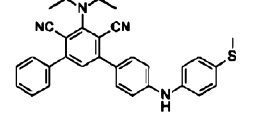
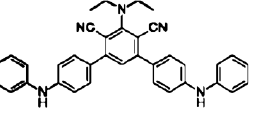
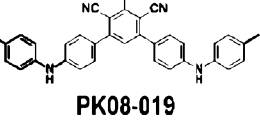
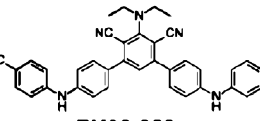


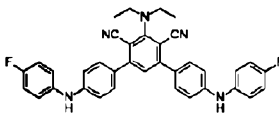
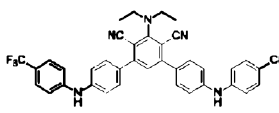
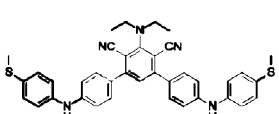
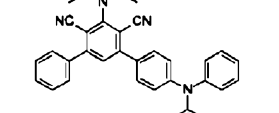
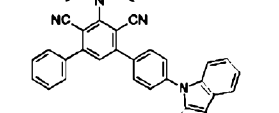
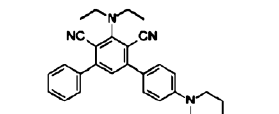
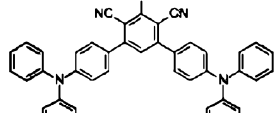
Produkt z etapu 2, tj. 2-(dietyloamino)-4,6-bis-(4-bromofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl (0,39 mmol, 1 eq), odpowiednią aminę (1,10 mmol, 2,8 eq), zasadę stanowiącą czynnik alkaliczny w postaci węglanu(IV) cezu Cs_2CO_3 (1,10 mmol, 2,8 eq), dwuskładnikowy katalizator palladowy składający się z octanu palladu $Pd(OAc)_2$ (0,04 mmol, 0,1 eq) z odpowiednim ligandem 4,5-bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten – Xantphos (0,04 mmol, 0,1 eq) i rozpuszczalnik toluen (4,0 ml) zmieszano razem w atmosferze gazu obojętnego argonu i ogrzewano 12 h w $120^\circ C$. Reakcję monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC, z wykorzystaniem mieszaniny heksanu i octanu (w odpowiednim stosunku objętościowym) jako eluent oraz płytek aluminiowych z naniesionym żelom krzemionkowym ze znacznikiem fluorescencyjnym 254 nm (Al Foils, silica gel matrix, with fluorescent indicator 254 nm). Postęp reakcji obserwowano w komorze UV przy 254 nm. Następnie dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad Na_2SO_4 , odpędzono rozpuszczalnik i oczyszczono w kolumnie chromatograficznej (SiO_2 , heksan/octan etylu).

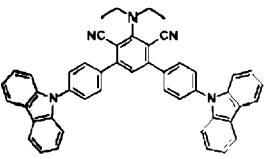
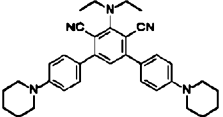
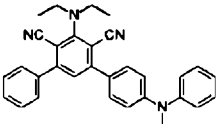
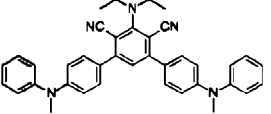
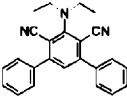
Tabela 2.

Dane spektroskopowe otrzymanych związków

STRUKTURA i akronim	DANE SPEKTROSKOPOWE	Wydajność	Metoda syntezy
SERIA numer 1			
PK08-001	4-(4-anilinofenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.47 (s, 1H), 7.68 (m, 2H), 7.54 (m, 5H), 7.33 (s, 1H), 7.17 – 7.04 (m, 6H), 3.56 (q, 4H), 1.13 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 443 $[M+H]^+$, 97%	84%	3A
PK05-167	2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.47 (s, 1H), 7.68 (m, 2H), 7.54 (m, 5H), 7.33 (s, 1H), 7.17 – 7.04 (m, 6H), 3.57 (q, 4H), 2.26 (s, 3H), 1.14 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 457 $[M+H]^+$, 96%	84%	3A

 PK05-166	4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.23 (s, 1H), 7.73 – 7.64 (m, 6H), 7.58 – 7.52 (m, 3H), 7.38 (s, 1H), 7.32 (d, 2H), 7.24 – 7.19 (m, 2H), 3.58 (q, 4H), 1.18 – 1.12 (m, 6H). MS(ESI) m/z(%): 468 [M+H]⁺, 100%	76%	3A
 PK05-170	2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.54 (s, 1H), 7.68 (m, 2H), 7.55 (m, 5H), 7.34 (s, 1H), 7.22 – 7.07 (m, 6H), 3.57 (q, 4H), 1.15 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 461 [M+H]⁺, 97%	81%	3A
 PK05-163	2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.06 (s, 1H), 7.73 – 7.64 (m, 4H), 7.60 (d, 2H), 7.57 – 7.52 (m, 3H), 7.38 (s, 1H), 7.29 (t, 4H), 3.58 (q, 4H), 1.15 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 511 [M+H]⁺, 100%	53%	3A
 PK05-172	2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.61 (s, 1H), 7.68 (dt, 2H), 7.59 (d, 2H), 7.56 – 7.52 (m, 3H), 7.34 (s, 1H), 7.29 – 7.24 (m, 2H), 7.15 (m, 4H), 3.57 (q, 4H), 2.45 (s, 3H), 1.15 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 489 [M+H]⁺, 100%	80%	3A
SERIA numer 2			
 PK08-017	4,6-bis(4-anilinofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.58 (s, 2H), 7.57 (d, 4H), 7.31 (m, 5H), 7.22 – 7.13 (m, 8H), 6.94 (t, 2H), 3.56 (q, 4H), 1.14 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 534 [M+H]⁺, 95%	50%	3B
 PK08-019	2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.45 (s, 2H), 7.54 (d, 4H), 7.29 (s, 1H), 7.10 (dt, 12H), 3.55 (q, 4H), 2.26 (s, 6H), 1.14 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 562 [M+H]⁺, 100%	57%	3B
 PK08-020	4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.23 (s, 2H), 8.32 (s, 1H), 7.72 – 7.64 (m, 8H), 7.38 (d, 1H), 7.33 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 3.58 (q, 4H), 1.15 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 584 [M+H]⁺, 97%	62%	3B

 PK08-024	2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.53 (s, 2H), 7.56 (d, 4H), 7.29 (s, 1H), 7.22 – 7.13 (m, 8H), 7.09 (d, 4H), 3.55 (q, 4H), 1.14 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 570 [M+H]⁺, 94%	59%	3B
 PK08-022	2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.06 (s, 2H), 7.63 (dd, 8H), 7.37 (s, 1H), 7.29 (t, 8H), 3.58 (q, 4H), 1.15 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 670 [M+H]⁺, 97%	42%	3B
 PK08-023	2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.60 (s, 2H), 7.57 (d, 4H), 7.30 (s, 1H), 7.26 (d, 4H), 7.18 – 7.10 (m, 8H), 3.56 (q, 4H), 2.45 (s, 6H), 1.14 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 626 [M+H]⁺, 94%	70%	3B
SERIA numer 3			
 PK05-171	2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-(N-fenylanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.69 (m, 2H), 7.64 – 7.58 (m, 2H), 7.54 (m, 3H), 7.43 – 7.35 (m, 5H), 7.21 – 7.11 (m, 6H), 7.04 – 6.97 (m, 3H), 3.57 (q, 4H), 1.14 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 519 [M+H]⁺, 100%	65%	3A
 PK08-002	4-(4-karbazol-9-ylfenyl)-2-(dietyloamino)-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.29 (d, 2H), 8.03 (d, 2H), 7.84 (d, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.61 – 7.54 (m, 4H), 7.48 (t, 4H), 7.37 – 7.29 (m, 2H), 3.64 (q, 4H), 1.19 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 516 [M+H]⁺, 100%	56%	3A
 PK05-161	2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.67 (m, 2H), 7.54 (m, 5H), 7.32 (s, 1H), 7.04 (d, 2H), 3.56 (q, 4H), 3.29 (d, 4H), 1.60 (s, 6H), 1.14 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 435 [M+H]⁺, 98%	74%	3A
 PK08-012	2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-fenylanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.60 (d, 4H), 7.38 (t, 9H), 7.19 – 7.09 (m, 12H), 7.00 (d, 4H), 3.61 – 3.49 (q, 4H), 1.13 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 686 [M+H]⁺, 99%	53%	3B

 PK08-025	4,6-bis(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.18 (t, 4H), 7.91 (d, 4H), 7.80 (d, 4H), 7.56 (d, 4H), 7.48 (t, 5H), 7.36 (t, 4H), 3.77 (q, 4H), 1.35 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 682 [M+H]⁺, 100%	56%	3B
 PK08-018	2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.53 (d, 5H), 7.27 (s, 1H), 7.03 (d, 4H), 3.54 (q, 4H), 3.33 (s, 5H), 1.60 (s, 14H), 1.13 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 518 [M+H]⁺, 99%	45%	3B
SERIA numer 4			
 PK05-187	2-(dietyloamino)-4-[4-(N-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.68 (m, 2H), 7.60 – 7.51 (m, 5H), 7.46 – 7.39 (m, 2H), 7.33 (s, 1H), 7.27 – 7.22 (m, 2H), 7.18 (t, 1H), 6.94 (d, 2H), 3.57 (q, 4H), 3.35 (s, 3H), 1.14 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 457 [M+H]⁺, 98%	63%	3A
 PK05-186	2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.55 (d, 4H), 7.42 (t, 4H), 7.30 – 7.21 (m, 5H), 7.18 (d, 2H), 6.94 (d, 4H), 3.55 (dd, 4H), 3.34 (d, 6H), 1.13 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 562 [M+H]⁺, 97%	77%	3B
REFERENCJA			
 PK02-120	2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,78-7,74 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,58-7,53 (m, 4H), 7,40 (s, 1H), 7,58 (q, 4H), 1,16 (t, 6H) MS(ESI) m/z(%): 352 [M+H]⁺, 100%	78%	2

Przykład 2. Właściwości spektroskopowe otrzymanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji fotosensybilizatorów w systemach inicjujących.

Badania absorpcji

Do pomiarów absorpcji badanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu zastosowano spektrometr Silver Nova firmy StellarNet Inc. (USA), który posiada zakres widmowy 190–1100 nm. Pomiary wykonano w acetonitrylu o czystości spektroskopowej (cz.d.a. 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.

Badania fluorescencji

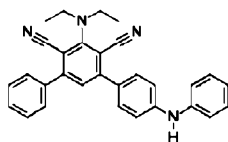
Aparatura do badań fluorescencji złożona była ze źródła światła wzbudzenia fluorescencji, do którego zastosowano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm (UVT0P315-BL-T039, Roithner Laser Technik; spektrometru Silver Nova, oraz odpowiedniej głowicy pomiarowej, takiej jaką opisano w publikacji I. Kamińska, J. Ortyl, R. Popielarz, Polym. Test. 2015, 42, 99. Światło

W celu kompleksowego poznania właściwości spektroskopowych wykonano pomiary fluorescencji dla wybranych badanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu przy zastosowaniu światła wzbudzenia $\lambda_{\text{ex max}} = 320 \text{ nm}$. Otrzymane widma fluorescencji charakteryzują się występowaniem pojedynczego pasma emisyjnego, co zostało pokazane na Fig. 11–Fig. 14. Duży wpływ na charakter widma fluorescencji ma rodzaj podstawnika wbudowany w strukturę danego związku. W 1 grupie pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu największą intensywność fluorescencji wykazuje związek PK05-163, natomiast związki PK05-172 oraz PK05-167 nie wykazują fluorescencji (Fig. 11). W grupie 2 najlepszą charakterystykę fluorescencji posiada związek PK08-022, obserwuje się brak fluorescencji związków PK08-023 i PK08-019 (Fig. 12). W grupie 3 największą intensywność fluorescencji ma związek PK05-171, a związek PK08-018 nie wykazuje fluorescencji (Fig. 13). Natomiast związki z grupy 4 w ogóle nie wykazują fluorescencji przy zastosowaniu światła wzbudzenia $\lambda_{\text{ex max}} = 320 \text{ nm}$ (Fig. 14). Związek PK05-171 posiada najlepszą charakterystykę fluorescencji ze wszystkich pochodnych, ma on również najbardziej długofalowe pasmo absorpcji.

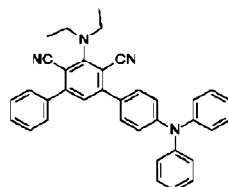
Charakterystyka absorpcji i fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu

Seria	Akronim	ε_{max}	λ_{max-ab}	$\varepsilon_{max}@405nm$	$\varepsilon_{max}@420nm$	$\varepsilon_{max}@455nm$	λ_{max-fl}	$I_{max-fl}@4320nm$
I	PK08-001	14823	377	10685	4929	164	561	972
	PK05-163	14709	353	5999	2143	182	504	1202
	PK05-166	22565	350	7552	2569	92	483	1013
	PK05-167	13711	385	11226	6018	289	—	—
	PK05-170	14747	373	10028	4333	0	565	195
	PK05-172	16704	384	13753	7697	456	—	—
II	PK08-017	28808	365	21101	11456	432	537	1090
	PK08-019	29960	374	24896	15164	687	—	—
	PK08-020	34471	348	12880	5364	241	480	2247
	PK08-022	32354	347	13822	5667	132	483	2403
	PK08-023	32596	375	27601	17855	1240	—	—
III	PK08-024	29320	360	20180	10275	348	543	453
	PK05-161	12033	385	10146	5830	378	580	715
	PK05-171	34749	386	29923	17496	883	587	5922
	PK08-012	29145	384	25978	17907	1197	578	2166
	PK08-018	19579	377	16774	10638	626	—	—
IV	PK08-025	9428	337	1915	884	89	471	252
	PK08-002	6214	382	3423	1323	117	478	1147
	PK05-186	24822	379	21116	13139	475	—	—
	PK05-187	16694	385	13891	7431	309	—	—
Referencja	PK02-120	2601	379	1447	516	74	475	273

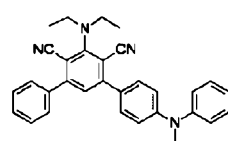
Oznaczenie „—” wskazuje że w danych warunkach pomiarowych nie zarejestrowano widma fluorescencji

**PK08-001**

4-(4-anilino-2-(dietyloamino)-6-fenyl-
benzeno-1,3-dikarbonitryl

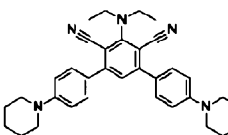
**PK05-171**

2-(dietyloamino)-4-fenyl-
6-[4-(*N*-
fenyloanilino)fenyl]-
benzeno-1,3-dikarbonitryl

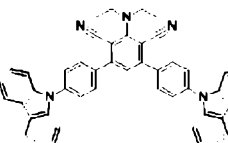
**PK05-187**

2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-
metyloanilino)fenyl]-6-
fenyl-benzeno-1,3-
dikarbonitryl

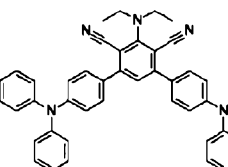
Na Fig. 14 zaprezentowano przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu o wzorach i nazwach jak wyżej.

**PK08-018**

2-(dietyloamino)-4,6-
bis[4-(1-piperidylo)-
fenyl]benzeno-1,3-
dikarbonitryl

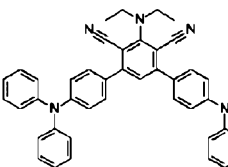
**PK08-025**

4,6-bis(4-karbazol-9-
ylofenyl)-2-
(dietyloamino)benzeno-
1,3-dikarbonitryl

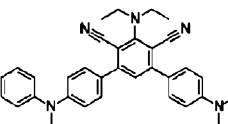
**PK08-012**

2-(dietyloamino)-4,6-
bis[4-(*N*-
fenyloanilino)fenyl]-
benzeno-1,3-dikarbonitryl

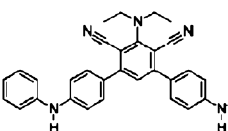
Na Fig. 15 zaprezentowano przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu o wzorach i nazwach jak wyżej.

**PK08-012**

2-(dietyloamino)-4,6-
bis[4-(*N*-
fenyloanilino)fenyl]-
benzeno-1,3-dikarbonitryl

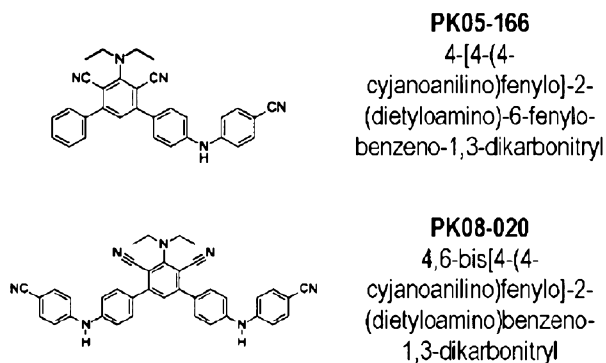
**PK05-186**

2-(dietyloamino)-4,6-
bis[4-(*N*-metyloanilino)-
fenyl]benzeno-1,3-
dikarbonitryl

**PK08-017**

4,6-bis(4-anilino-2-(dietyloamino)-6-
fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl

Na Fig. 16 zaprezentowano przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu o wzorach i nazwach jak wyżej.



Na Fig. 17 zaprezentowano przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu o wzorach i nazwach jak wyżej.

Przykład 3. Wyznaczenie właściwości elektrochemicznych i termodynamicznych opracowanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w celu określenia ich przydatności do roli fotosensybilizatorów w systemach inicjujących procesy fotopolimeryzacji.

W celu określenia przydatności pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu do roli fotosensybilizatorów w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej i hybrydowej (w tym tiol-en), przeprowadzono badania elektrochemiczne oraz spektroskopowe. Ze względu na mechanizm tworzenia centrów aktywnych (kationorodników i/lub rodników) w trakcie procesu fotopolimeryzacji, system fotoinicjujący zawierający w swym składzie fotosensybilizator (stanowiący donor elektronu) oraz sól oniówą zakwalifikowany może być do systemów fotoinicjujących wykazujących tzw. procesy fotoredox. W przeciwieństwie do inicjatorów jednoskładnikowych, w których zachodzą procesy bezpośredniego foto-rozszczepienia wiązań rozpadających się pod wpływem światła UV, działanie systemów fotoinicjujących polega na foto-indukowanym procesie przeniesienia elektronu pomiędzy fotosensybilizatorem pełniącym także rolę absorbera promieniowania (stanowi on donor elektronu – w przypadku niniejszego wynalazku są to wybrane pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu oraz solą oniówą, natomiast czynniki inicjujące polimeryzację (rodniki, rodnikokationy, protony lub kationy) powstają w wyniku reakcji następujących po procesie przeniesienia elektronu. W systemie inicjującym wykorzystującym proces fotoredox stosuje się sole oniówe w roli akceptora elektronów (na przykład sole jodoniowe), jednak dobór właściwego absorbera promieniowania (pełniącego rolę fotosensybilizatora, stanowiącego donor elektronu), który efektywnie współdziałałby z solą oniówą nadal pozostaje wyzwaniem.

W związku z powyższym, nadrzędnym celem badawczym było zaprojektowanie i synteza innowacyjnych absorberów promieniowania, zdolnych do efektywnego uczestnictwa w procesie fotoredox i gwarantujących otrzymanie uniwersalnych systemów inicjujących wszystkie typy fotopolimeryzacji. Metoda fotopolimeryzacji z zastosowaniem procesów fotoredox, w której wzbudzony fotosensybilizator jest utleniany przez akceptor elektronu, jest znacznie mniej rozpowszechniona i to pomimo tego, że można ją stosować do inicjowania fotopolimeryzacji rodnikowej i kationowej. Wynika to z niewielkiej liczby związków, które charakteryzują się dostatecznie niskim potencjałem utleniania. Wszechstronność zastosowań procesów fotoredox przejawiająca się poprzez możliwość inicjowania polimeryzacji rodnikowej, kationowej, tiol-en oraz hybrydowej skłania do poszukiwań nowych wysokoefektywnych absorberów promieniowania, które odznaczałyby się szerokim widmem absorpcji dostosowanym do współczesnych źródeł światła UV. Przystąpiono więc do wyznaczenia ich potencjału utleniania. Dodatkowo istotnym parametrem określającym przydatność molekuł w systemie fotoinicjującym działającym według mechanizmu utleniającego jest energia swobodna przeniesienia elektronu (ΔG_{et}) między poszczególnymi składnikami systemu fotoinicjującego. Proces ten musi być termodynamicznie dozwolony, dlatego też wartość (ΔG_{et}) wyznaczona z równania Rehma-Wellera musi posiadać wartość ujemną. W związku z powyższym wyliczono także wartości parametru (ΔG_{et}). W celu wyznaczenia zmiany entalpii Gibbsa towarzyszącej przeniesieniu elektronu w badanych związkach wykonano pomiary potencjałów utleniania tych związków metodą woltamperometrii cyklicznej oraz zbadano widma

emisji i wzbudzenia za pomocą spektrofлуorymetru Quanta Master™ 40 produkcji PTI. Uzyskanie ujemnych wartości energii swobodnej Gibbsa dla wzbudzonych stanów singletowych potwierdziło zdolność do samorzutnego zajścia procesu przeniesienia elektronu pomiędzy składnikami systemu inicjującego sól jodoniowa-sensybilizator stilbenowy.

Tabela 4.

Właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne stosowanych fotosensybilizatorów

Seria	Związek	$E_{a1/2}$ [mV]	E_{S1} [eV]	$\Delta G_{et(S1)}$ [eV]	$E_{k1/2}$ [mV]
I	PK08-001	1067	2,78	-1,07	-1665
	PK05-163	1353	2,87	-0,88	-1653
	PK05-166	1347	2,87	-0,88	-1637
	PK05-167	1057	2,73	-1,03	-1687
	PK05-170	1155	2,79	-0,99	-1681
	PK05-172	934	2,90	-1,32	-1669
II	PK08-017	1051	2,76	-1,07	-1693
	PK08-019	1023	2,72	-1,06	-1710
	PK08-020	1348	2,86	-0,88	-1568
	PK08-022	1328	2,86	-0,90	-1633
	PK08-023	901	2,73	-1,19	-1683
	PK08-024	1111	2,78	-1,03	-1697
III	PK05-161	1002	2,68	-1,05	-1705
	PK05-171	1071	2,64	-0,93	-1633
	PK08-012	1067	2,67	-0,97	-1641
	PK08-018	956	2,71	-1,11	-1740
	PK08-025	1393	2,86	-0,82	-
	PK08-002	1343	2,87	-0,89	-1573
IV	PK05-186	1059	2,77	-1,07	-1711
	PK05-187	1064	2,78	-1,07	-1675
Referencja	PK02-120	1609	2,90	-0,65	-1639
$E_{a1/2}$ – potencjał utlenienia fotosensybilizatora [mV] E_{S1} – energia stanu singletowego fotosensybilizatora ustalona na podstawie widm wzbudzenia i emisji $\Delta G_{et(S1)}$ – energia swobodna Gibbsa [eV] $\Delta G_{et} = F[E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A^-/A)] - Ze2/ea - E_{00}$ $E_{ox}(D/D^+)$ – potencjał utlenienia donora elektronów $E_{red}(A^-/A) = -0,68$ V dla soli diarylojodoniowej - potencjał redukcji akceptora elektronów (względem SCE) $E_{k1/2}$ – potencjał redukcji redukcji [mV]					

Potencjał utleniania mierzono metodą cyklicznej voltamperometrii (wykorzystując aparat analizator elektrochemiczny M161E wraz ze statywem elektrodowym M164D zaopatrzonym w puszkę Faradaya produkcji MTM, Kraków), stosując jako elektrodę pomiarową elektrodę platynową, a jako porównawczą – elektrodę chlorosrebrową. Elektrolitem podstawowym był heksafluorofosforan tetrabutylamoniowy (0,1 M).

Przykład 4. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji kationowej metodą real-time FT-IR w celu określenia przydatności opracowanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu do roli fotosensybilizatorów soli jodoniowych w systemach inicjujących procesy fotopolimeryzacji kationowej.

Podstawowym celem podjętych badań było ustalenie przydatności nowo opracowanych systemów fotoinicjujących zawierających opracowane pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu oraz sól oniową, do inicjowania procesów fotopolimeryzacji monomerów. Do zbadania efektywności opracowanych układów w porównaniu z jednoskładnikowym fotoinicjatorem handlowym, którym był inicjator kationowy w postaci soli diarylojodoniowej skoordynowanej z anionem heksafluorofosforanowym o nazwie handlowej Speedcure 938 (Lambson), przeprowadzono próby fotopolimeryzacji:

- kationowej monomeru epoksydowego (CADE, Sigma Aldrich)
- kationowej monomeru winylowego (TEGDVE, Sigma Aldrich)
- rodnikowej dla monomeru akrylowego (TMPTA, Sigma Aldrich)
- hybrydowej dla mieszaniny monomerów epoksydowego (CADE, Sigma Aldrich) oraz akrylowego (TMPTA, Sigma Aldrich).

Metodą wykorzystaną do monitorowania stopnia konwersji monomeru w trakcie procesów fotopolimeryzacji była metoda real-time FT-IR stosowano spektrofotometr FTIR – i10 NICOLET™ produkcji Thermo Scientific zaopatrzony w przystawkę horyzontalną. Jako źródło światła zastosowano diodę z zakresu widzialnego 405 nm mocy nominalnej 870 mW emitującą światło prostopadłe do powierzchni próbki o długości fali $\lambda_{\max} = 405$ nm lub $\lambda_{\max} = 420$ nm lub ewentualnie $\lambda_{\max} = 455$ nm. Pomiar przeprowadzano w czasie do 800 lub 600 sekund zależnie od kompozycji, a otrzymane dane były zapisywane w programie OMNIC, dedykowanym do obróbki widm FT-IR. Dane rejestrowano w zaciemnionym pomieszczeniu, w którym jako oświetlenie stosowano jedynie lampy emitujące czerwone światło.

Przygotowanie próbek do monitorowania procesu fotopolimeryzacji metodą real-time FT-IR

Kompozycje do badań metodą real-time FT-IR przygotowywano w fiolkach z ciemnego oranżowego szkła w zaciemnionym pomieszczeniu. Każda kompozycja zawierała 1% wag. inicjatora jodonowego Speedcure 938 oraz fotosensybilizatora – pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu o stężeniu około $1 \cdot 10^3$ mol/dm³ w stosunku do całości kompozycji, co stanowiło 0,1%, którym były odpowiednie pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu. 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. Pomiar wykonywano zachowując takie same grubości nałożonej warstwy kompozycji wynoszące odpowiednio 25 μ m. Po 10 sekundach od uruchomienia oprogramowania OMNIC rejestrującego widmo IR włączano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{\max} = 405$ nm, $\lambda_{\max} = 420$ nm lub $\lambda_{\max} = 455$ 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 zadaniem źródłem światła możliwa jest obserwacja reakcji fotopolimeryzacji w czasie rzeczywistym. Zmiana intensywności pików przy odpowiednich liczbach falowych (dla monomerów epoksydowego 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu (CADE) przy 790 cm⁻¹, dla monomeru akrylowego TMPTA triakrylan trimetylopropanu przy liczbie falowej 1634 cm⁻¹ oraz dla eteru diwinyloвого glikolu trietylenowego TEGDVE 1620 cm⁻¹) wskazuje na efektywny przebieg procesu fotopolimeryzacji. Konwersję grup funkcyjnych można obliczyć z następującego wzoru:

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

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

Przykład 4 A: Fotopolimeryzacja kationowa z otwarciem pierścienia dla monomeru epoksydowego oraz fotopolimeryzacja kationowa łańcuchowa dla monomeru winylowego TEGDVE:

Następnie korzystając z uzyskanych danych wyliczono konwersję grup funkcyjnych dla kompozycji zawierających określone systemy inicjujące oparte o sól diarylojodonową oraz fotosensybilizator stanowiący odpowiednią pochodną 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu. Dane zaprezentowano na wykresach (Fig. 18–Fig. 31) oraz w tabeli numer 5.

Korzystając z uzyskanych danych liczbowych w pierwszej kolejności wyliczono konwersję grup epoksydowych dla kompozycji opartej o 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu (monomer CADE).

Badania przydatności pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu do roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów w dwuskładnikowym systemie inicjującym zawierającym sól jodonową do inicjowania procesów fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego wykazały, że pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu mogą znaleźć zastosowanie w systemach inicjujących do inicjowania procesu fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia jak i fotopolimeryzacji kationowej łańcuchowej monomeru winylowego (TEGDVE) pod wpływem promieniowania widzialnego.

Tabela 5.

Porównanie efektywności inicjacji fotopolimeryzacji kationowej z udziałem systemu fotoinicjującego złożonego z soli diaryljodoniowej (1% wag.) oraz badanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w roli fotosensybilizatorów (0,1% wag.) pod wpływem naświetlania światłem widzialnym (Vis) o długości fali $\lambda = 405 \text{ nm}$, $\lambda = 420 \text{ nm}$, $\lambda = 455 \text{ nm}$

Porównanie efektywności inicjacji fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia dla monomeru epoksydowego CADE				
Seria	Związek	Konwersja monomeru CADE przy 405nm [%]	Konwersja monomeru CADE przy 420nm [%]	Konwersja monomeru CADE przy 455nm [%]
I	PK08-001	48	47	53
	PK05-163	57	55	56
	PK05-166	52	55	62
	PK05-167	67	52	51
	PK05-170	72	47	56
	PK05-172	61	63	72
II	PK08-017	53	58	60
	PK08-019	53	61	52
	PK08-020	53	61	59
	PK08-022	49	63	56
	PK08-023	65	73	63
	PK08-024	51	61	55
III	PK05-161	42	36	40
	PK05-171	58	53	66
	PK08-012	64	71	67
	PK08-018	44	50	46
	PK08-025	60	56	43
	PK08-002	53	49	52
IV	PK05-186	63	75	70
	PK05-187	55	57	55
Referencja	PK02-120	47	40	39
Porównanie efektywności inicjacji fotopolimeryzacji kationowej łańcuchowej dla monomeru winylowego TEGDVE				
Seria	Związek	Konwersja monomeru TEGDVE przy 405nm [%]	Konwersja monomeru TEGDVE przy 420nm [%]	Konwersja monomeru TEGDVE przy 455nm [%]
I	PK08-001	88	47	53
	PK05-163	95	55	56
	PK05-166	82	55	62
	PK05-167	87	52	51
	PK05-170	89	47	56
	PK05-172	96	63	72
II	PK08-017	94	58	60
	PK08-019	85	61	52
	PK08-020	86	61	59
	PK08-022	79	63	56
	PK08-023	98	73	63
	PK08-024	84	61	55
III	PK05-161	83	36	40
	PK05-171	95	53	66
	PK08-012	92	71	67
	PK08-018	93	50	46
	PK08-025	94	56	43
	PK08-002	93	49	52
IV	PK05-186	85	75	70
	PK05-187	88	57	55
Referencja	PK02-120	76	45	20

Przykład 4 B: Fotopolimeryzacja rodnikowa łańcuchowa monomeru akrylanowego TMPTA:

Kolejnym etapem badania przydatności pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzo-1,3-karbonitrylu do roli fotosensybilizatorów handlowo dostępnych soli jodoniowych było monitorowanie przebiegu fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA. Badania wykonano dla dwuskładnikowych układów składających się z soli jodoniowej Speedcure® 938 (stężenie 1%) i fotosensybilizatorów (stężenie 0,1%). Widma FT-IR przed i po procesie fotopolimeryzacji monomeru TMPTA przedstawiono na Fig. 32 i Fig. 33.

Następnie korzystając z uzyskanych danych wyliczono konwersję wiązań podwójnych dla kompozycji zawierających określone systemy inicjujące na bazie soli jodoniowej oraz fotosensybilizatora w postaci odpowiedniej pochodnej 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzo-1,3-karbonitrylu. Dane zaprezentowano na Fig. 34–Fig. 45.

Badania wykazały, że w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA, wszystkie badane pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzo-1,3-karbonitrylu są przydatne do roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów w dwuskładnikowym systemie inicjującym. Badania przeprowadzono przy zastosowaniu źródeł światła widzialnego emitujących promieniowanie o długości fali $\lambda = 405 \text{ nm}$, $\lambda = 420 \text{ nm}$ oraz $\lambda = 455 \text{ nm}$.

Tabela 6.

Porównanie efektywności inicjacji fotopolimeryzacji rodnikowej dla monomeru akrylanowego TMPTA z udziałem systemu fotoinicjującego złożonego z soli diaryljodoniowej (1% wag.) oraz badanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzo-1,3-karbonitrylu w roli fotosensybilizatorów (0,1% wag.) pod wpływem naświetlania światłem widzialnym (Vis) o długości fali $\lambda = 405 \text{ nm}$, $\lambda = 420 \text{ nm}$ i $\lambda = 455 \text{ nm}$

Seria	Związek	Konwersja monomeru TMPTA przy 405nm [%]	Konwersja monomeru TMPTA przy 420nm [%]	Konwersja monomeru TMPTA przy 455nm [%]
I	PK08-001	51	45	48
	PK05-163	49	45	44
	PK05-166	53	48	46
	PK05-167	53	46	48
	PK05-170	51	51	44
	PK05-172	47	49	46
II	PK08-017	55	52	50
	PK08-019	52	49	48
	PK08-020	57	53	51
	PK08-022	58	55	54
	PK08-023	50	48	46
	PK08-024	54	49	48
III	PK05-161	48	38	47
	PK05-171	60	52	55
	PK08-012	57	53	51
	PK08-018	53	52	52
	PK08-025	27	20	12
	PK08-002	50	48	36
IV	PK05-186	55	53	52
	PK05-187	59	48	48
Referencja	PK02-120	48	44	41

Przykład 4 C: Fotopolimeryzacja rodnikowa łańcuchowa monomeru akrylanowego TMPTA w obecności dwuskładnikowych systemów inicjujących (terfenyl/amina), (terfenyl/sól jodoniowa) oraz w obecności trójskładnikowych systemów inicjujących (terfenyl/amina/sól jodoniowa):

Kolejnym etapem były badania przydatności pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzo-1,3-karbonitrylu jako składników systemów fotoinicjujących do fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA w obecności soli jodoniowej oraz aminy, jak również porównanie układów trójskładnikowych z dwuskładnikowymi. Badania wykonano dla układów składających się z soli

jodoniowej Speedcure® 938 (stężenie 1%) i fotokatalizatorów (stężenie (0,5%) oraz aminy EDB (1,5%). Wyniki porównano z układami dwuskładnikowymi składającymi się z soli jodoniowej Speedcure® 938 (stężenie 1%) i fotokatalizatorów (stężenie (0,5%) oraz aminy EDB (1,5%) i fotokatalizatorów (stężenie (0,5%). Fig. 46a, b, c–Fig. 63a, b

Tabela 7.

Porównanie efektywności inicjacji fotopolimeryzacji rodnikowej dla monomeru akrylowego TMPTA z udziałem systemu fotoinicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej (1% wag.), badanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w roli fotosensybilizatorów (0,5% wag.) oraz aminy EDB (1,5%) pod wpływem naświetlania światłem widzialnym (Vis) o długości fali $\lambda = 405 \text{ nm}$, $\lambda = 420 \text{ nm}$ i $\lambda = 455 \text{ nm}$

Seria	Związek	Konwersja monomeru TMPTA [%]								
		@405nm			@420nm			@455nm		
		IOD	EDB	IOD/EDB	IOD	EDB	IOD/EDB	IOD	EDB	IOD/EDB
I	PK08-001	64	63	63	51	62	60	-	-	-
	PK05-163	59	53	59	62	52	55	-	-	-
	PK05-166	56	38	64	55	46	53	-	-	-
	PK05-167	61	56	63	51	14	53	-	-	-
	PK05-170	62	53	61	53	41	59	-	-	-
	PK05-172	50	62	58	42	8	48	-	-	-
II	PK08-017	60	51	62	57	38	57	56	35	59
	PK08-019	58	49	60	51	35	52	53	34	58
	PK08-020	64	53	62	60	41	59	59	45	60
	PK08-022	62	51	60	57	46	58	58	46	57
	PK08-023	40	52	54	27	50	52	33	16	51
	PK08-024	57	53	61	53	43	56	51	45	58
III	PK05-161	61	63	62	58	33	50	-	-	-
	PK05-171	61	39	64	53	10	56	-	-	-
	PK08-012	60	43	61	53	43	59	56	14	60
	PK08-018	64	52	60	61	44	58	62	45	56
	PK08-025	22	16	51	31	bp	45	33	bp	45
	PK08-002	61	51	59	54	41	55	-	-	-
IV	PK05-186	56	53	62	54	44	58	56	48	57
	PK05-187	63	69	68	53	51	54	-	-	-
VI	PK02-120	56	41	56	57	33	55	55	34	54

Przykład 4 D: Fotopolimeryzacja hybrydowa, na którą składają się procesy jednocześnie zachodzącej fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego i fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia epoksydowego:

Ostatnim etapem badań kinetycznych przydatności pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu do roli fotosensybilizatorów soli jodoniowych było monitorowanie przebiegu fotopolimeryzacji hybrydowej monomerów CADE oraz TMPTA stanowiących kompozycję fotopolimeryzującą o składzie 70/30% wag. Badania wykonano dla dwuskładnikowych układów fotoinicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (1% wag.) oraz badanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w roli fotosensybilizatorów (0,1% wag.) pod wpływem naświetlania światłem widzialnym (Vis) o długości fali $\lambda = 405 \text{ nm}$, $\lambda = 420 \text{ nm}$ i $\lambda = 455 \text{ nm}$.

Tabela 8.

Porównanie efektywności inicjacji fotopolimeryzacji hybrydowej na którą składają się procesy jednocześnie zachodzącej fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego i fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia epoksydowego z udziałem systemu fotoinicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej (1% wag.) oraz badanych pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w roli fotosensybilizatorów (0,1% wag.) pod wpływem naświetlania światłem widzialnym (Vis) o długości fali $\lambda = 405 \text{ nm}$, $\lambda = 420 \text{ nm}$ i $\lambda = 455 \text{ nm}$

Seria	Sensybilizator	Konwersja monomeru					
		TMPTA 405nm [%]	CADE 405nm [%]	TMPTA 420nm [%]	CADE 420nm [%]	TMPTA 455nm [%]	CADE 455nm [%]
I	PK08-001	50	61	45	55	48	45
	PK05-163	51	62	45	55	44	50
	PK05-166	52	55	48	52	46	50
	PK05-167	51	68	46	66	48	65
	PK05-170	50	76	50	72	42	68
	PK05-172	48	68	49	65	42	55
II	PK08-017	54	63	50	52	44	57
	PK08-019	50	58	50	51	42	59
	PK08-020	55	59	52	57	45	58
	PK08-022	55	62	50	55	43	55
	PK08-023	50	69	49	68	42	56
	PK08-024	53	66	50	56	44	59
III	PK05-161	50	58	39	44	40	57
	PK05-171	59	66	53	59	48	55
	PK08-012	58	69	51	67	44	55
	PK08-018	50	58	50	58	45	49
	PK08-025	30	68	23	65	10	41
	PK08-002	52	59	46	59	29	50
IV	PK05-186	54	69	52	69	48	65
	PK05-187	58	68	47	57	40	55
Referencja	PK02-120	47	65	45	55	37	48

Badania wykazały, że w trakcie fotopolimeryzacji hybrydowej wszystkie badane pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu są przydatne do roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów w dwuskładnikowym systemie inicjującym. Badania przeprowadzono przy zastosowaniu źródeł światła widzialnego emitujących promieniowanie o długości fali $\lambda = 405 \text{ nm}$, $\lambda = 420 \text{ nm}$ oraz $\lambda = 455 \text{ nm}$ (tabela 7).

Przykład 5. Zastosowanie pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w systemach inicjujących do żywic wykorzystywanych do druku 3D.

Eksperymenty druku 3D przeprowadzono przy użyciu drukarki laserowej NEJE DK-8-KZ 1000 mW z diodą laserową 405 nm o intensywności $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Przygotowane kompozycje nałożono na szkiełko mikroskopowe z prostokątną formą i prowadzono proces fotopolimeryzacji na powietrzu. Kompozycje składające się z odpowiedniej pochodnej 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu oraz soli jodoniowej Speedcure® 938 zostały zastosowane podczas drukowania z monomeru akrylanowego TMPTA, monomeru epoksydowego CADE oraz mieszaniny monomerów TMPTA/CADE (3 : 7). Kompozycje składały się z 1 grama monomeru (w przypadku fotopolimeryzacji hybrydowej dodano sumarycznie 1 g monomerów), handlowego fotoinicjatora Speedcure® 938 w ilości 10 mg, co stanowiło 1% wagowy oraz 1 mg pochodnej 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu, co stanowiło 0,1% wagowy całości kompozycji (co wynosiło odpowiednio $3,68 \cdot 10^3 \text{ mol/dm}^3$). Do druku 3D zastosowano najpierw kompozycje, które zawierały monomer akrylanowy TMPTA, sól difenylojodoniową Speedcure® 938 oraz pochodną PK08-023 (seria 2). Otrzymane wydruki charakteryzowały się bardzo słabą jakością oraz rozdzielczością. Kolejno zastosowano kompozycje na bazie monomeru epoksydowego CADE, soli difenylojodoniowej oraz tej samej pochodnej PK08-023. Otrzymane wydruki wykazywały lepszą jakość niż wydruki z kompozycji rodnikowej, co było spowodowane wolniejszym przebiegiem

tego procesu oraz brakiem inhibicji tlenowej w trakcie procesu fotopolimeryzacji kationowej. Następnie do druku 3D w technologii SLA zastosowano systemy z 2 monomerami: monomerem epoksydowym CADE oraz monomerem akrylanowym TMPTA. System inicjujący składał się z soli jodoniowej Speedcure® 938 oraz odpowiedniej pochodnej 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu, a mianowicie: PK08-023. Jakość wydruków była dobra, jednak grubość wydruku była niewielka. Wydruki otrzymano w bardzo krótkim czasie (ok. 1 min). Otrzymane w trakcie badań wydruki z kompozycji hybrydowych charakteryzowały się najwyższą rozdzielczością. Otrzymane próbki poddano analizie mikroskopowej.

Tabela 9.

Wydruk uzyskany po eksperymencie drukowania 3D z wykorzystaniem kompozycji opartej o monomer TMPTA polimeryzujący według mechanizmu fotopolimeryzacji rodnikowej z wykorzystaniem systemu fotoinicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej Speedcure® 938 (1% wag.) oraz związku PK08-023 (0,1% wag.)

MONOMER + SYSTEM INICJUJĄCY		WYDRUK 3D obserwowany pod mikroskopem cyfrowym DSX1000 (Olympus) o wysokiej rozdzielczości i telecentrycznym układzie optycznym gwarantujący wyjątkową dokładność pomiarów dedykowany do zaawansowanej analizy struktur 3D oraz 2D.
TMPTA	Speedure® 938 + PK08-023	WYDRUK-fotografia w świetle dziennym – Fig.64
		WYDRUK-fotografia w świetle UV o długości fali wzbudzenia 365nm – Fig.65

Tabela 10.

Wydruk uzyskany po eksperymencie drukowania 3D z wykorzystaniem kompozycji opartej o monomer CADE polimeryzujący według mechanizmu fotopolimeryzacji kationowej z wykorzystaniem systemu fotoinicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej Speedcure® 938 (1% wag.) oraz związku PK08-023 (0,1% wag.)

MONOMER + SYSTEM INICJUJĄCY		WYDRUK 3D obserwowany pod mikroskopem cyfrowym DSX1000 (Olympus) o wysokiej rozdzielczości i telecentrycznym układzie optycznym gwarantujący wyjątkową dokładność pomiarów dedykowany do zaawansowanej analizy struktur 3D oraz 2D.
CADE	SpeedCure® 938+PK08-023	WYDRUK-fotografia w świetle dziennym - Fig.66
		WYDRUK-fotografia w świetle UV o długości fali wzbudzenia 365nm - Fig.67

Tabela 11.

Wydruk uzyskany po eksperymencie drukowania 3D z wykorzystaniem kompozycji opartej o monomery CADE/TMPTA (70/30% wag.) polimeryzujący według mechanizmu fotopolimeryzacji hybrydowej na którą składają się procesy jednocześnie zachodzącej fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego i fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia epoksydowego z wykorzystaniem systemu fotoinicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej Speedcure® 938 (1% wag.) oraz związku PK08-023 (0,1% wag.)

MONOMER + SYSTEM INICJUJĄCY		WYDRUK 3D obserwowany pod mikroskopem cyfrowym DSX1000 (Olympus) o wysokiej rozdzielczości i telecentrycznym układzie optycznym gwarantujący wyjątkową dokładność pomiarów dedykowany do zaawansowanej analizy struktur 3D oraz 2D.
CADE/TMPTA	SpeedCure® 938 +PK08-023	WYDRUK-fotografia w świetle dziennym – Fig.68
		WYDRUK-fotografia w świetle UV o długości fali wzbudzenia 365nm – Fig.69

Przykład 6. Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (CRP), pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu jako fotokatalizatory inicjujące procesy fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (foto-ATRP)

Polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (foto-ATRP) metakrylanu metylu (MMA) prowadzono w obecności bromku alkilowego EBPA α -bromofenylooctanu etylu (0,062 mmol, 1 eq) oraz katalizatora będącego pochodną 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (0,006 mmol, 0,1 eq) w atmosferze gazu obojętnego – argonu. Kompozycję szczelnie zamkniętą w fiolce naświetlano diodą LED@405 nm (intensywność ok. $54,2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) przez 4 godziny. Masy cząsteczkowe oraz dyspersyjność określano na podstawie chromatografii żelowej GPC. Zastosowano system GPC – chromatograf Shimadzu wyposażony w pompę LC-20AD, odgazowywacz DGU-20A3R, ręczną pętlę zaworu 25 ml, termostat CTO-10AS VP, zestaw 2 kolumn Phenogel oraz detektor liniowy RID-10A, jako eluent wykorzystano tetrahydrofuran.

Tabela 12.

Dane dla procesów foto-ATRP w obecności pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu podczas naświetlania LED@405 nm

Seria	Akronim	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	M _w /M _n
I	PK08-001	27.70	17.25	1.61
	PK05-163	52.40	26.88	1.95
	PK05-166	62.98	34.11	1.85
	PK05-167	25.89	16.18	1.60
	PK05-170	22.96	13.99	1.64
	PK05-172	39.62	21.51	1.84
II	PK08-017	35.14	24.22	1.45
	PK08-019	31.47	17.86	1.76
	PK08-020	43.77	30.55	1.43
	PK08-022	49.18	32.55	1.51
	PK08-023	43.69	25.36	1.72
	PK08-024	37.77	27.98	1.35
III	PK05-161	32.98	25.56	1.29
	PK05-171	34.28	24.84	1.38
	PK08-012	27.23	20.68	1.32
	PK08-018	62.98	34.11	1.85
	PK08-025	43.42	33.40	1.30
	PK08-002	28.52	20.23	1.41
IV	PK05-186	31.12	25.10	1.24
	PK05-187	36.22	27.44	1.32

OPIS FIGUR RYSUNKU

Fig. 1. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu (seria 1)

Fig. 2. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu (seria 2)

Fig. 3. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu (seria 3)

Fig. 4. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu (seria 4)

Fig. 5. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu – zestawienie porównawcze

Fig. 6. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu – zestawienie porównawcze

Fig. 7. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu – zestawienie porównawcze

Fig. 8. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu – zestawienie porównawcze

Fig. 9. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu – zestawienie porównawcze

Fig. 10. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu – zestawienie porównawcze

Fig. 11. Przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, przy czasie integracji 3000 ms (seria 1)

Fig. 12. Przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, przy czasie integracji 3000 ms (seria 2)

Fig. 13. Przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, przy czasie integracji 3000 ms (seria 3)

Fig. 14. Przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, przy czasie integracji 3000 ms – zestawienie porównawcze

Fig. 15. Przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, przy czasie integracji 3000 ms – zestawienie porównawcze

Fig. 16. Przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, przy czasie integracji 3000 ms – zestawienie porównawcze

Wykres 17. Przykładowe widma fluorescencji pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu w acetonitrylu przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, przy czasie integracji 3000 ms – zestawienie porównawcze

Fig. 18. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru epoksydowego CADE przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 405 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego inicjatora złożonego z soli diarylojodoniowej (1% wag.) + PK08-012 (0,1% wag.) (seria 3)

Fig. 19. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru epoksydowego CADE przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 405 nm, przy użyciu inicjatora złożonego z soli diarylojodoniowej (1% wag.) + PK05-171 (0,1% wag.) (seria 3)

Fig. 20. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 1) przy 405 nm

Fig. 21. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 2) przy 405 nm

Fig. 22. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 3) przy 405 nm

Fig. 23. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 4) przy 405 nm

Fig. 24. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 1) przy 420 nm

Fig. 25. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 2) przy 420 nm

Fig. 26. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 3) przy 420 nm

Fig. 27. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 4) przy 420 nm

Fig. 28. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 1) przy 455 nm

Fig. 29. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 2) przy 455 nm

Fig. 30. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 3) przy 455 nm

Fig. 31. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego sól diarylojodoniowa + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 4) przy 455 nm

Fig. 32. Zmiana widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru akrylanowego TMPTA przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 405 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej (1% wag.) + PK08-022 (0,1% wag.) (seria 2)

Fig. 33. Zmiana widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru akrylanowego TMPTA przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 405 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej (1% wag.) + PK05-171 (0,1% wag.) (seria 3)

Fig. 34. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 1) przy 405 nm

Fig. 35. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 2) przy 405 nm

Fig. 36. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 3) przy 405 nm

Fig. 37. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 4) przy 405 nm

Fig. 38. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 1) przy 420 nm

Fig. 39. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzeno-1,3-karbonitrylu (seria nr 2) przy 420 nm

Fig. 40. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu (seria nr 3) przy 420 nm

Fig. 41. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu (seria nr 4) przy 420 nm

Fig. 42. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu (seria nr 1) przy 455 nm

Fig. 43. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu (seria nr 2) przy 455 nm

Fig. 44. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu (seria nr 3) przy 455 nm

Fig. 45. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej + pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu (seria nr 4) przy 455 nm

Fig. 46a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu z serii 1: a) PK08-001, b) PK05-163, c) PK05-166 przy 405 nm

Fig. 47a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu z serii 1: a) PK05-167, b) PK05-170, c) PK05-172 przy 405 nm

Fig. 48a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu z serii 2: a) PK08-017, b) PK08-019, c) PK08-020 przy 405 nm

Fig. 49a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu z serii 2: a) PK08-022, b) PK08-023, c) PK08-024 przy 405 nm

Fig. 50a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu z serii 3: a) PK05-161, b) PK05-171, c) PK08-012 przy 405 nm

Fig. 51a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu z serii 3: a) PK08-018, b) PK08-025, c) PK08-002 przy 405 nm

Fig. 52a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu z serii 4: a) PK05-186, b) PK05-187, oraz dla związku referencyjnego c) PK02-120 przy 405 nm

Fig. 53a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu z serii 1: a) PK08-001, b) PK05-163, c) PK05-166 przy 420 nm

Fig. 54a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzenu-1,3-karbonitrylu z serii 1: a) PK05-167, b) PK05-170, c) PK05-172 przy 420 nm

Fig. 55a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu z serii 2: a) PK08-017, b) PK08-019, c) PK08-020 przy 420 nm

Fig. 56a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu z serii 2: a) PK08-022, b) PK08-023, c) PK08-024 przy 420 nm

Fig. 57a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu z serii 3: a) PK05-161, b) PK05-171, c) PK08-012 przy 420 nm

Fig. 58a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu z serii 3: a) PK08-018, b) PK08-025, c) PK08-002 przy 420 nm

Fig. 59a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu z serii 4: a) PK05-186, b) PK05-187 i związku referencyjnego: c) PK02-120 przy 420 nm

Fig. 60a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu z serii 2 a) PK08-017, b) PK08-019, c) PK08-020 przy 455 nm

Fig. 61a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu z serii 2: a) PK08-022, b) PK08-023, c) PK08-024 przy 455 nm

Fig. 62a, b, c. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu z serii 3: a) PK08-012, b) PK08-018, c) PK08-025 przy 455 nm

Fig. 63a, b. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu z serii 4: a) PK05-186, oraz związku referencyjnego b) PK02-120 przy 455 nm

Fig. 64 – WYDRUK – fotografia w świetle dziennym

Fig. 65 – WYDRUK – fotografia w świetle UV o długości fali wzbudzenia 365 nm

Fig. 66 – WYDRUK – fotografia w świetle dziennym

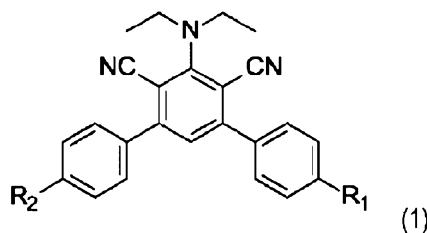
Fig. 67 – WYDRUK – fotografia w świetle UV o długości fali wzbudzenia 365 nm

Fig. 68 – WYDRUK – fotografia w świetle dziennym

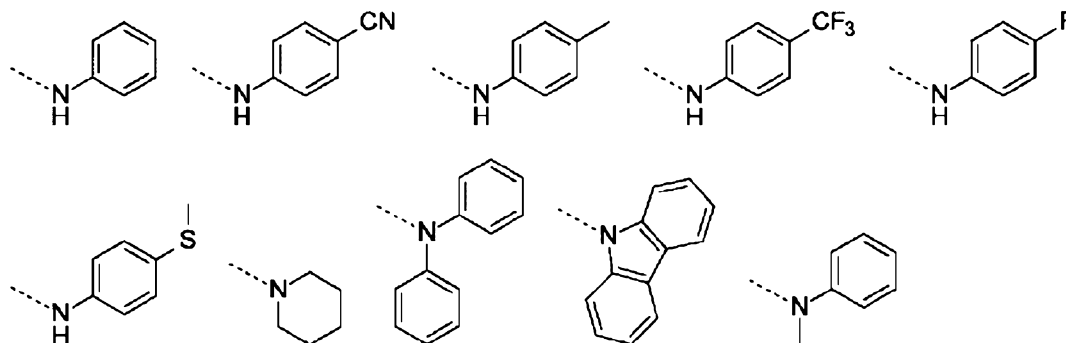
Fig. 69 – WYDRUK – fotografia w świetle UV o długości fali wzbudzenia 365 nm

Zastrzeżenia patentowe

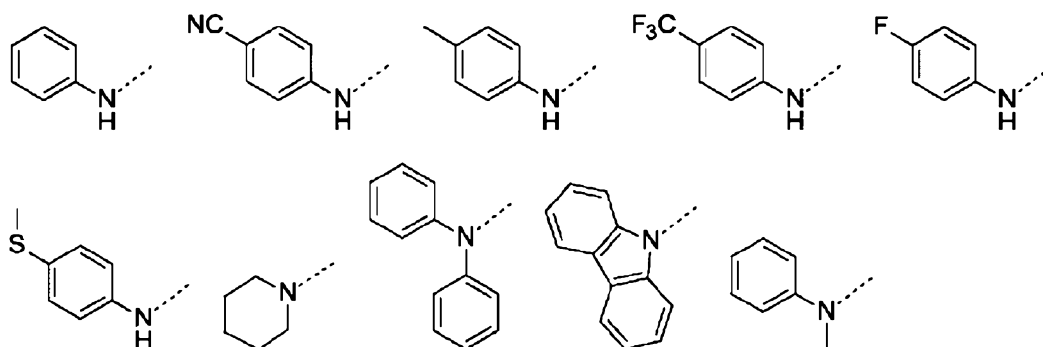
1. Zastosowanie pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



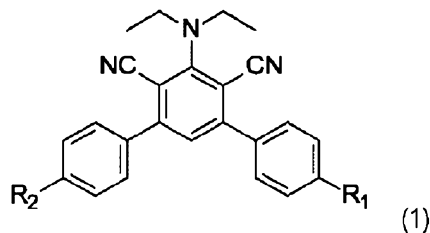
a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



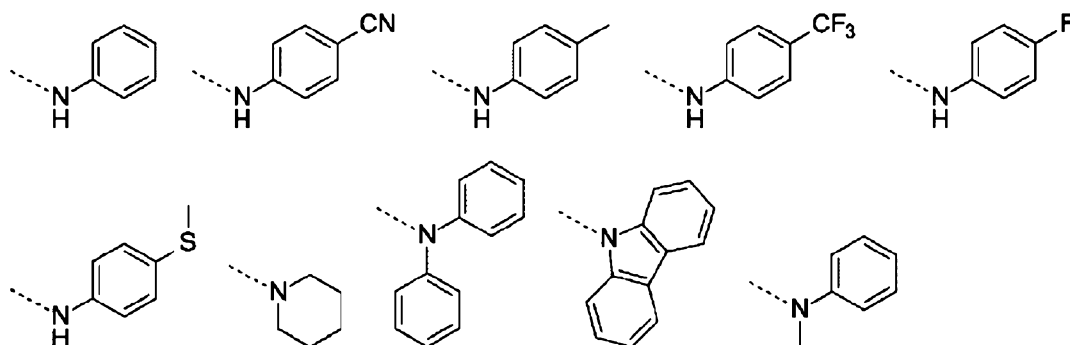
to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenyl)-2-(dietyloamino)-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenyl]-2-(dietyloamino)-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenyl]-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenyl]-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-(N-fenylloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenyl)-2-(dietyloamino)-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilino-fenyl)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenyl]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylfenyl)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-fenylloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(N-metyloanilino)fenyl]-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(N-metyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 jako fotosensybilizatorów stanowiących składnik w dwuskładnikowych systemach fotoinicjujących do inicjowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej w zakresie długości fal światła widzialnego, zawierających drugi składnik w postaci aminy, pełniącej rolę koinicjatora – donora protonów, w postaci 4-(dimetyloamino)benzoesu etylu, w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do aminy zawarty jest w granicach od 1 do 8.

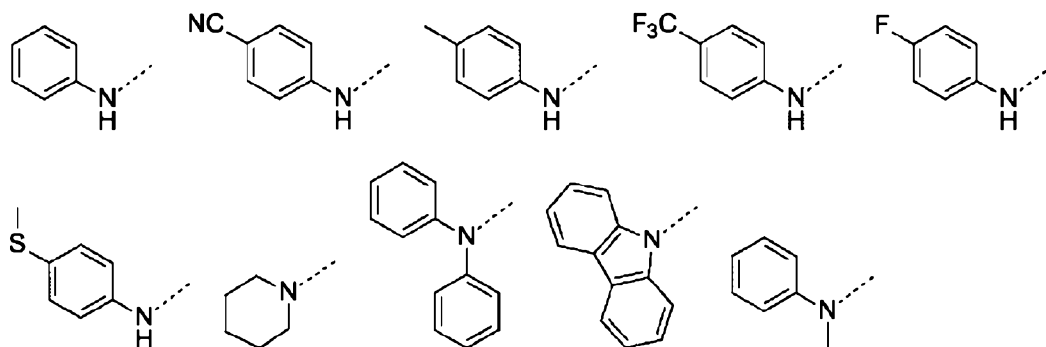
2. Dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące do inicjowania fotopolimeryzacji rodnikowej, **znamiennie tym**, że zawierają jako fotosensybilizatory pochodne 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



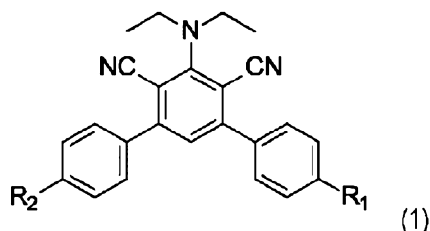
a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



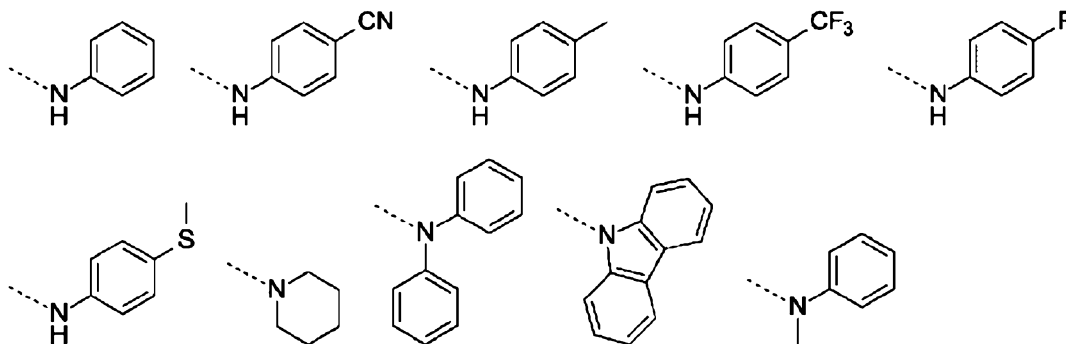
to jest związki, które wybrane są z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilinofenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(N-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 4-(4-karbazol-9-ylfenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 4,6-bis(4-anilinofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl

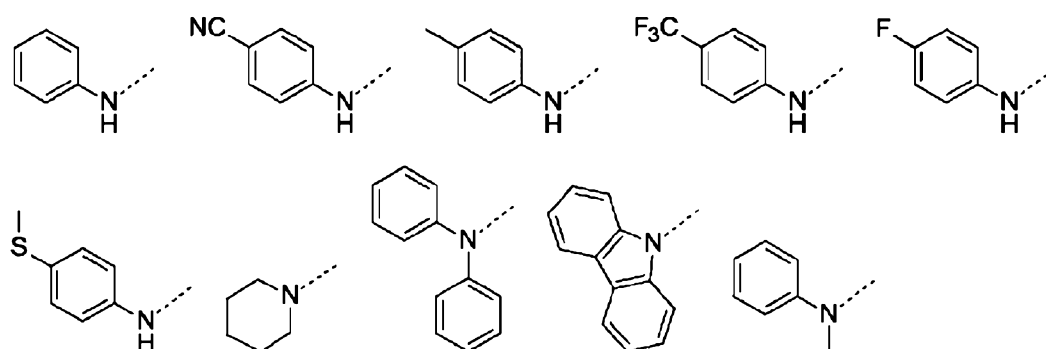
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 oraz zawierają aminę: 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu, pełniącą rolę koinicjatora – donora protonów, w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do aminy zawarty jest w granicach od 1 do 8.
3. Zastosowanie pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl

2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenyl)-2-(dietyloamino)-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilino)fenyl)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenyl]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylfenyl)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenyl]-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotosensybilizatorów w trójskładnikowych systemach fotoinicjujących do inicjowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej w zakresie długości fal światła widzialnego, zawierających

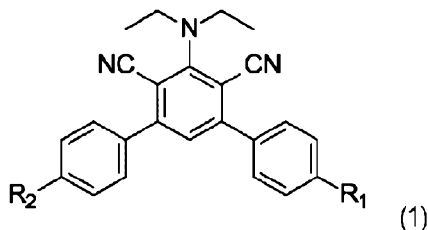
- sól oniową wybraną spośród soli jodoniowych: heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylo-jodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego i spośród soli sulfoniowych: heksafluorofosforanu tryfenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu tryfenylosulfoniowego,

oraz

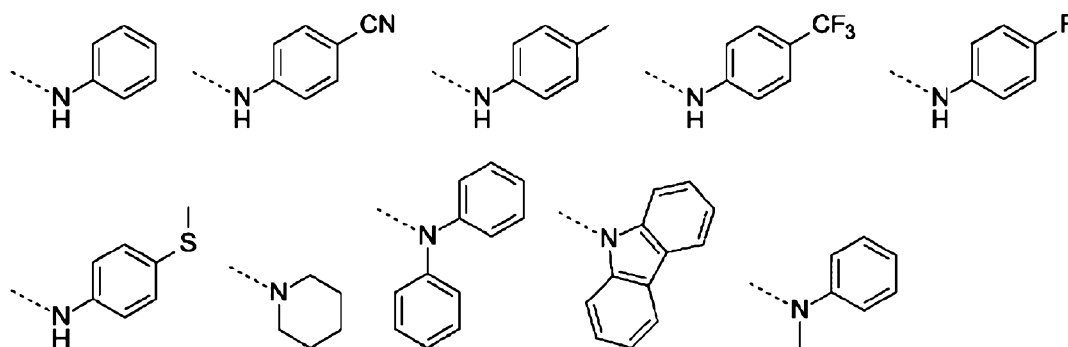
- aminę pełniącą rolę donora protonów – koincjatora: 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu, w których to systemach inicjujących zawartość soli jodoniowej wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,1%, a nie większa niż 10%. Zawartość fotosensybilizatora wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,1%, a nie większa niż 1%. Zawartość aminy wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,5%, a nie większa niż 20%.

4. Trójskładnikowe systemy fotoinicjujące do inicjowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej, w zakresie długości fal światła widzialnego, **znamiennie tym**, że zawierają:

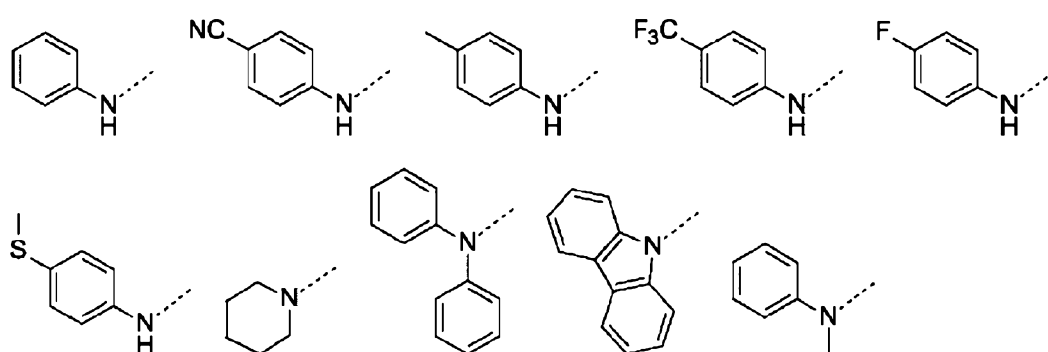
- sól oniową wybraną spośród soli jodoniowych: heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylo-jodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego i spośród soli sulfoniowych: heksafluorofosforanu tryfenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu tryfenylosulfoniowego,
- aminę pełniącą rolę donora protonów – koincjatora: 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu, oraz
- fotosensybilizator wybrany spośród pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



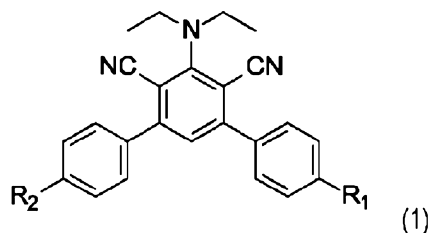
a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



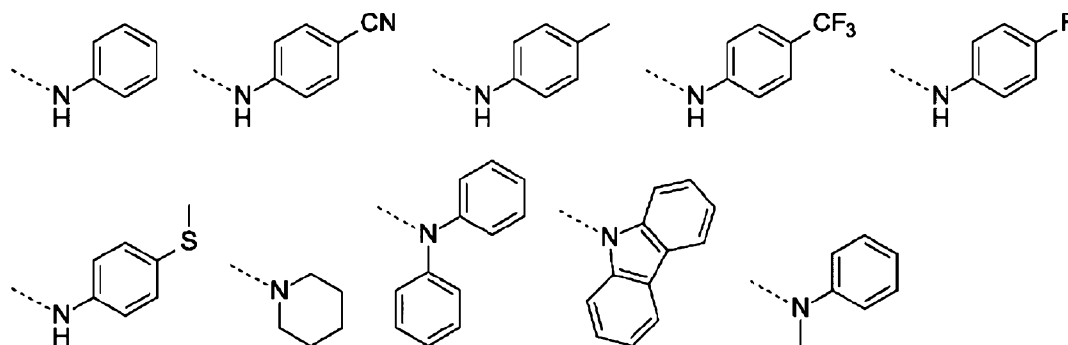
to jest związek, który wybrany jest z grupy obejmującej:

4-(4-anilinofenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4-(4-karbazol-9-ylfenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-anilinofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 w których to systemach inicjujących zawartość soli jodoniowej wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,1%, a nie większa niż 10%. zawartość fotosensybilizatora wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,1%, a nie większa niż 1%, zawartość aminy wyrażona w % wagowych wyrażona w odniesieniu do monomeru poddawanego fotopolimeryzacji jest nie mniejsza niż 0,5%, a nie większa niż 20%.

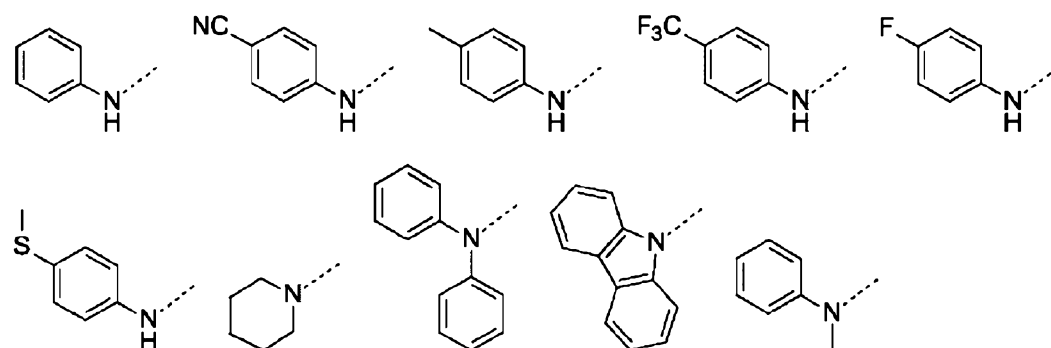
5. Zastosowanie pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



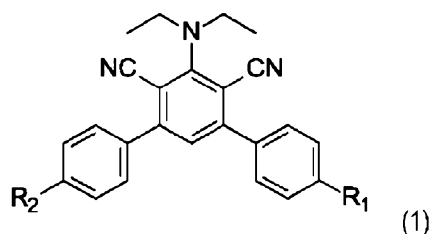
a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



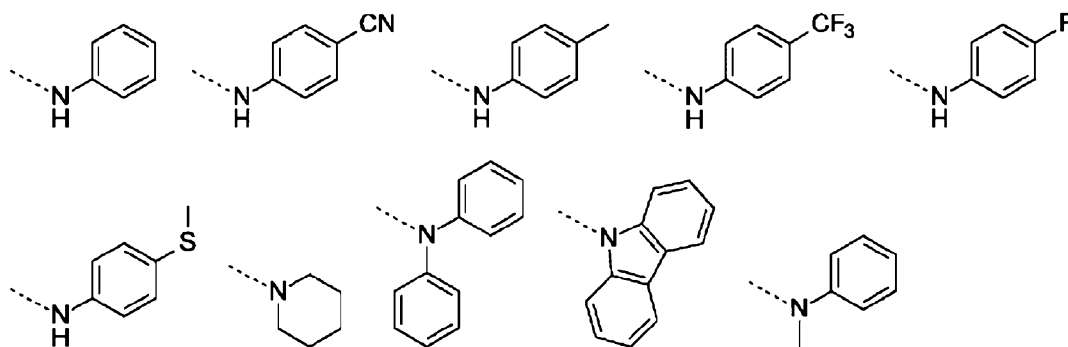
to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilino-fenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-[4-(N-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 4-(4-karbazol-9-ylfenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
- 4,6-bis(4-anilino-fenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 4,6-bis[4-(4-cyjanoanilino)fenylo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl

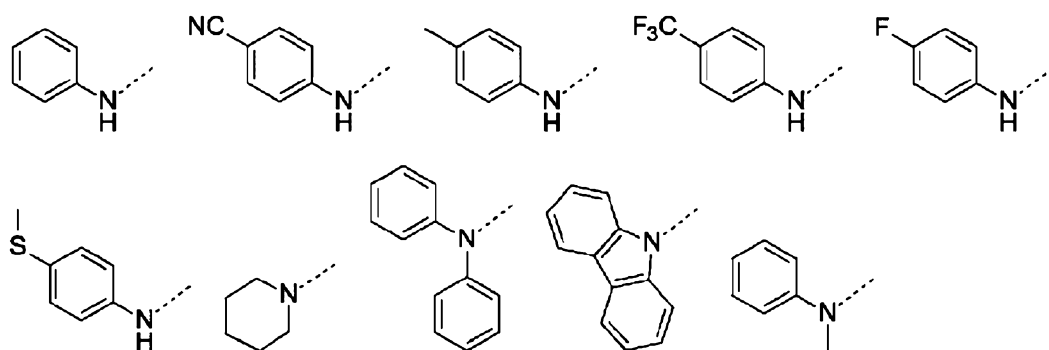
- 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 4,6-bis(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
 2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 jako fotokatalizatorów w systemach do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji
 rodnikowej z przeniesieniem atomu w zakresie długości fal światła widzialnego, które zawie-
 rają inicjator polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu – α -bromofenylooctan etylu lub
 2-bromoizomaślan etylu lub 2-bromopropionitryl, α -bromoizomaślan metylu, α -bromoizo-
 maślan *tert*-butylu, bromek 2-bromoizobutyrylu, w których to systemach stosunek molowy foto-
 katalizatora do inicjatora zawarty jest w granicach od 1 do 10.
6. Systemy do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem
 atomu w zakresie długości fal światła widzialnego, **znamiennie tym**, że zawierają:
- inicjator polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu – α -bromofenylooctan etylu lub
 2-bromoizomaślan etylu lub 2-bromopropionitryl, α -bromoizomaślan metylu, α -bromoizo-
 maślan *tert*-butylu, bromek 2-bromoizobutyrylu,
 - fotokatalizator wybrany spośród pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylobenzeno-1,3-
 -dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza: jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



a R₂ oznacza: atom wodoru lub jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie



to jest związek, który wybrany jest z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
4-[4-(4-cyjanooanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
4-(4-karbazol-9-ylfenilo)-2-(dietyloamino)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
4,6-bis(4-anilino-fenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
4,6-bis[4-(4-cyjanooanilino)fenilo]-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-fluoroanilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(1-piperidylo)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
4,6-bis(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-fenyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4-[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl
2-(dietyloamino)-4,6-bis[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
w których to systemach stosunek molowy fotokatalizatora do inicjatora zawarty jest w granicach od 1 do 10.

Rysunki

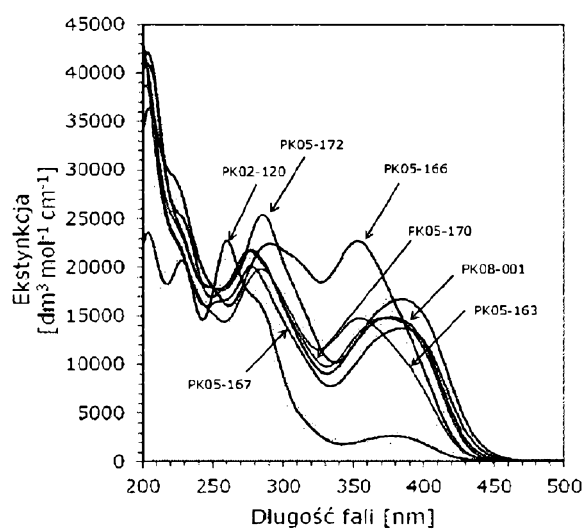


Fig.1

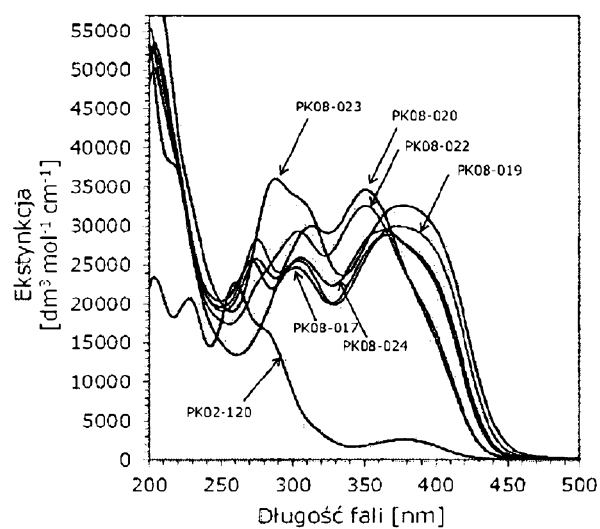


Fig.2

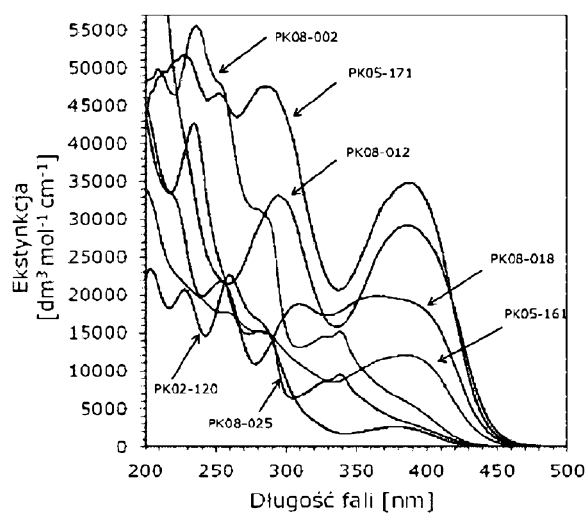


Fig.3

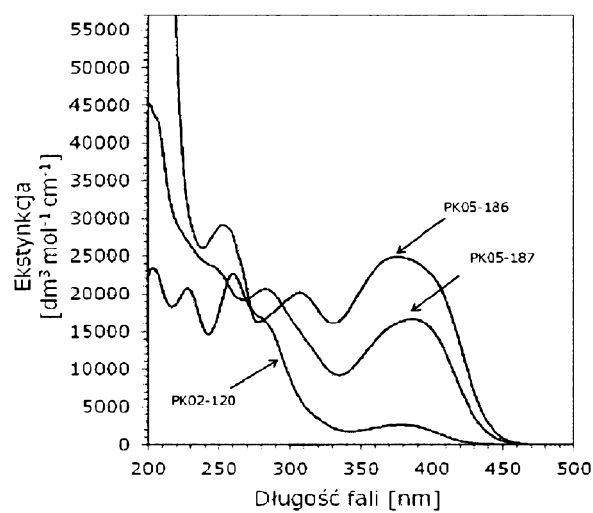


Fig.4

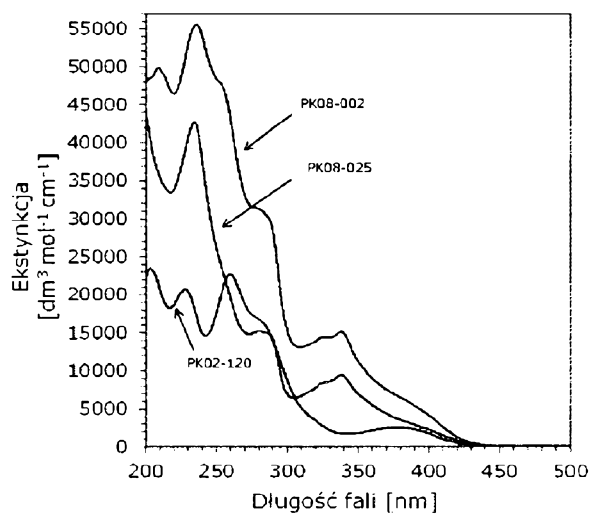


Fig.5

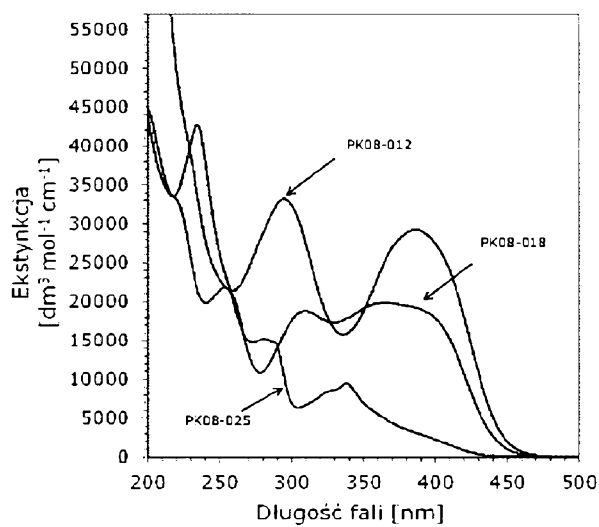


Fig.6

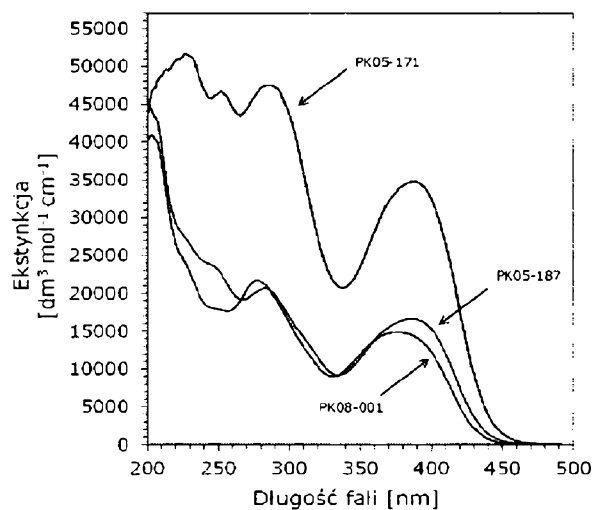


Fig.7

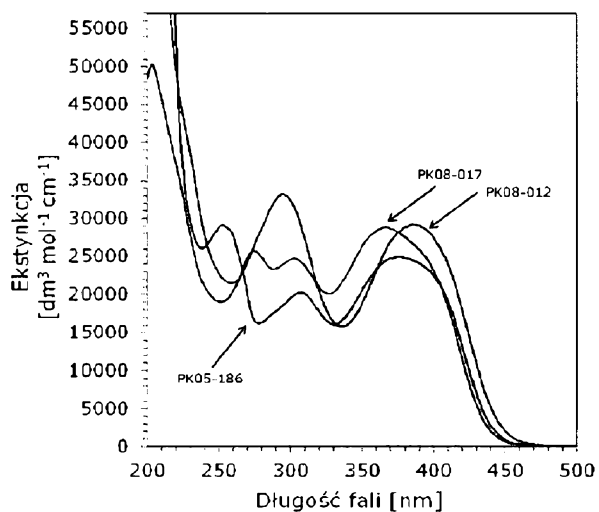


Fig.8

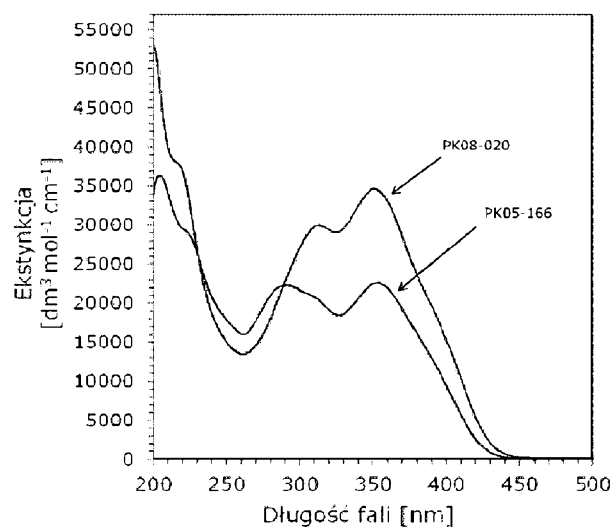


Fig.9

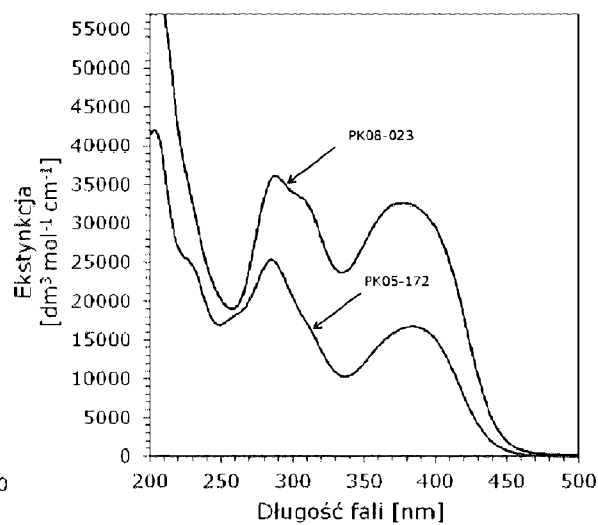


Fig.10

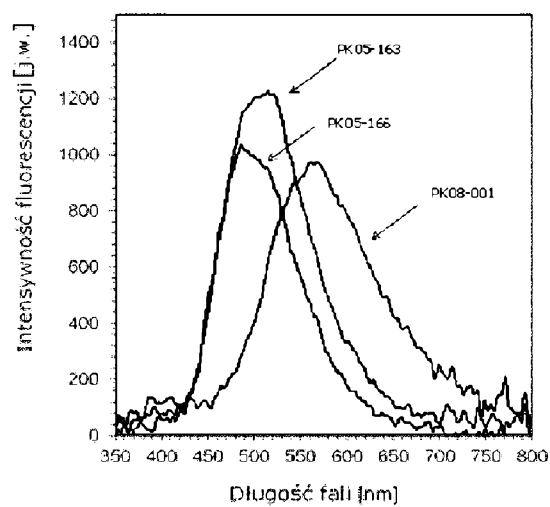


Fig.11

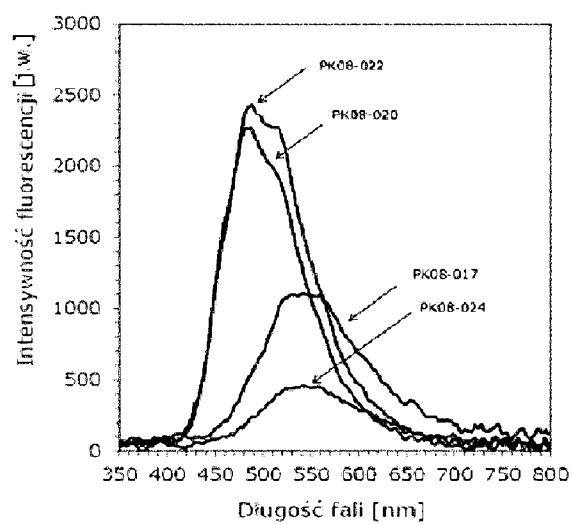


Fig.12

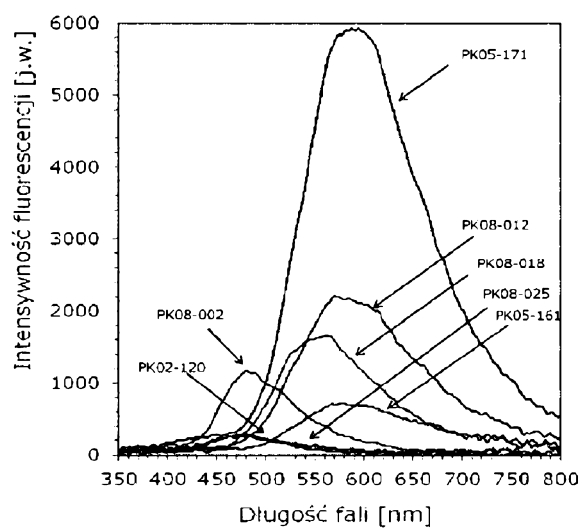


Fig.13

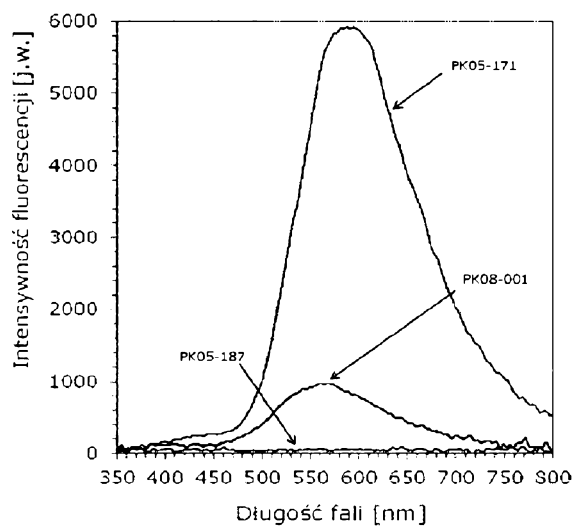


Fig.14

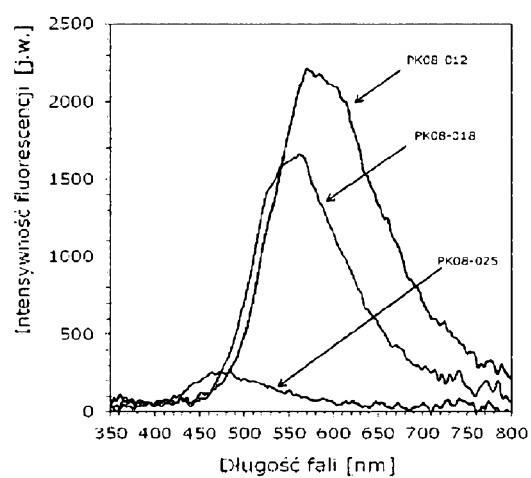


Fig.15

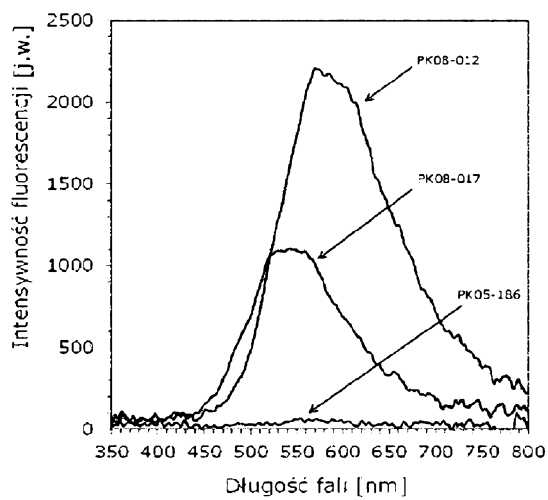


Fig.16

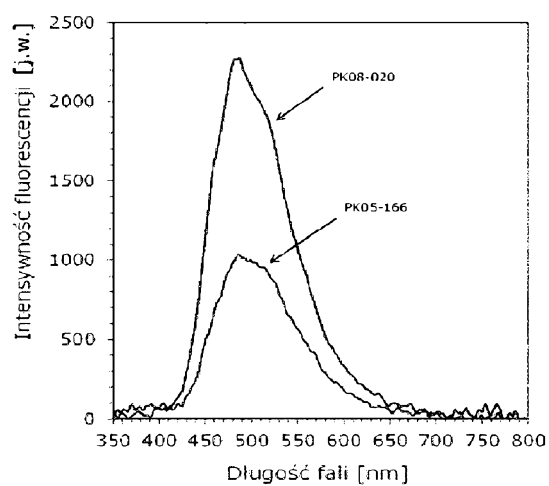


Fig.17

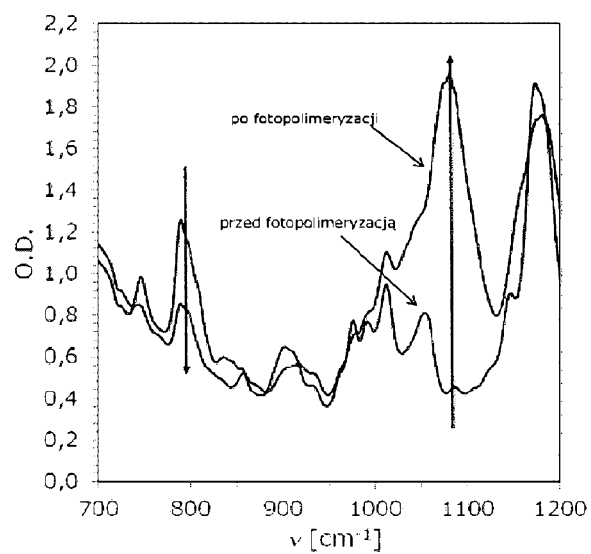


Fig.18

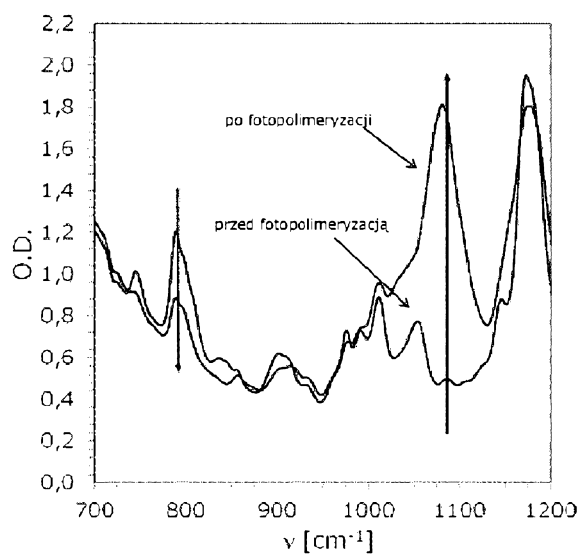


Fig.19

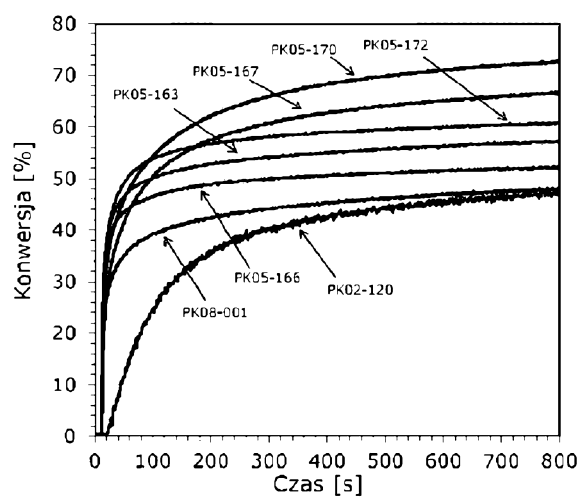


Fig.20

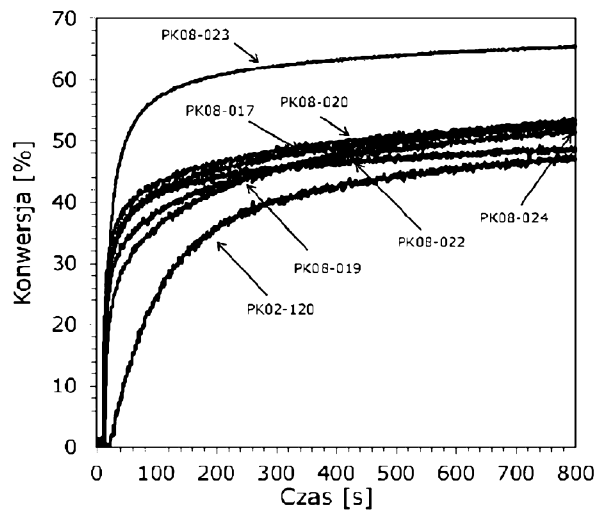


Fig.21

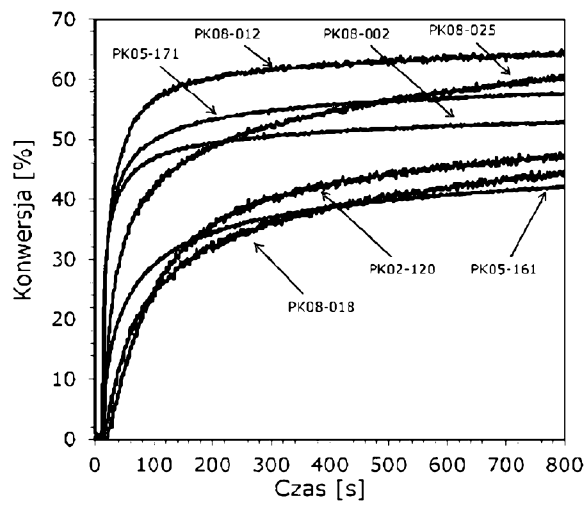


Fig.22

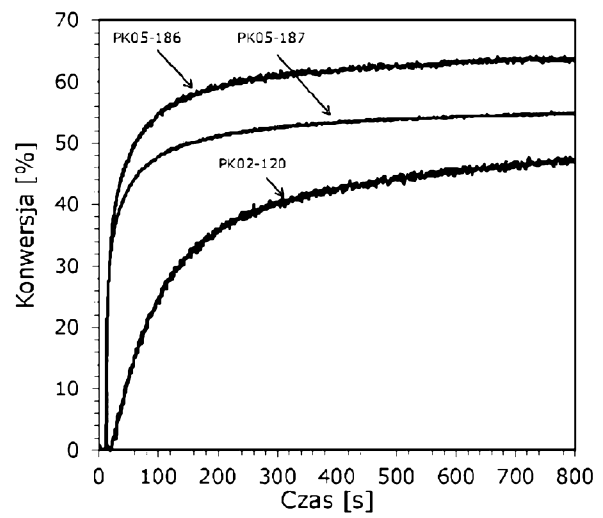


Fig.23

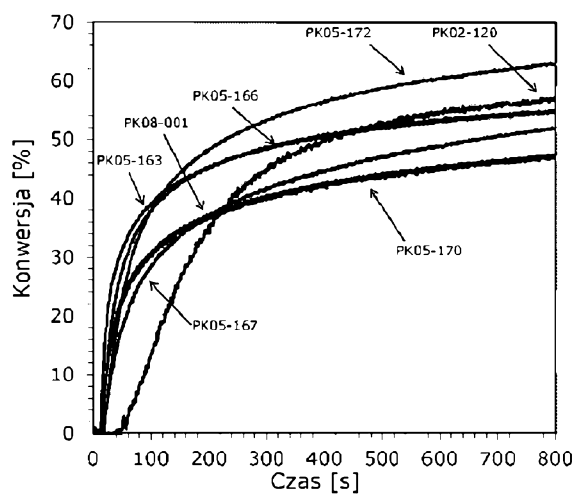


Fig.24

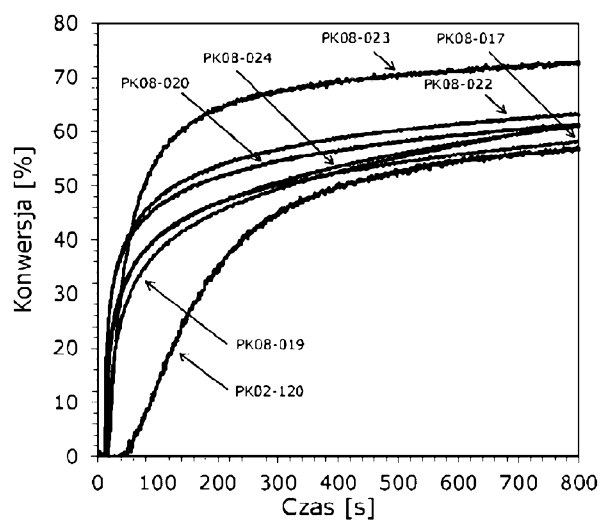


Fig.25

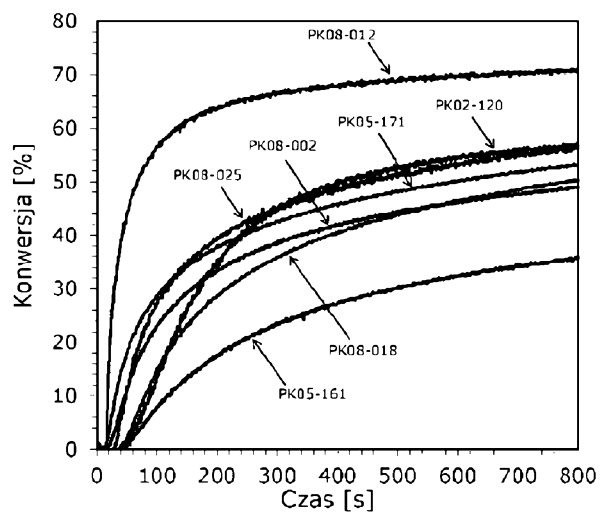


Fig.26

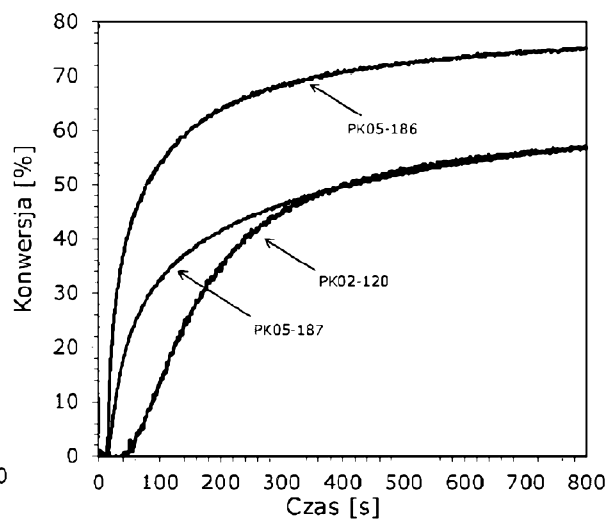


Fig.27

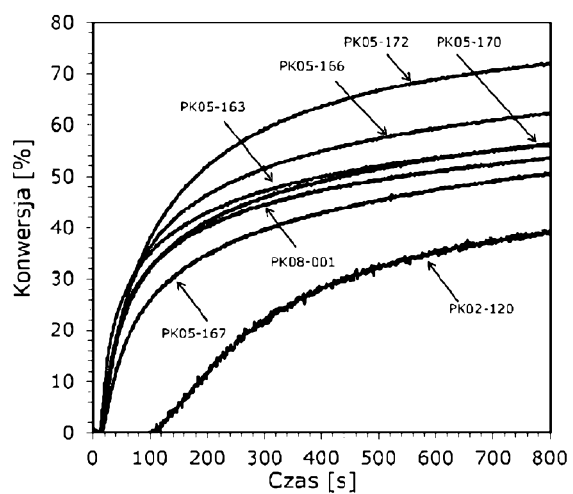


Fig.28

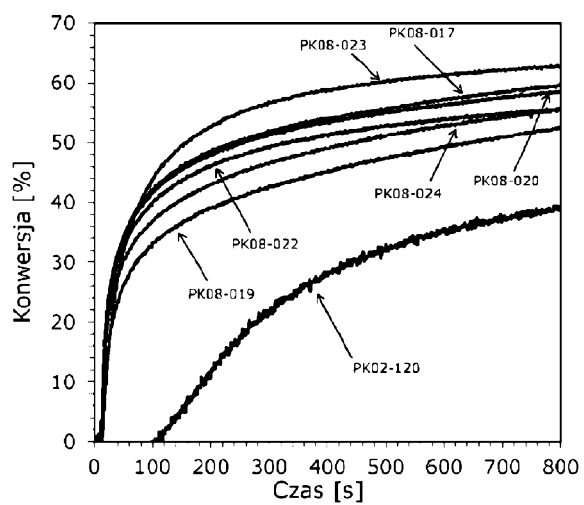


Fig.29

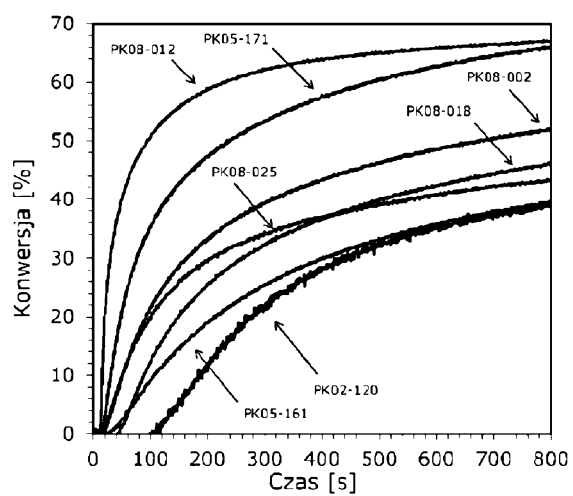


Fig.30

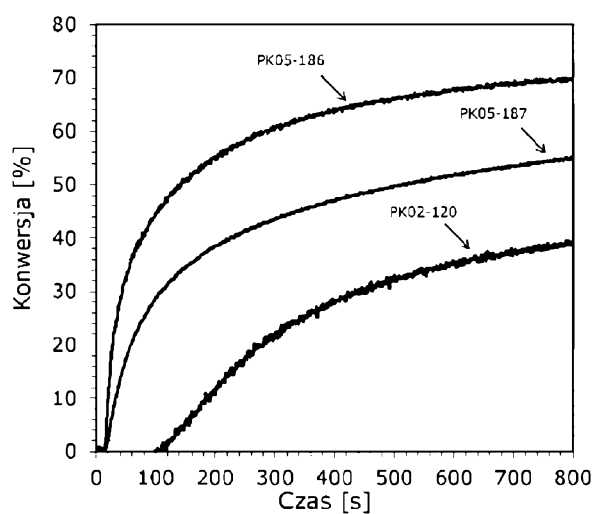


Fig.31

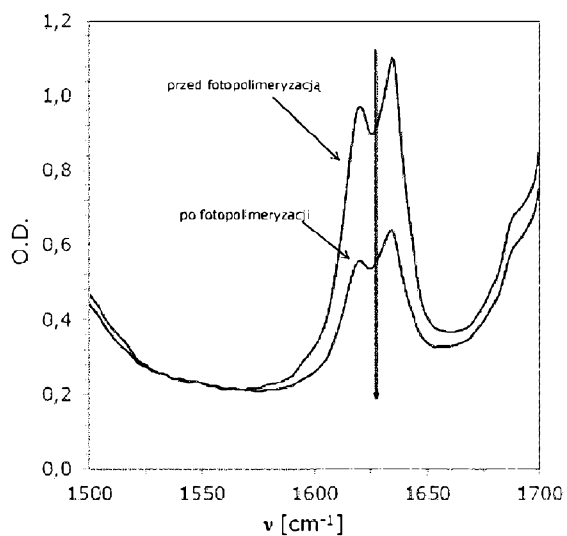


Fig.32

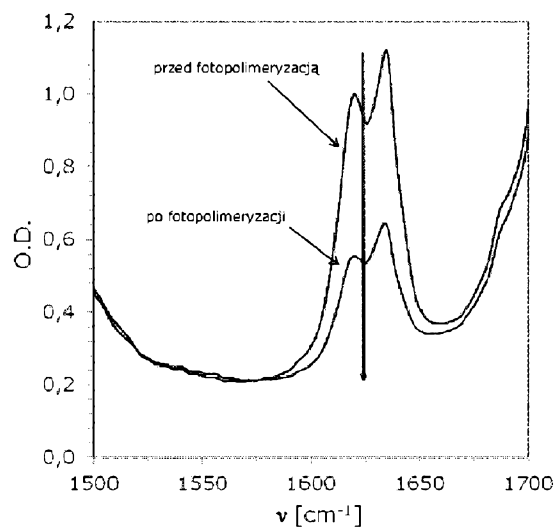


Fig.33

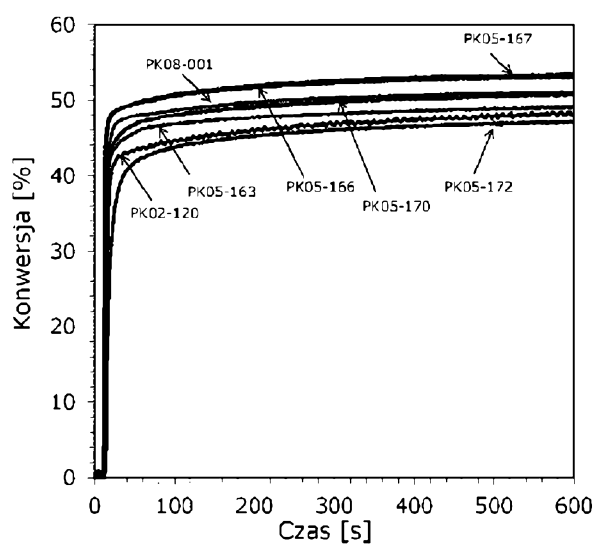


Fig.34

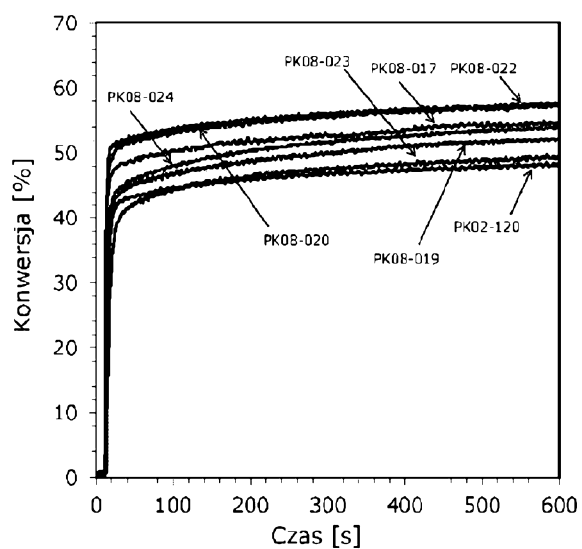


Fig.35

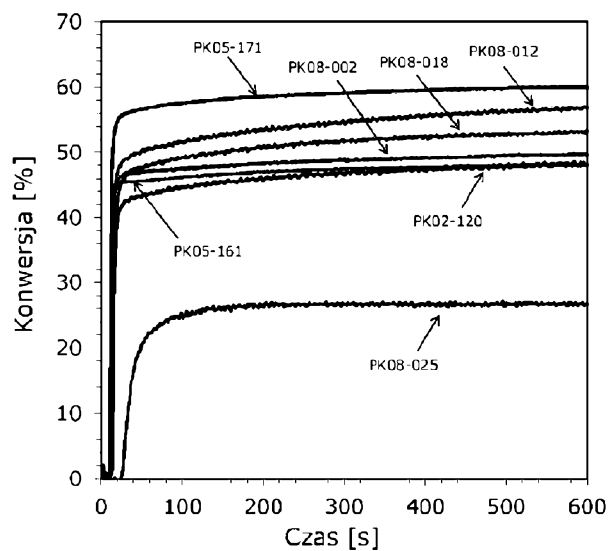


Fig.36

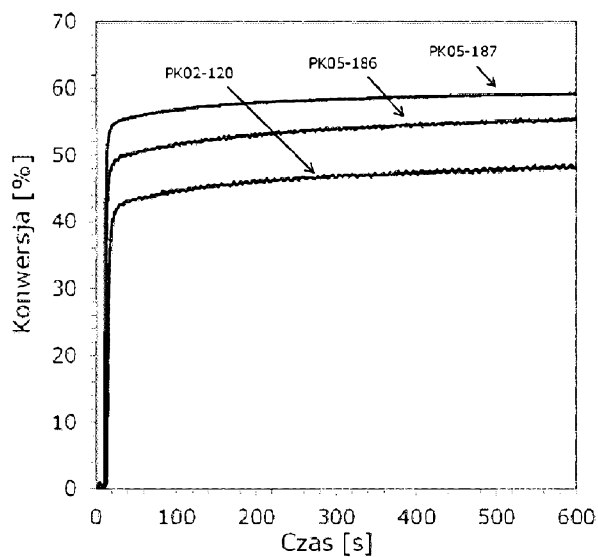


Fig.37

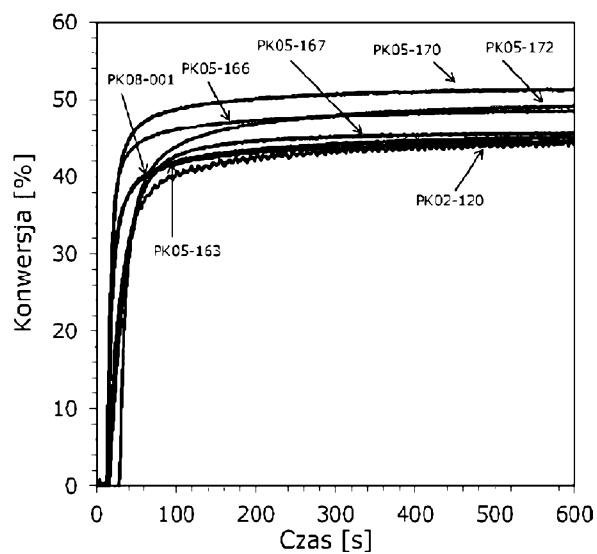


Fig.38

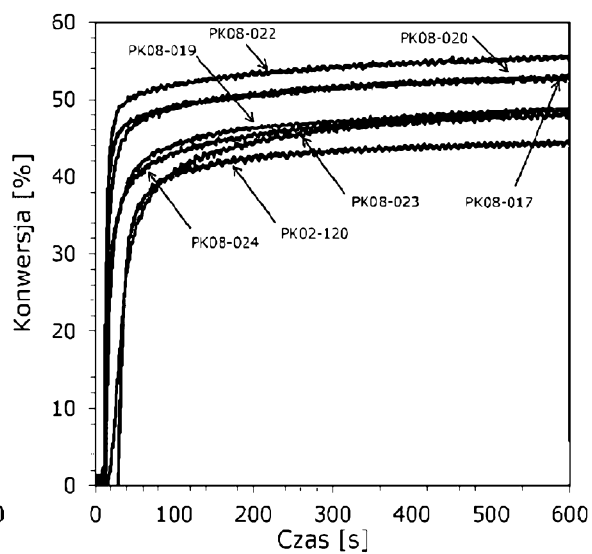


Fig.39

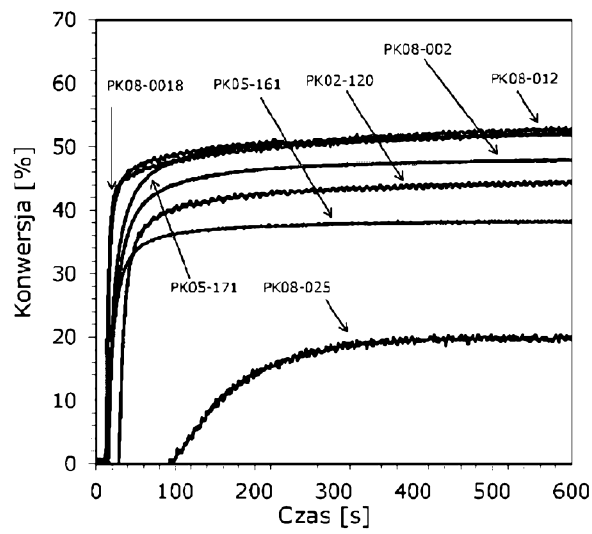


Fig.40

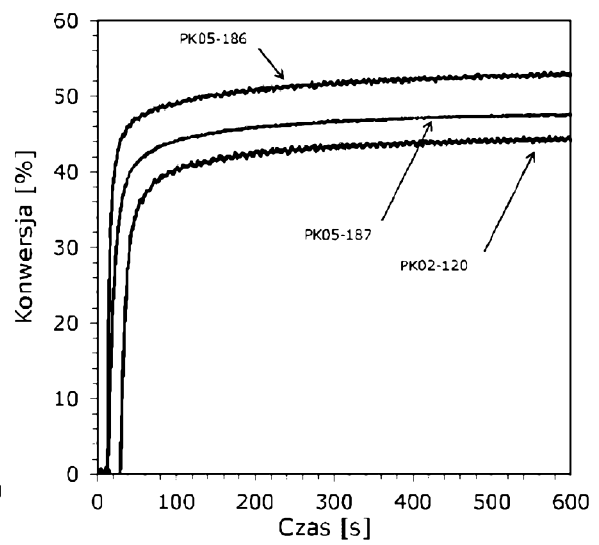


Fig.41

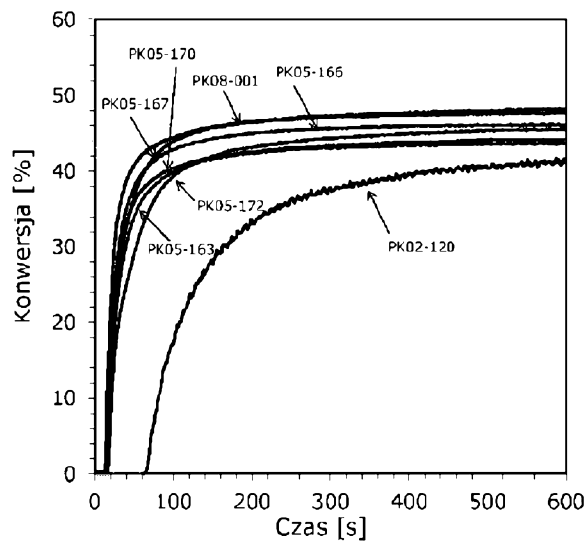


Fig.42

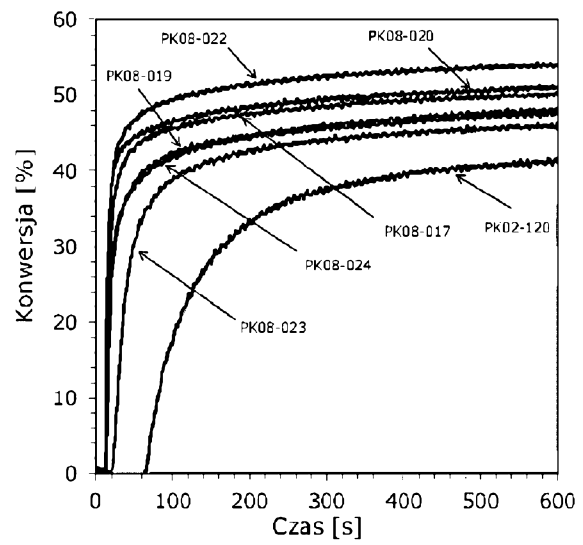


Fig.43

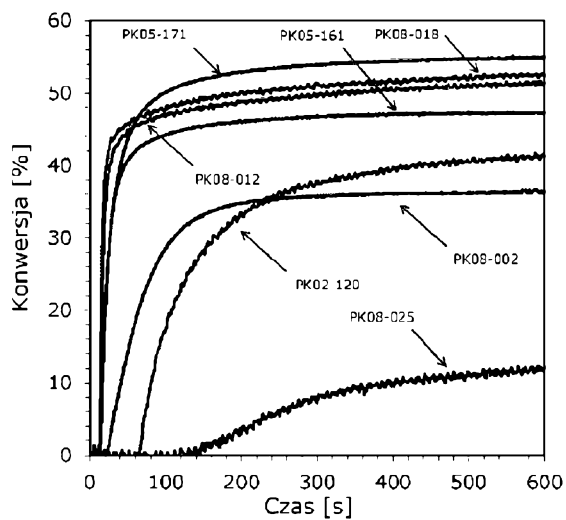


Fig.44

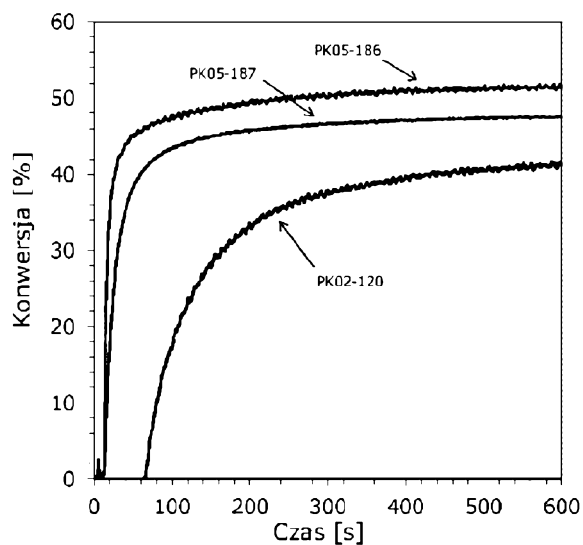


Fig.45

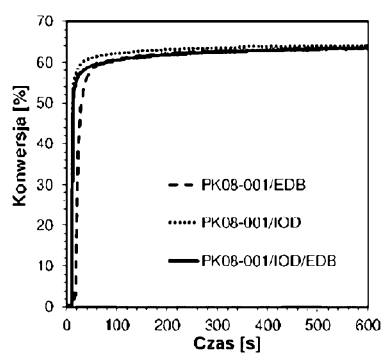


Fig.46a

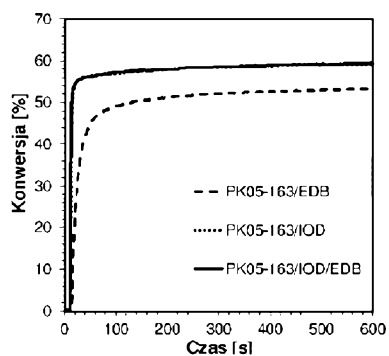


Fig.46b

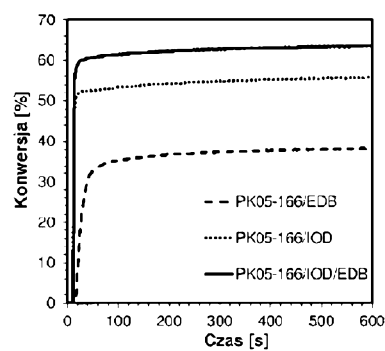


Fig.46c

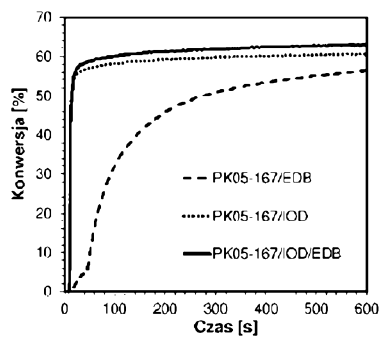


Fig.47a

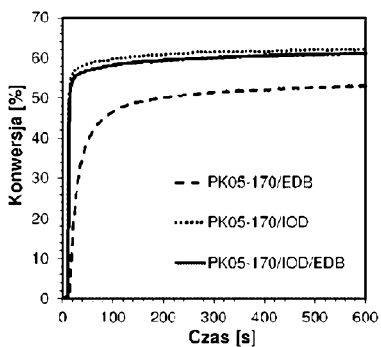


Fig.47b

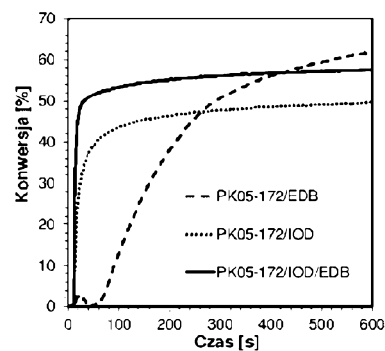


Fig.47c

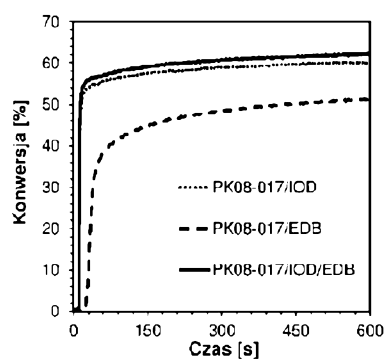


Fig. 48a

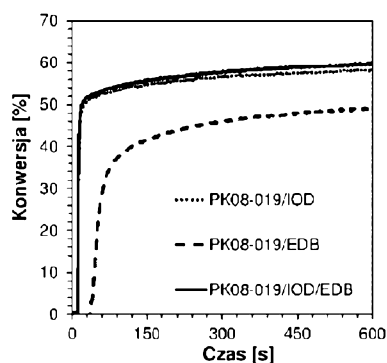


Fig. 48b

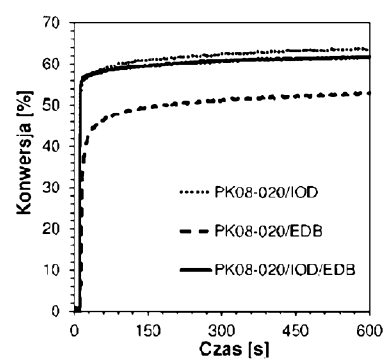


Fig. 48c

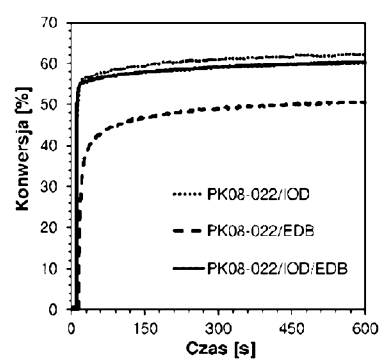


Fig. 49a

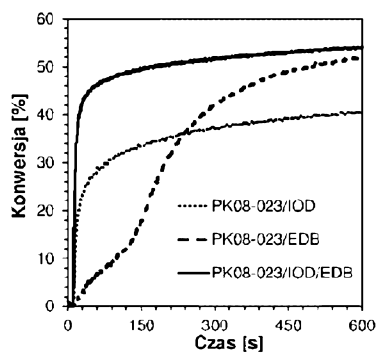


Fig. 49b

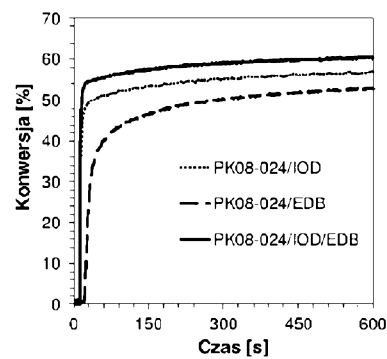


Fig. 49c

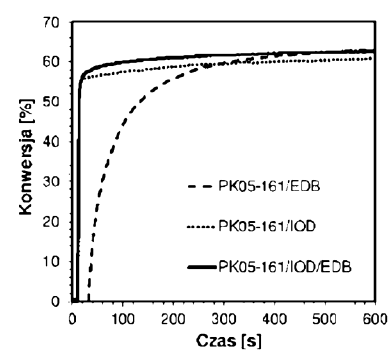


Fig. 50a

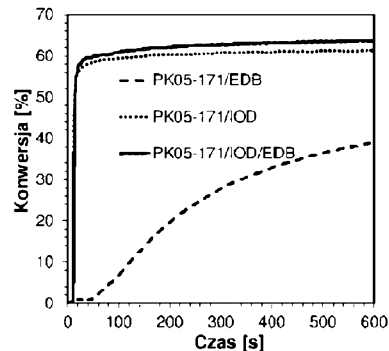


Fig. 50b

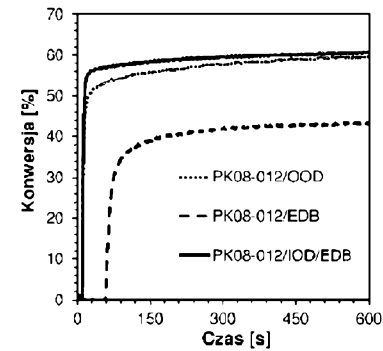


Fig. 50c

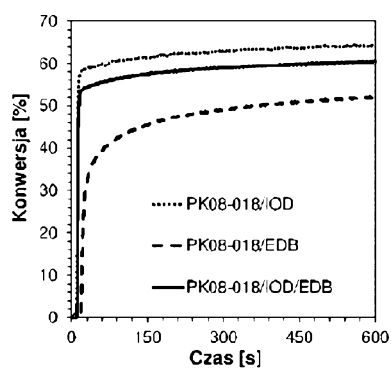


Fig. 51a

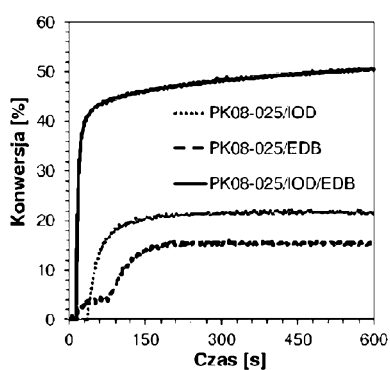


Fig. 51b

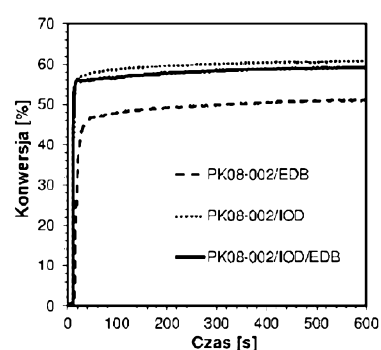


Fig. 51c

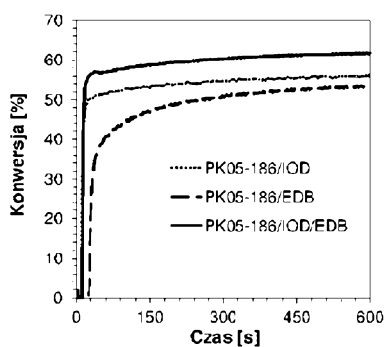


Fig. 52a

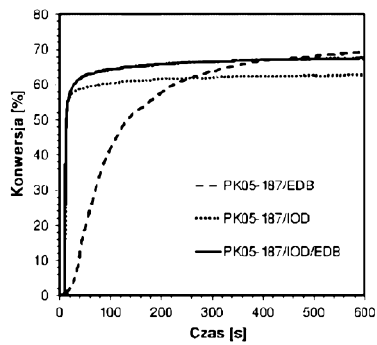


Fig. 52b

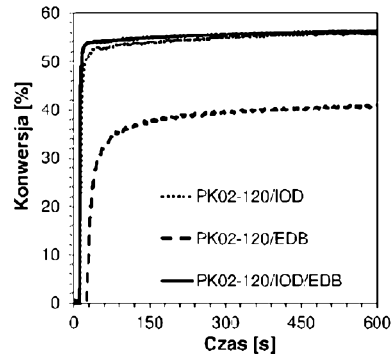


Fig. 52c

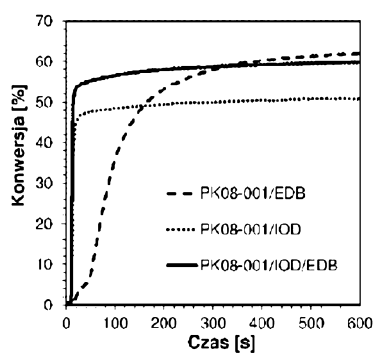


Fig. 53a

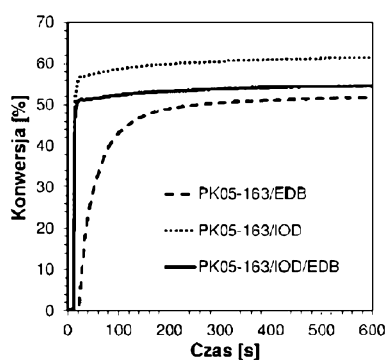


Fig. 53b

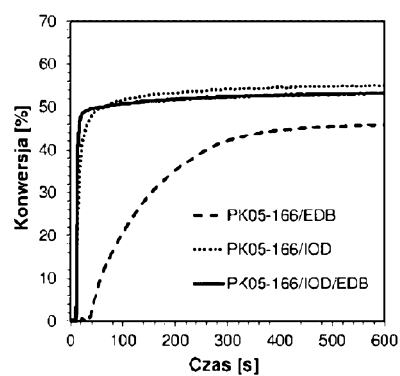


Fig. 53c

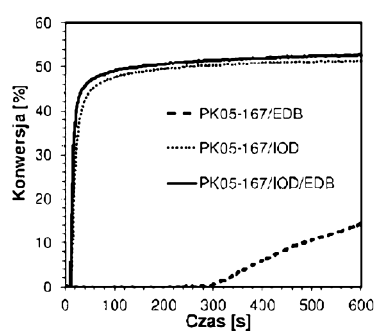


Fig.54a

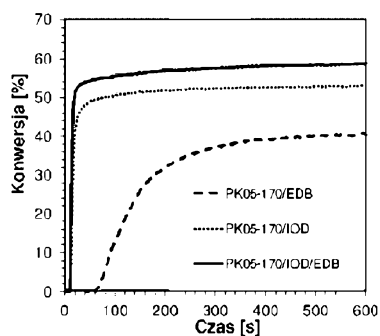


Fig.54b

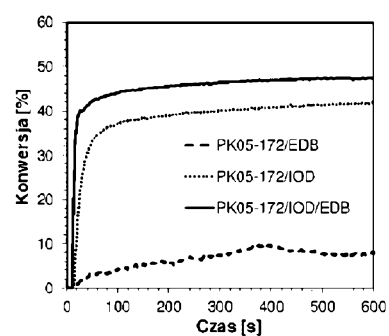


Fig.54c

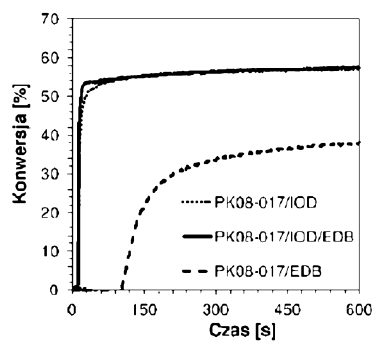


Fig.55a

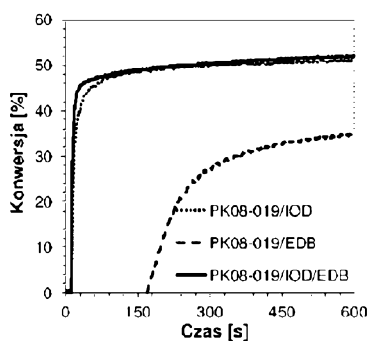


Fig.55b

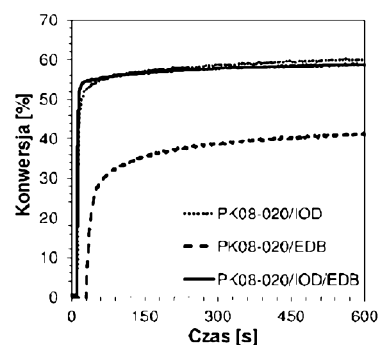


Fig.55c

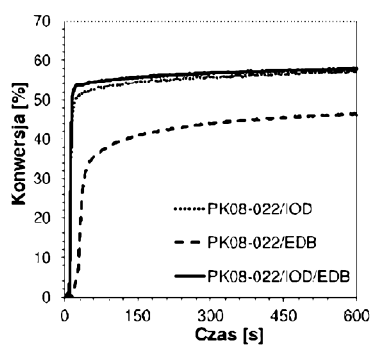


Fig.56a

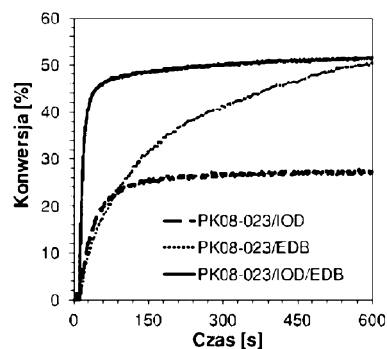


Fig.56b

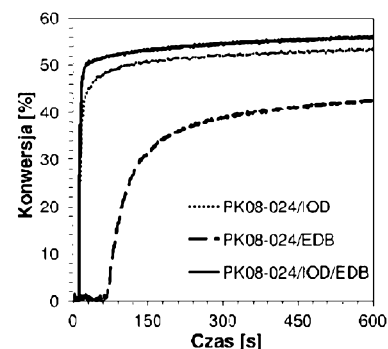


Fig.56c

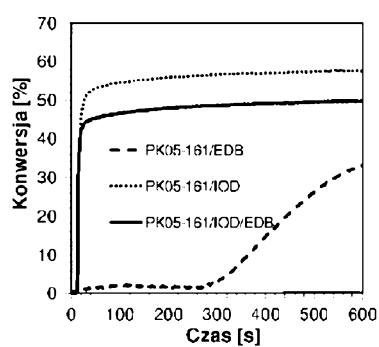


Fig.57a

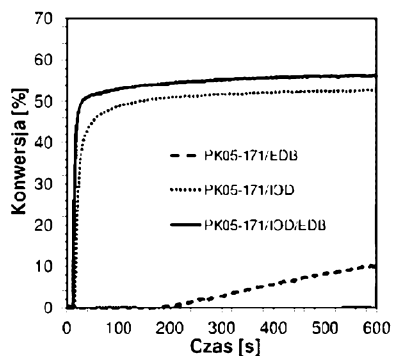


Fig.57b

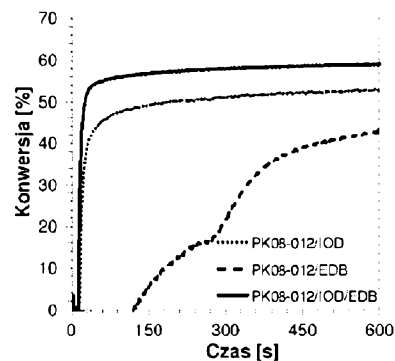


Fig.57c

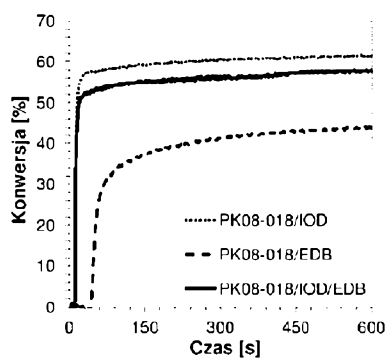


Fig.58a

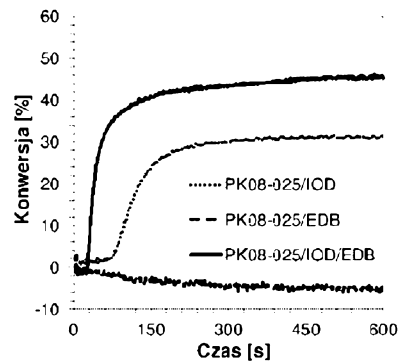


Fig.58b

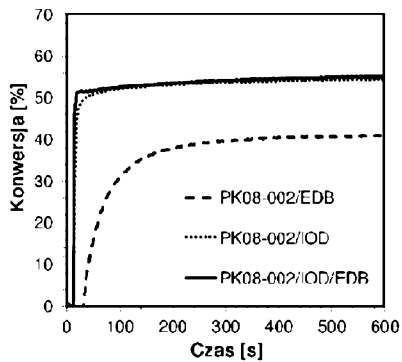


Fig.58c

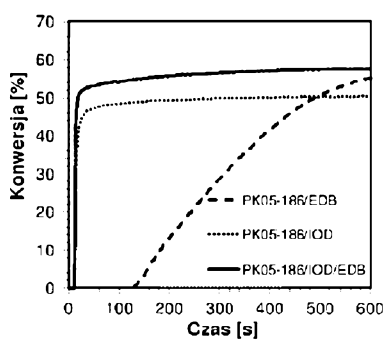


Fig.59a

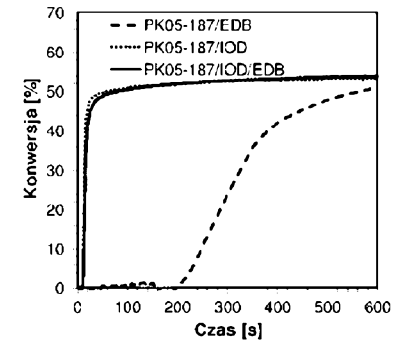


Fig.59b

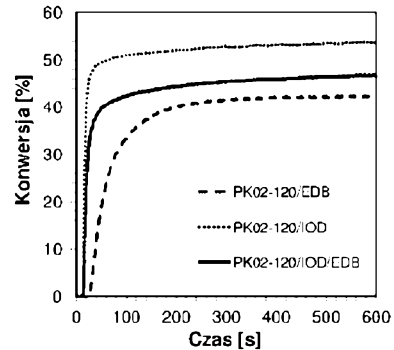


Fig.59c

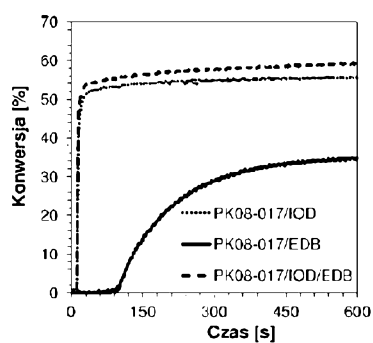


Fig. 60a

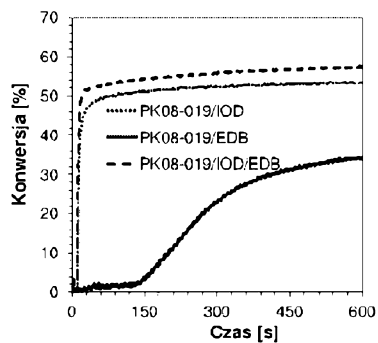


Fig. 60b

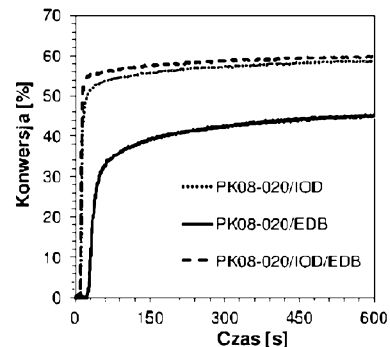


Fig. 60c

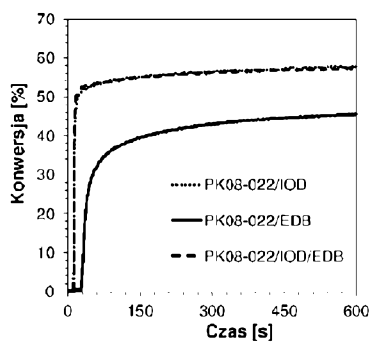


Fig. 61a

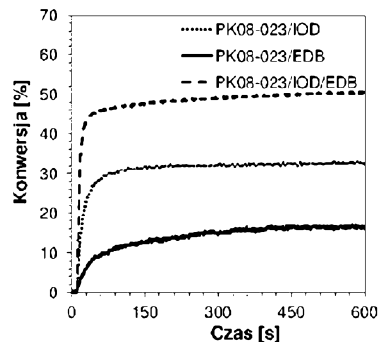


Fig. 61b

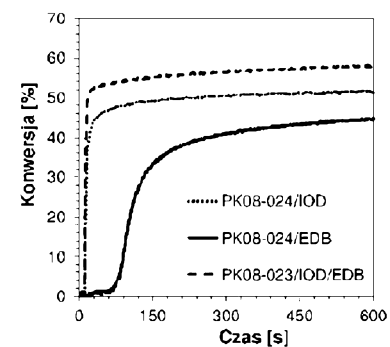


Fig. 61c

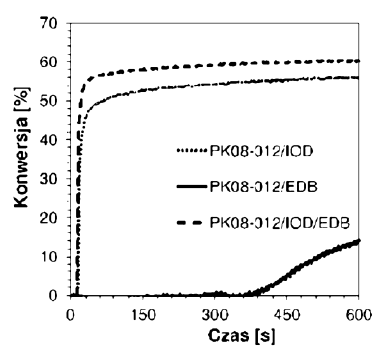


Fig. 62a

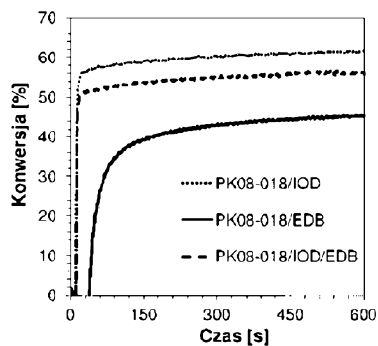


Fig. 62b

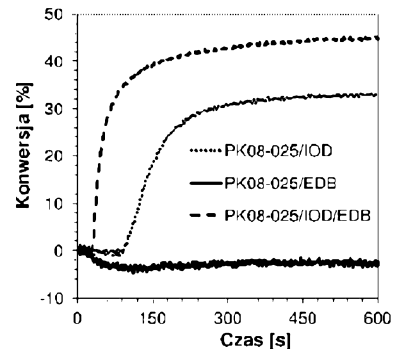


Fig. 62c

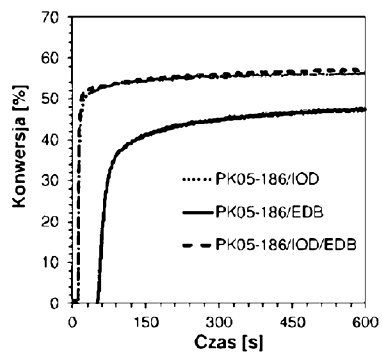


Fig.63a

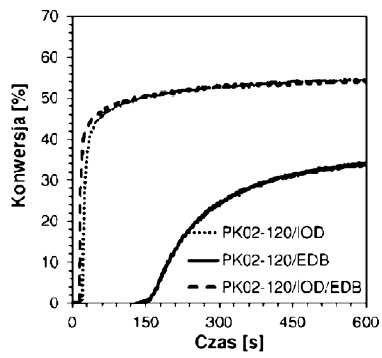


Fig.63b



Fig. 64

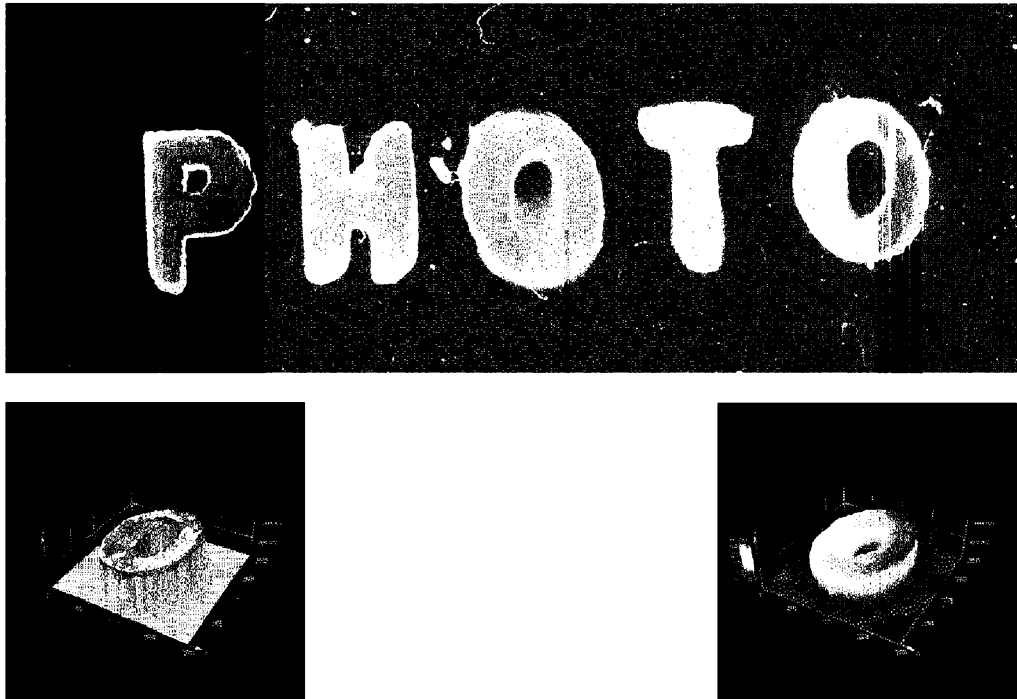


Fig.65



Fig.66



Fig.67



Fig.68

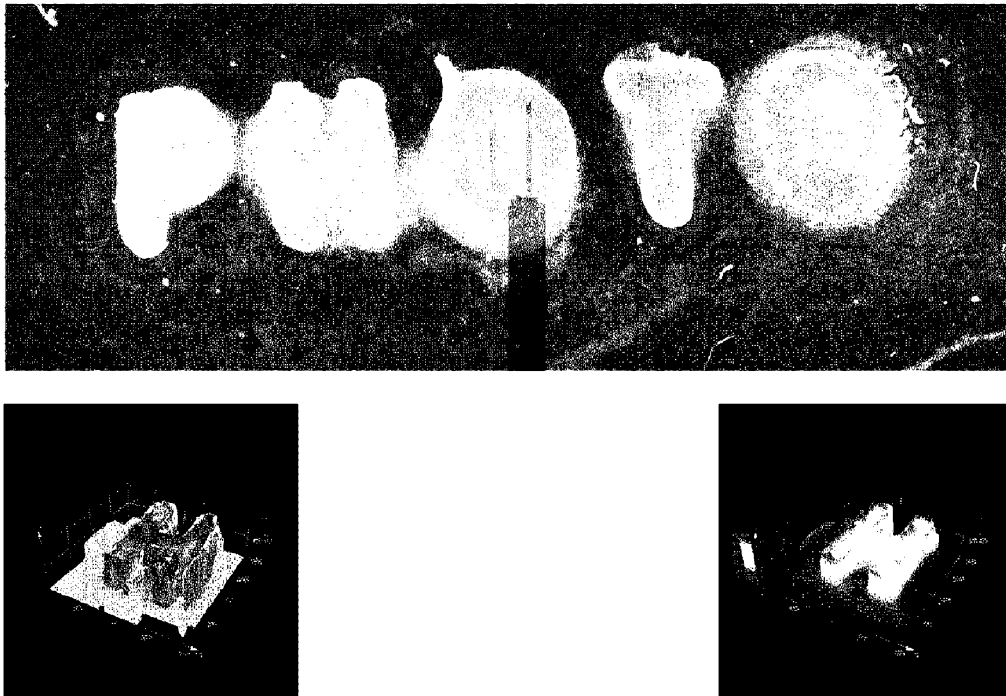


Fig. 69