

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238030**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426915**

(22) Data zgłoszenia: **05.09.2018**

(51) Int. Cl.

C07C 255/34 (2006.01)

C07C 255/51 (2006.01)

C07C 255/15 (2006.01)

C07C 255/23 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(54) **Sole diarylojodoniowe, sposoby ich wytwarzania i zastosowanie, związki pośrednie do wytwarzania soli diarylojodoniowych i zastosowanie związków pośrednich**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.03.2020 BUP 06/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.06.2021 WUP 13/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

JOANNA ORTYL, Złotniki, PL

MARIUSZ GALEK, Kraków, PL

FILIP PETKO, Kraków, PL

KAMIL MACHOWSKI, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Dorskoczyńska-Groyecka

PL 238030 B1

Opis wynalazku

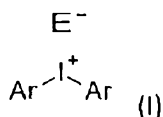
DZIEDZINA TECHNIKI

Wynalazek dotyczy soli diarylojodoniowych, sposobów ich wytwarzania i zastosowania, a także związków pośrednich do wytwarzania soli jodoniowych i zastosowania związków pośrednich. Sole diarylojodoniowo według wynalazku mogą mieć zastosowanie jako fotoinicjatory polimeryzacji kationowej.

STAN TECHNIKI

Współcześnie najnowocześniejsze technologie wytwarzania materiałów polimerowych opierają się na procesach inicjowanych fotochemicznie. Wykorzystuje się przy tym promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu od ultrafioletu (UV) do światła widzialnego (Vis). Synteza materiałów polimerowych realizowana na drodze tych procesów stanowi jedną z najbardziej wydajnych metod, dzięki temu aktualnie jest techniką bardzo rozpowszechnioną i aktualnie bardzo prężnie rozwijającą się.

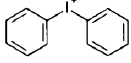
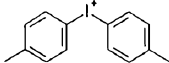
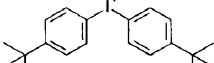
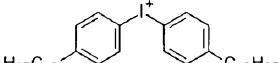
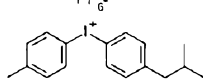
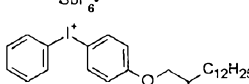
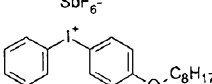
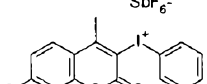
Polimeryzację za pomocą światła początkowo wykorzystywano przede wszystkim w przemyśle powłokotwórczym, głównie w lakiemnictwie w produkcji bezrozpuszczalnikowych farb i lakierów dla przemysłu poligraficznego, meblarskiego i samochodowego [(1) S. P. Pappas, Radiation Curing, Science and Technology, Plenum Press, New York, 1992]. Fotopolimeryzacja odgrywa także coraz istotniejszą rolę w projektowaniu i formowaniu modeli przy wykorzystaniu stereolitografii, w medycynie do otrzymywania hydrożelowych materiałów polimerowych [(2) J. P. Fisher, D. Dean, P. S. Engel, A. G. Mikos, Annual Review of Materials Science 2001, 31, 171–81] oraz w stomatologii do wypełnień fotoutwardzalnych [(3) K. D. Jandt, B. W. Sigusch, Dental Materials 2009, 2, 1001–1006]. Fotopolimeryzacja kationowa jest obszarem nauki rozwijającym się niezwykle dynamicznie i rewolucjonizującym wiele obszarów współczesnej techniki. Obserwuje się nie tylko zadziwiająco szybki wzrost zastosowań, ale i rozwój nowych materiałów warunkujących tempo tego rozwoju. Obecnie jednak największe nadzieje wiąże się z rozwojem nowych związków chemicznych do roli fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej. Wynikiem prowadzonych badań jest opracowanie rozległego spektrum związków chemicznych przeznaczonych do roli inicjatorów polimeryzacji kationowej. Mimo tak szeroko zakrojonych prac naukowych, liczba układów powszechnie stosowanych w praktyce przemysłowej do roli fotoinicjatorów kationowych jest znikoma i ogranicza się w głównej mierze do soli diarylojodoniowych o wzorze ogólnym (1), w którym E⁻ oznacza przeciwjon, zwykle PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, FSO₃⁻, CF₃SO₃⁻, ClO₄⁻, (C₆H₅)₄B⁻, (C₆F₅)₄B⁻.

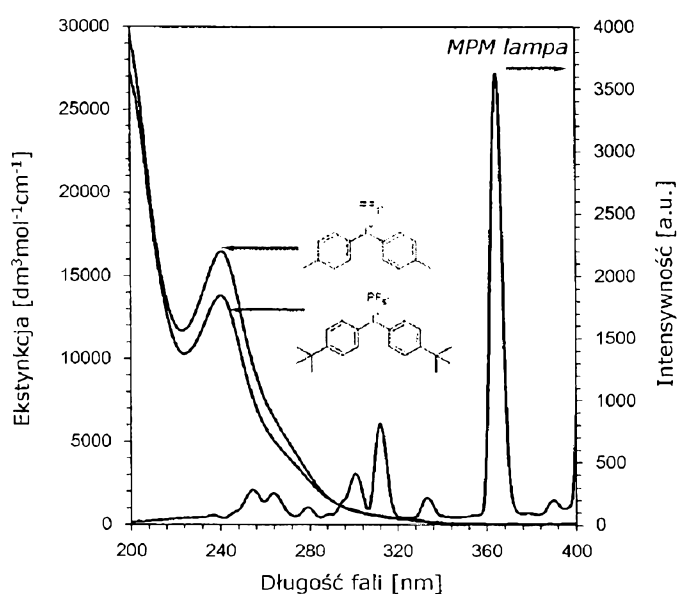
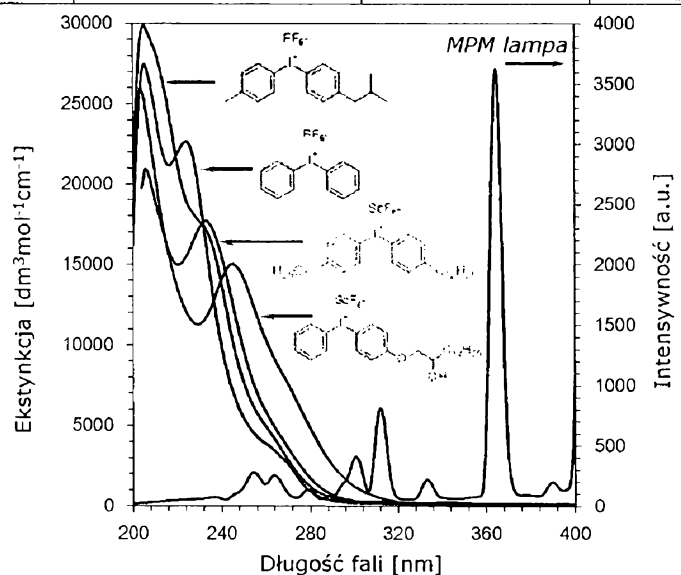


oraz do soli triarylosulfoniowych.

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

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

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



Wykres 1. Porównanie charakterystyki emisji średniociśnieniowej lampy rtęciowej (MPM) z charakterystyką absorpcji handlowych fotoinicjatorów jodoniowych.

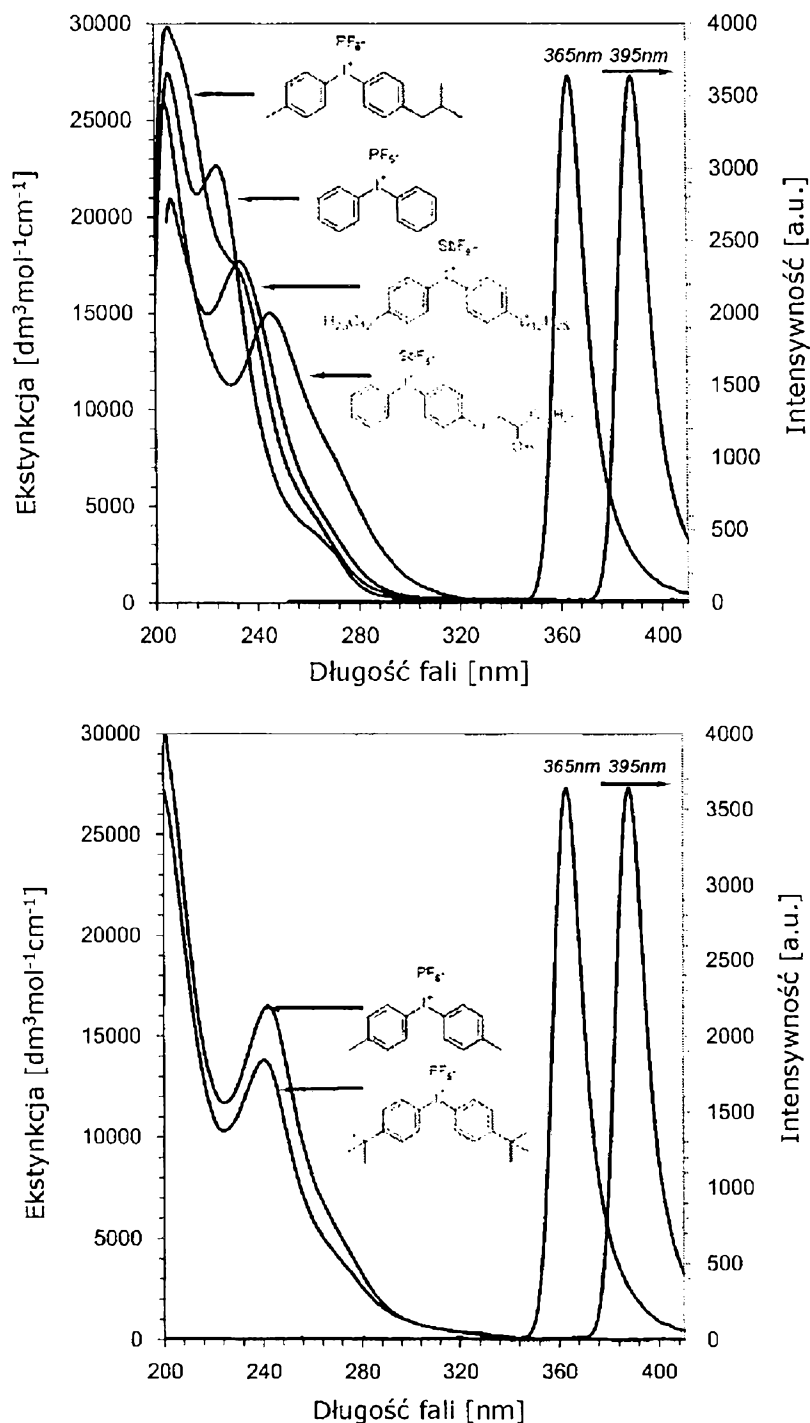
Wynika to z faktu, że w tym zakresie długości fali, nie ma wysokosprawnych źródeł światła, które emitowałyby światło o odpowiednio dużej mocy. Poniżej 300 nm emitują tylko niskociśnieniowe lampy rtęciowe i lampy deuterowe, które są źródłami światła małej mocy i nie są wykorzystywane do zastosowań przemysłowych [(7) M. Montalti, S. L. Murov, Handbook of Photochemistry, Taylor & Francis Group, LLC, 2006]. W przemyśle podstawowymi źródłami światła UV dużej mocy, stosowanymi do indukowania reakcji fotochemicznych, w tym również reakcji fotopolimeryzacji, są średniociśnieniowe lampy rtęciowe (MPM lamp – medium pressure mercury lamp), które emitują najwięcej energii UV przy ok. 365 nm (Wykres 1 oraz Tabela II).

T a b e l a II. Względny rozkład spektralny promieniowania lamp rtęciowych (J. Pączkowski, Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003).

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

Podobny problem technologiczny występuje w przypadku zastosowania lamp zaopatrzonych w diody LED (*Light Emitting Diodes*). Na rynku fotoutwardzalnych powłok polimerowych lampy LED stają się coraz popularniejsze. Aktualnie na rynku dostępna jest szeroka gama lamp LED-owych o różnej długości fali – od długości widzialnych, aż po ultrafiolet. Do procesów fotochemicznych realizowanych na skalę przemysłową wykorzystuje się zazwyczaj lampy LED emitujące fale z zakresu ultrafioletu o długości około 365, 385 lub 395 nm lub względnie z zakresu widzialnego o długościach 405 nm.

Zasadniczymi przewagami promienników światła zaopatrzonych w diody LED z przemysłowego punktu widzenia jest fakt iż LED-y można bez problemu wyłączać i włączać w ułamku sekundy. Oznacza to oszczędność prądu i czasu, ponieważ lampy nie muszą się nagrzewać przed rozpoczęciem pracy, jak to ma miejsce w przypadku lamp rtęciowych. Obok niskiego zużycia prądu, zredukowanej emisji ciepła oraz niemal nieograniczonej żywotności, fotochemiczne procesy polimeryzacji realizowane przy wykorzystaniu lamp LED-owych wynikają także z niskiej temperatury suszenia. Dlatego dzięki zastosowaniu technologii fotochemicznego utwardzania przy wykorzystaniu źródeł światła typu diody LED aktualnie w poligrafii można zadrukowywać podłoża, które byłyby niemożliwe do zastosowania w maszynach z lampami rtęciowymi z uwagi na ich wrażliwość na ciepło.

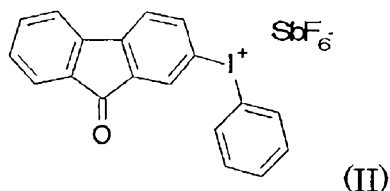


Wykresy 2 i 3. Porównanie charakterystyki emisji źródeł światła typu diody UV-LED 365nm oraz 395nm z charakterystyką absorpcji handlowych fotoinicjatorów jodoniowych.

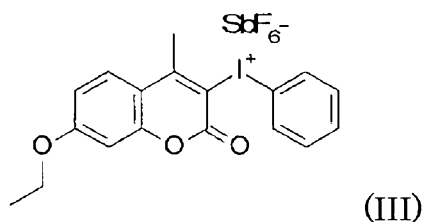
Pozwala to nie tylko poszerzyć gamę stosowanych mediów o nowe, ciekawe materiały, ale i zredukować koszty dzięki wykorzystaniu tańszych, bardziej wrażliwych podłoży. Niemniej jednak zasadniczym problemem technologicznym pozwalającym korzystać ze źródeł światła typu LED jest brak dopasowania charakterystyki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

Zarówno w przypadku średniociśnieniowych lamp rtęciowych jak i w przypadku lamp zaopatrzonych w diody UV-LED (365 nm, 385 nm, 395 nm) lub diod Vis-LED (np. 405 nm) tylko niewielka część energii emitowana jest w zakresie absorpcji handlowych fotoinicjatorów jodoniowych. Powoduje to, że stosowane dotychczas fotoinicjatory kationowe na bazie soli difenylojodoniowych posiadają złe dopasowanie charakterystyki absorpcji do charakterystyki emisji przemysłowych źródeł światła UV oraz Vis typu lampy średniociśnieniowe oraz diody UV-LED oraz Vis-LED (Wykresy 2 i 3).

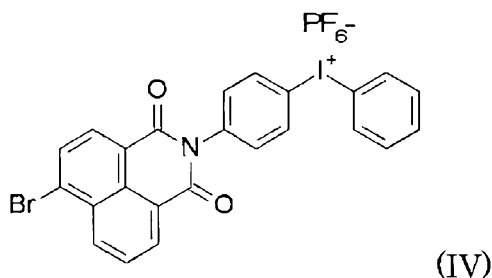
Wobec powyższego opracowanie nowych fotoinicjatorów kationowych, które będą wykazywały wrażliwość świetlną w zakresie emisji średniociśnieniowych lamp rtęciowych jest bardzo ważne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Dotychczas znanych jest tylko kilka soli jodoniowych przeznaczonych do roli fotoinicjatorów procesów polimeryzacji, wykazujących absorpcję światła powyżej 300 nm. Jednym z pierwszych układów bazujących na szkielecie soli jodoniowej sprzężonej z chromoforem w postaci fluorenonu jest sześćciofluoro-antymonian(V) (9oksy-9H-floren-2-ylo)fenylojodoniowy [wzór (II)] opublikowany przez zespół Hartwinga w 2001 roku [(8) A. Hartwig, A. Harder, A. Luhning and H. Schroder, Eur. Polym. J., 2001, 37, 1449]. Otrzymany fotoinicjator charakteryzuje się kilkoma maksimami absorpcji (267 nm, 298 nm, 380 nm oraz 394 nm), jednakże najbardziej długofalowe pasmo zlokalizowane przy długości fali 394 nm jest przeszło 100 razy mniej intensywne (molowy współczynnik ekstynkcji przy tej długości fali wynosi zaledwie $\varepsilon = 400 \text{ mol dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) od pasma najbardziej krótkofalowego zlokalizowanego przy 267 nm (molowy współczynnik ekstynkcji przy tej długości fali wynosi $\varepsilon = 42\,000 \text{ mol dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Z tego względu sześćciofluoroantymonian(V) (9oksy-9H-floren-2-ylo)fenylojodoniowy nie jest stosowany do celów przemysłowych.



Kolejnym znaczącym doniesieniem dotyczącym fotoinicjatorów jodoniowych, wykazujących znacząco polepszone właściwości absorpcyjne jest praca J. Ortyl [(9) J. Ortyl and R. Popielarz, Polimery, 2012, 57, 510], w której zaprezentowane były fotoinicjatory oparte na szkielecie kumaryny. Najbardziej efektywna pochodna o wzorze (III), zaprezentowana poniżej, wykazuje maksimum absorpcji przy długości fali zlokalizowanej przy 345 nm, gdzie molowy współczynnik ekstynkcji wynosi odpowiednio $\varepsilon = 16\,300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Tak wysoki współczynnik absorpcji pozwolił osiągać wysoką szybkość i konwersję nawet przy wykorzystaniu w trakcie procesu fotopolimeryzacji monomerów kationowych takich źródeł światła jak diody UV LED o długości fali 365 nm oraz o długości fali z zakresu widzialnego Vis-LED [(10) H. Mokbel, J. Toufaily, T. Hamieh, F. Dumur, D. Campolo, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Ortyl and J. Lalevee, J. Appl. Polym. Sci., 2015, 132, 42759].



Następnie w 2016 roku Lelevee [(11) N. Zivic, M. Bouzrati-Zerrelli, S. Villotte, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, F. Dumur, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Laleve'e, Polym. Chem., 2016, 7, 5873] opublikowali szczegółowe badania fotochemiczne nad fotoinicjatorem jodoniowym opartym na szkielecie 1,8-naftalimidu (IV). Produkt wykazywał maksimum absorpcji przy długości fali 340 nm, co pozwalało na wydajną fotopolimeryzację kationową monomerów przy wykorzystaniu diod UV-LED. Jednak inicjator ten nadal nie jest dostępny handlowo ze względu na opłacalność jego wytworzenia. Warto zaznaczyć, że w tym przypadku skomplikowaniu uległa struktura chemiczna soli jodoniowej, która została rozbudowana o chromofor 1,8-naftalimidu. W związku z powyższym, wzrosła także masa molowa fotoinicjatora, a w konsekwencji wydajność molowa generowania kwasu protonowego w trakcie procesu Fotopolimeryzacji.

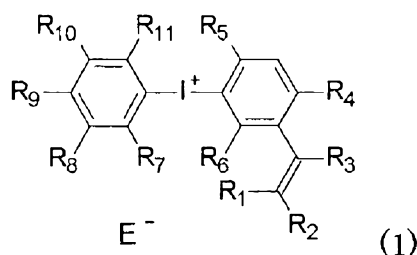


W związku z ograniczoną liczbą dostępnych fotoinicjatorów jodoniowych charakteryzujących się absorpcją w zakresie długofalowego widma UV ($\lambda > 300$ nm) prace nakierowane na zaprojektowanie i otrzymanie takich soli jodoniowych są w pełni uzasadnione z punktu widzenia poprawy kinetyki procesu fotopolimeryzacji.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

Nieoczekiwanie okazało się, że mankamentów, jakie mają znane fotoinicjatory, pozbawione są fotoinicjatory, którymi są sole diarylojodoniowe według niniejszego wynalazku.

ISTOTA WYNALAZKU

Przedmiotem wynalazku są sole diarylojodoniowe o wzorze ogólnym (1)



w którym

E^- oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, TsO^- , $B(C_6H_5)_4^-$, $B(C_6F_5)_4^-$;

R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -Br, lub podstawnik -COOEt;

R_2 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -CN, COOH, -COOMe, -COOEt;

R_3 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -CH₃, -C₂H₅, -C₆H₅, -OCH₃;

R_4 oznacza podstawnik -OCH₃;

R_5 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -OCH₃;

R_6 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -OCH₃;

R_7 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CH₃;

R_8 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -OCH₃, -CH=C(CN)₂;

R_9 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -OCH₃, -CH₃, -C(CH₃)₃, -CH₂-CH(CH₃)₂;

R_{10} oznacza -H;

R_{11} oznacza -H, -CH₃.

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

3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafluoroboran;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy trifluorometylosulfonian;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tosylian;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafenyloboran;

3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2-metylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-metoksy)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-cyjano)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-cyjano)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-izopropilo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-tertbutylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjano-1-metoksyfenylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2-cyjano-3-metoksy-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2-cyjano-2-karboksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy trifluorometylosulfonian;
[[2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[5-(2(2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
[2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[2,4-dimetoksy-5(2,2-dicyjano-2-metylo-winylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[5 (2,2-dicyjano-1-fenylowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluorofosforan;
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluoroantymonian;
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy tetrafluoroboran;
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy trifluorometylosulfonian;
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy pentafluorofenyloboran;
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,6-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan.

Korzystne sole diarylojodoniowe zestawione są w poniższej tabeli Nr 1 z podanymi nazwami chemicznymi i wzorami strukturalnymi.

Tabela numer 1. Korzystne odmiany soli diarylojodoniowych będących przedmiotem wynalazku.

Fotoinicjatory kationowe skoordynowane z różnymi anionami i centrum kationowym stanowiącym układ oparty o chromofor [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy			
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafluoroboran	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy trifluorometylosulfonian
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tosylian	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafenyloboran	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrakis(pentafluorofenyloboran	
Fotoinicjatory kationowe z centrum kationowym stanowiącym układ oparty o chromofor [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]arylojodoniowy			
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2-metylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-metoksy)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-cyano)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan

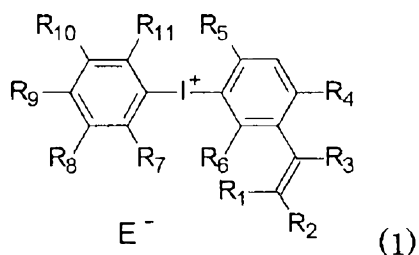
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-cyano)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-izopropylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-tertbutylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan
Fotoinicjatory kationowe z centrum kationowym [3(E)-winylo]-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowym, które zawierają różne podstawniki przy ugrupowaniu winylowym.			
[3(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2-cyano-3-metoksy-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan
[3-(2-cyano-2-karboksy-winylo)-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan
Fotoinicjatory kationowe skoordynowane z różnymi anionami i centrum kationowym stanowiącym układ oparty o chromofor 5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy			
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian	[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran	[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy trifluorometylosulfonian

[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylol-fenylojodoniowy tetra-pentafluorofenyloboran			
Fotoinicjatory kationowe z centrum kationowym [2,4-dimetoksy-5-winylofenylol]fenylojodoniowym, które zawierają różne podstawniki przy ugrupowaniu winylowym.			
[2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylol-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-fenylol-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-2-metylo-winylo)-fenylol-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[5-(2,2-dicyjano-1-fenylo-winylo)-2,4-dimetoksyfenylol-fenylojodoniowy heksafluorofosforan
Fotoinicjatory stanowiące korzystne odmiany symetrycznych soli jodoniowych opartych o chromofor Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylol]jodoniowy			
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylol]jodoniowy heksafluorofosforan	Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylol]jodoniowy heksafluoroantymonian	Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylol]jodoniowy tetrafluoroboran	
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylol]jodoniowy trifluorometylosulfonian	Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylol]jodoniowy pentafluorofenyloboran		
Inne fotoinicjatory stanowiące korzystne odmiany soli diarylojodoniowych będących przedmiotem wynalazku			
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,6-dimetoksyfenylol-fenylojodoniowy heksafluorofosforan			

Sposoby wytwarzania soli diarylojodoniowych według niniejszego wynalazku różnią się w zależności od tego, czy wytwarza się sole symetryczne czy niesymetryczne.

Przedmiotem niniejszego wynalazku są sposoby wytwarzania soli diarylojodoniowych.

Sposób wytwarzania niesymetrycznych soli diarylojodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

E^- oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, TsO^- , $B(C_6H_5)_4^-$, $B(C_6F_5)_4^-$;

R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -Br, lub podstawnik -COOEt;

R_2 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -CN, -COOH, -COOMe, -COOEt;

R_3 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -CH₃, -C₂H₅, -C₆H₅, -OCH₃;

R_4 oznacza podstawnik -OCH₃;

R_5 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -OCH₃;

R_6 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -OCH₃;

R_7 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CH₃;

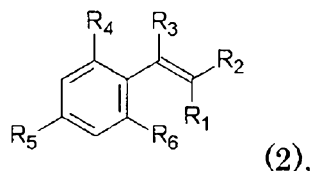
R_8 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -OCH₃, -CH=C(CN)₂;

R_9 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -OCH₃, -CH₃, -C(CH₃)₃, -CH₂-CH(CH₃)₂;

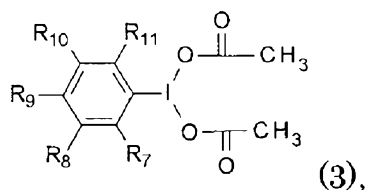
R_{10} oznacza -H;

R_{11} oznacza -H, -CH₃.

charakteryzuje się tym, że sporządza się zawiesinę w lodowatym kwasie octowym związku o wzorze ogólnym (2)



w którym znaczenie podstawników od R_1 do R_6 jest takie jak określono powyżej we wzorze ogólnym (1), oraz związku o wzorze ogólnym (3), będącego pochodną diacetoksyjodoarylu



w którym znaczenie podstawników od R_7 do R_{11} jest takie jak określono powyżej w związku o wzorze ogólnym (1), i prowadzi się reakcję, mieszając reagenty w przedziale temperatur od 0°C do 100°C, przez okres od 1 minuty do 60 minut, a następnie dodaje się stężony kwas siarkowy(VI) i mieszanie kontynuuje się w temperaturze od 0°C do 100°C, monitorując postęp reakcji, po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną wybraną z grupy obejmującej KPF_6 , $NaSbF_6$, $NaBF_4$, CF_3SO_3K , $TsONa$, $(C_6H_5)_4BNa$, $(C_6F_5)_4BNa$, $NaPF_6$, $KSbF_6$, KBF_4 , CF_3SO_3Na , $(C_6H_5)_4BK$, $(C_6F_5)_4BLi$, oraz bezwodnik octowy i mieszanie kontynuuje się w temperaturze od 0°C do 100°C przez okres od 1 minuty do 60 minut, po czym dodaje się wodę i mieszanie kontynuuje się w temperaturze od 0°C do 100°C przez godzinę, a następnie odfiltrowuje się produkt w postaci osadu, przemywa się wodą i suszy się.

Korzystnie w sposobie według wynalazku sporządza się zawiesinę związku o wzorze ogólnym (2) wybranego z grupy obejmującej:

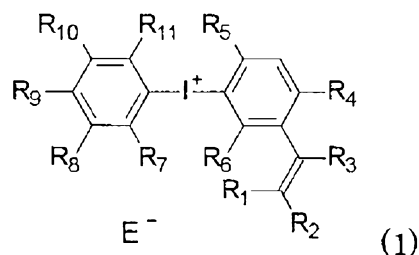
2-[2-metoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl;
 (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl;
 2-[metoksy-(2-metoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl;
 2-cyano-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enolan metylu;
 2-cyano-2-karboksy-3-(2-metoksyfenylo)eten;
 2-[(2-metoksyfenylo)metyleno]malonian dietylu;
 2-[1-(2-metoksyfenyl)propylideno]propanodinitryl;
 (Z)-2-bromo-3-(2-metoksyfenylo)-prop-2-enonitryl;
 2-[2,4-dimetoksyfenyl)metylideno]propanodinitryl;
 2-(2,4-dimetoksyfenylo)eten-1,1,2-trikarbonitryl;
 2-[1-(2,4-dimetoksyfenyl)etylideno]propanodinitryl;
 2-[metoksy(2,4-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl;
 2-[(2,4-dimetoksyfenylo)-fenylo-metyleno]propanodinitryl;
 2-[2,6-dimetoksyfenyl)metylideno]propanodinitryl;
 oraz związku o wzorze ogólnym (3) wybranego z grupy obejmującej:
 diacetoksyjodo-2-metylobenzen, diacetoksyjodo-4-metylobenzen, diacetoksyjodo-3-metylobenzen, diacetoksyjodo-2-metoksybenzen, diacetoksyjodo-4-metoksybenzen, diacetoksyjodo-3-metoksybenzen, diacetoksyjodo-2-cyanoksybenzen, diacetoksyjodo-3-cyanoksybenzen lub diacetoksyjodo-4-cyanoksybenzen lub ewentualnie diacetoksyjodo-2,4,6-trimetylobenzen.

Korzystnie reakcję związków o wzorach ogólnych (2) i (3) prowadzi się przy stosunku molowym związku (2) od związku (3) wynoszącym od 1 : 1 do 1 : 2.

Korzystnie reakcję związków o wzorach ogólnych (2) i (3) prowadzi się przy stosunku molowym związku (2) od związku (3) wynoszącym 1 : 1,1.

Według korzystnej wersji sposobu według wynalazku prowadzi się reakcję związku o wzorze ogólnym (2) oraz związku o wzorze ogólnym (3) mieszając zawiesinę reagentów w temperaturze 25°C, przez okres 15 minut, a po dodaniu stężonego kwasu siarkowego(VI) mieszanie kontynuuje się w temperaturze 50°C, monitorując postęp reakcji, po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną oraz bezwodnik octowy i mieszanie kontynuuje się w temperaturze 50°C przez 30 minut, po czym dodaje się wodę i mieszanie kontynuuje się w temperaturze 25°C przez godzinę, a następnie odfiltrowuje się produkt, przemywa się i suszy się pod próżnią.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest również sposób wytwarzania symetrycznych soli diarylojodoniowych, które stanowią podgrupę związków o wzorze ogólnym (I), w którym występują określone kombinacje podstawników. Sposób wytwarzania soli diarylojodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

E^- oznacza anion wybrany z grupy obejmującej obejmującej PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, TsO^- , $B(C_6H_5)_4^-$, $B(C_6F_5)_4^-$;

R_1 oznacza podstawnik -CN;

R_2 oznacza podstawnik -CN;

R_3 oznacza podstawnik -H;

R_4 oznacza podstawnik -OCH₃;

R_5 oznacza podstawnik -H;

R_6 oznacza podstawnik -H;

R_7 oznacza podstawnik -H;

R_8 oznacza podstawnik -CH=C(CN)₂;

R_9 oznacza podstawnik -OCH₃;

R_{10} oznacza -H;

R_{11} oznacza -H;

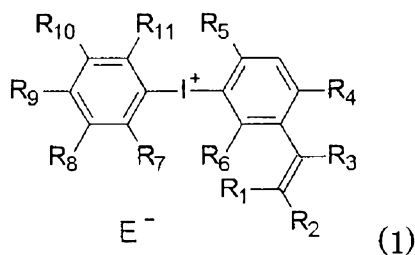
charakteryzuje się tym, że sporządza się mieszaninę jodanu potasu z kwasem octowym i z bezwodnikiem octowym, do której dodaje się stężony kwas siarkowy i całość miesza się przez okres od 1 minuty do 60 minut w temperaturze od 0°C do 100°C, po czym dodaje się 2-[(2-metoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl i kontynuuje się mieszanie przez okres od 1 minuty do 24 godzin, a następnie dodaje się sól nieorganiczną wybraną z grupy obejmującej KPF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$, TsONa , $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{BNa}$, NaPF_6 , KSbF_6 , KBF_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BK}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{BLi}$ i miesza się reagenty przez okres od 1 minuty do 60 minut, po czym dodaje się wodę, a następnie odsącza się produkt w postaci osadu, który przemywa się wodą i eterem dietylowym oraz suszy się.

Według korzystnej wersji sposobu według wynalazku mieszaninę jodanu potasu z kwasem octowym i z bezwodnikiem octowym i z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego miesza się przez 5 minut w temperaturze pokojowej, po czym po dodaniu 2-[(2-metoksyfenylo)metylideno]propanodinitrylu kontynuuje się mieszanie przez 12 godzin, a po dodaniu soli nieorganicznej miesza się reagenty przez 10 minut, po czym dodaje się wodę, odsącza się produkt, przemywa się go i suszy pod próżnią.

Sposobem według wynalazku wytwarza się sole jodoniowe wybrane z grupy obejmującej:

Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluorofosforan;
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluoroantymonian;
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy tetrafluoroboran;
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy trifluorometylosulfonian;
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy pentafluorofenyloboran.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także zastosowanie soli



diaryljodoniowych o wzorze ogólnym (1)
w którym

E^- oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , TsO^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$; a znaczenie podstawników od R_1 do R_{11} jest takie jak określono powyżej dla kategorii sole diaryljodoniowe,

jako fotoinicjatorów do fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej.

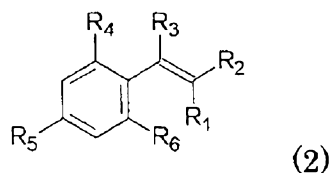
Według korzystnej wersji zastosowania jako fotoinicjatory do fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej stosuje się sole diaryljodoniowe wybrane z grupy obejmującej:

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy heksafluoroantymonian;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy tetrafluoroboran;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy trifluorometylosulfonian;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy tosylian;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy tetrafenyloboran;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2-metylo)-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-metoksy)-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-cyjano)-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-cyjano)-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylo)-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-izopropyl)-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-tertbutyl)-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3]-(E)-2-cyjano-2-winylo-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;
[3-(2-cyjano-3-metoksy-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylijodoniowy heksafluorofosforan;

[3-(2-cyano-2-karboksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [3-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-okso-1-prop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy trifluorometylosulfonian;
 [[2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-2-metylowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [5-(2,2-dicyjano-1-fenyłowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluorofosforan;
 Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluoroantymonian;
 Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy tetrafluoroboran;
 Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy trifluorometylosulfonian;
 Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,6-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan.

W trakcie prowadzenia prac nad solami arylojodoniowymi okazało się nieoczekiwanie, że opracowano nowe związki pośrednie, służące do syntezy soli jodoniowych. Stanowi je podgrupa związków wyłonionych spośród związków z grupy o wzorze ogólnym (2).

Przedmiotem wynalazku są zatem również związki o wzorze ogólnym (2)



w którym

R₁ oznacza –CN, –Br;

R₂ oznacza –CN;

R₃ oznacza –H, –CH₃, –C₂H₅, –CN, –OCH₃;

R₄ oznacza –OCH₃;

R₅, oznacza –H, –OCH₃;

R₆, oznacza –H.

Korzystne związki o wzorze ogólnym (2) wybrane są z grupy obejmującej

2-[metoksy-(2-metoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl;

2-[1-(2-metoksyfenylo)propylideno]propanodinitryl;

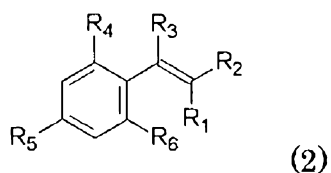
(Z)-2-bromo-3-(2-metoksyfenylo)-prop-2-enonitryl;

2-(2,4-dimetoksyfenylo)eten-1,1,2-trikarbonitryl;

2-[1-(2,4-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl;

2-[metoksy(2,4-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie związków o wzorze ogólnym (2)



w którym

R₁ oznacza –CN, –Br;

R₂ oznacza –CN;

R₃ oznacza –H, –CH₃ –C₂H₅, –CN, –C₆H₅, –OCH₃;

R₄ oznacza –OCH₃;

R₅, oznacza –H, –OCH₃;

R₆, oznacza –H.

do wytwarzania soli diarylojodoniowych.

Według korzystnej wersji zastosowania związku o wzorze ogólnym (2) stosuje się do wytwarzania soli diarylojodoniowych wybranych z grupy obejmującej:

heksafluorofosforan [3-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluorofosforan [3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluorofosforan [3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluorofosforan [2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluoroantymonian [3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluorofosforan [3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

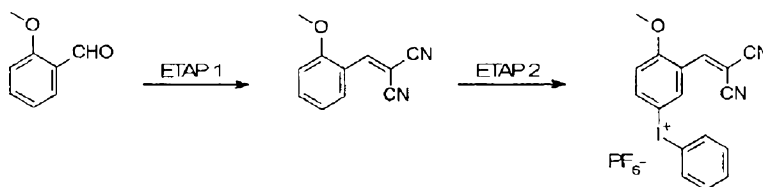
heksafluorofosforan [5-(2,2-dicyjano-1-fenyłowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy.

Wynalazek został bliżej przedstawiony i wyjaśniony w przykładach wykonania.

PRZYKŁADY

Przykład 1

Otrzymywanie wybranych soli diarylojodoniowych według wynalazku skoordynowanych z różnymi anionami i centrum kationowym stanowiącym układ oparty o chromofor [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowy.



ETAP 1 – Synteza – 2-[(2-metoksyfenylo)metylideno]propanodinitrylu.

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

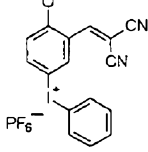
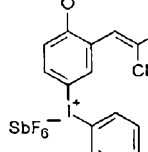
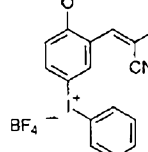
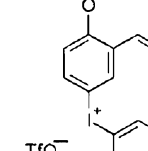
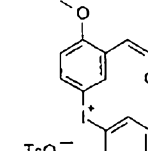
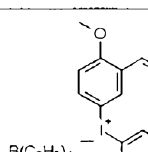
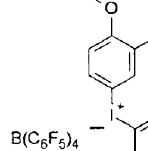
Dane spektralne:

2-[2-metoksyfenyl)-metylideno]-propanodinitryl	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.47 (s, 1H), 7.96 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.70-7.66 (m, 1H), 7.24 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.15 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 158.6, 156.0, 136.5, 128.9, 120.9, 119.9, 114.4, 113.2, 112.4, 81.5, 56.1
--	---

ETAP 2

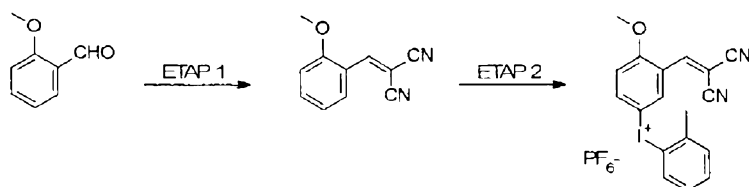
Nienasycony nitryl z poprzedniego etapu (0,1 mola) i (diacetoksyjodo)benzen (0,11 mola) zawieszono w lodowatym kwasie octowym (140 ml) i mieszano w temperaturze 25°C przez 15 minut. Następnie dodano stężonego kwasu siarkowego (0,105 mola) i mieszanie kontynuowano w temperaturze 50°C monitorując postęp reakcji. Po zaniku substratów dodano odpowiedniej soli nieorganicznej w celu otrzymania pożądanego anionu skoordynowanego z centrum kationowym (0,11 mola) i bezwodnik octowy (55 ml). Solami stosowanymi do tego etapu reakcji były KPF₆, NaSbF₆, NaBF₄, CF₃SO₃K, TsONa, (C₆H₅)₄BNa, (C₆F₅)₄BNa. Mieszanie kontynuowano w temperaturze 50°C przez 30 minut, po czym dodano wody (920 ml) i mieszano w temperaturze 25°C przez godzinę. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Powstały osad odfiltrowano, przemyto wodą i wysuszono pod próżnią.

Dane spektralne:

	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.49 (dd, J = 9.0, 2.2 Hz, 1H), 8.24-8.21 (m, 2H), 7.66 (tt, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 7.54-7.49 (m, 2H), 7.35 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 155.6, 142.0, 136.2, 134.9, 132.0, 131.7, 122.9, 117.2, 115.7, 113.6, 112.5, 105.7, 85.4, 56.8 $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 7900 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.49 (dd, J = 9.0, 2.1 Hz, 1H), 8.24-8.21 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.54-7.49 (m, 2H), 7.35 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 155.1, 141.0, 136.4, 135.3, 132.7, 131.2, 123.2, 117.2, 115.7, 113.7, 112.6, 105.2, 85.9, 57.0 $\lambda_{\max} = 352 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 8015 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.49 (dd, J = 8.9, 2.1 Hz, 1H), 8.24-8.21 (m, 2H), 7.66 (tt, J = 7.2, 1.1 Hz, 1H), 7.54-7.49 (m, 2H), 7.35 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 155.2, 141.4, 136.0, 135.3, 132.8, 131.4, 122.8, 116.9, 115.3, 113.9, 113.0, 105.0, 85.2, 56.5 $\lambda_{\max} = 349 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 7860 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.49 (dd, J = 9.1, 2.3 Hz, 1H), 8.24-8.21 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.54-7.49 (m, 2H), 7.35 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 155.1, 141.6, 138.0, 135.9, 133.2, 131.2, 123.0, 122.3, 116.1, 115.8, 113.2, 113.0, 106.2, 84.7, 56.1 $\lambda_{\max} = 352 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 7960 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.66 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.48 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 1H), 8.23-8.20 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 3.93 (s, 3H), 2.28 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 160.4, 155.6, 145.7, 142.0, 137.6, 136.2, 134.9, 132.0, 131.7, 128.0, 125.5, 122.8, 117.2, 115.6, 113.6, 112.4, 105.8, 85.4, 56.8, 20.8
	$\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 7930 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.49 (dd, J = 9.0, 2.1 Hz, 1H), 8.24-8.21 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.54-7.49 (m, 2H), 7.35 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.23-7.10 (m, 8H), 6.95-6.90 (m, 8H), 6.77-6.82 (m, 4H), 3.94 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.6, 158.6, 156.0, 136.5, 128.9, 128.5, 128.1, 124.9, 120.9, 120.4, 114.0, 113.2, 112.9, 81.4, 56.9 $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 7925 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.49 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 1H), 8.24-8.21 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.53-7.48 (m, 2H), 7.36 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 172.0, 160.4, 155.6, 148.7, 146.3, 142.0, 136.7, 136.1, 134.9, 134.4, 132.0, 131.7, 122.9, 117.2, 115.7, 113.6, 112.4, 85.4, 56.8 ¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO) δ -132.4 (d, J = 12.5 Hz, 8F), -161.4 (t, J = 21.4 Hz, 4F), -165.9 (t, J = 19.0 Hz, 8F) $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 7944 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Przykład 2

Otrzymywanie soli jodoniowych z centrum kationowym stanowiącym układ oparty o chromofor [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]aryljodoniowy.



ETAP 1 – Synteza – 2-[(2-metoksyfenylo)metylideno]propanodinitrylu analogiczna jak w przykładzie 1 etap 1.

ETAP 2

Nienasycony nityr z poprzedniego etapu (0,1 mola) i odpowiednią pochodną (diacetoksyjodo)benzenu w ilości 0,11 mola zawieszono w lodowatym kwasie octowym (140 ml). Całość mieszano w temperaturze 25°C przez 15 minut. Następnie dodano stężonego kwasu siarkowego (0,105 mola) i mieszanie kontynuowano w temperaturze 50°C monitorując postęp reakcji. Po zaniku substratów dodano odpowiedniej soli nieorganicznej w celu otrzymania pożądanego anionu skoordynowanego z centrum kationowym (0,11 mola) i bezwodnik octowy (55 ml). Mieszanie kontynuowano w temperaturze 50°C przez 30 minut, po czym dodano wody (920 ml) i mieszano w temperaturze 25°C przez godzinę. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Powstały osad odfiltrowano, przemyto wodą i wysuszono pod próżnią.

Stosując analogiczną procedurę jak w etapie 2 otrzymano sole diaryljodoniowe, których dane spektralne zamieszczone są w tabeli poniżej.

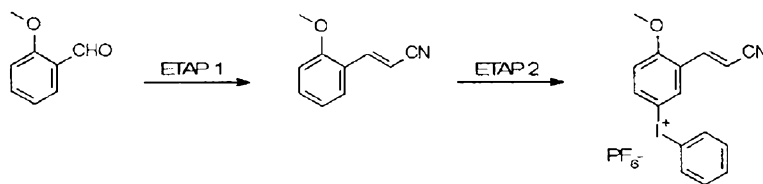
Pochodne (diacetoksyjodo)benzenu były to związki chemiczne wybrane z grupy związków obejmujących diacetoksyjodo-2-metylobenzen, diacetoksyjodo-3-metoksybenzen, diacetoksyjodo-3-cyjanoksybenzen, diacetoksyjodo-4-cyjanoksybenzen, diacetoksyjodo-2,4,6-trimetylobenzen.

Dane spektralne:

	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.59 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.48 (dd, J = 8.9, 2.2 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.59-7.53 (m, 2H), 7.34 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 7.31-7.26 (m, 1H) 3.93 (s, 3H), 2.64 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 160.4, 155.3, 141.8, 140.4, 136.8, 135.9, 132.8, 131.4, 129.3, 122.9, 122.1, 115.7, 113.6, 112.5, 105.1, 85.5, 56.8, 25.0 λ_{max} = 352 nm, ϵ_{max} = 7410 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.65 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.49 (dd, J = 8.8, 2.3 Hz, 1H), 7.88 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.43 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.20 (dd, J = 8.4, 2.5 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.80 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 160.4, 155.6, 141.9, 136.1, 132.5, 126.9, 122.8, 120.4, 117.9, 117.1, 115.7, 113.6, 112.5, 105.8, 85.4, 56.8, 55.9 λ_{max} = 350 nm, ϵ_{max} = 7690 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.51 (dd, J = 9.1, 2.3 Hz, 1H), 8.40 (dt, J = 8.5, 1.6 Hz, 2H), 7.99 (dt, J = 8.5, 1.6 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 172.0, 160.6, 155.8, 142.1, 136.4, 135.6, 135.0, 123.0, 122.0, 117.5, 115.8, 114.6, 113.5, 112.4, 105.9, 85.5, 56.9 λ_{max} = 349 nm, ϵ_{max} = 7820 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.81 (t, 1.6 Hz, 1H), 8.68 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.57-8.54 (m, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.51 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 1H), 8.14 (dt, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.71 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 172.4, 162.1, 155.1, 142.8, 136.4, 136.1, 135.3, 122.8, 122.0, 119.1, 115.9, 114.1, 113.3, 112.7, 104.8, 85.2, 57.3 λ_{max} = 346 nm, ϵ_{max} = 7620 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.59 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.48 (dd, J = 8.9, 2.2 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 1.2 Hz, 2H) 3.91 (s, 3H), 2.62 (s, 6H), 2.47 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 162.1, 154.1, 141.8, 137.2, 137.0, 136.0, 132.1, 131.7, 127.2, 124.1, 122.9, 115.2, 113.3, 113.0, 104.2, 86.1, 56.9, 27.8, 22.0 λ_{max} = 350 nm, ϵ_{max} = 7520 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.66 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.49 (dd, J = 9.0, 2.2 Hz, 1H), 8.13 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 2.93 (sep, J = 6.7 Hz, 1H), 1.17 (d, J = 6.7 Hz, 6H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 160.9, 156.1, 153.5, 142.4, 136.6, 135.5, 130.3, 123.3, 116.1, 114.2, 114.1, 112.9, 106.2, 85.9, 57.3, 33.8, 23.9 λ_{max} = 350 nm, ϵ_{max} = 7350 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.66 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.49 (dd, J = 8.8, 2.2 Hz, 1H), 8.13 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 1.26 (s, 9H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 161.0, 156.1, 153.9, 142.5, 136.6, 135.2, 130.3, 123.5, 115.8, 114.9, 113.2, 112.4, 106.2, 86.5, 57.4, 35.3, 31.3 λ_{max} = 350 nm, ϵ_{max} = 7650 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹

Przykład 3

Otrzymywanie [3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.

**ETAP 1 – Synteza - (E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitrylu.**

Do zawiesiny wodoru sodu (1,7 mola) w bezwodnym tetrahydrofuranie (1360 ml) wkroplono cyjanometylofosfonian dietylu (1,5 mola) kontrolując by temperatura nie przekroczyła 25°C. Następnie dodano roztwór 2-metoksybenzaldehydu (1 mol) w bezwodnym tetrahydrofuranie (680 ml) i całość mieszało w temperaturze 25°C przez godzinę. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Reakcję zakończono przez dodatek nasyconego roztworu chlorku amonu (500 ml). Fazę organiczną oddzielono, fazę wodną ekstrahowano eterem dietylowym (3 x 200 ml). Połączone fazy organiczne przemyto solanką i osuszono nad bezwodnym siarczanem sodu. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt oczyszczono przez destylację próżniową lub krystalizację.

Dane spektralne:

(E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.67 (d, $J = 17.1$ Hz, 1H), 7.61 (dd, $J = 7.7$, 1.6 Hz, 1H), 7.47-7.43 (m, 1H), 7.10 (dd, $J = 8.2$, 6.7 Hz, 1H), 7.00 (td, $J = 7.7$, 0.7 Hz, 1H), 6.43 (d, $J = 17.1$ Hz, 1H), 3.86 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 157.7, 145.7, 143.8, 132.6, 132.4, 128.9, 127.6, 122.0, 120.7, 120.4, 119.1, 111.8, 97.1, 55.7
---	---

ETAP 2 – Synteza – heksafluorofosforanu [3[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego.

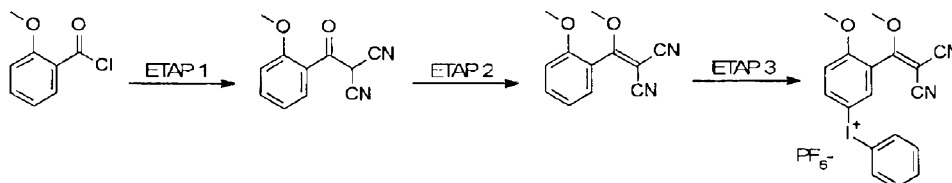
(E)-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enonitryl z poprzedniego etapu (0,1 mola) i (diacetoksyjodo)benzen (0,11 mola) zawieszono w lodowatym kwasie octowym (140 ml) i mieszało w temperaturze 25°C przez 15 minut. Następnie dodano stężonego kwasu siarkowego (0,105 mola) i mieszanie kontynuowano w temperaturze 50°C monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Po zaniku substratów dodano KPF₆ (0,11 mola) i bezwodnik octowy (55 ml). Mieszanie kontynuowano w temperaturze 50°C przez 30 minut, po czym dodano wody (920 ml) i mieszało w temperaturze 25°C przez godzinę. Powstały osad odfiltrowano, przemyto wodą i wysuszono pod próżnią.

Dane spektralne:

	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.55 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 8.31 (dd, $J = 8.9$, 2.5 Hz, 1H), 8.21-8.19 (m, 2H), 7.66 (tt, $J = 7.4$, 1.1 Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 16.9$ Hz, 1H), 7.56-7.51 (m, 2H), 7.26 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 6.53 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 3.91 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 160.0, 143.6, 139.2, 135.8, 134.8, 132.0, 131.8, 125.0, 118.5, 117.0, 115.4, 105.9, 99.9, 56.5 $\lambda_{\text{max}} = 318$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 7360$ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
--	---

Przykład 4

Otrzymywanie [3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.



ETAP 1 – Synteza – 2-(2-metoksybenzoilo)propanodinitrylu.

Do zawiesiny wodoru sodu (0,2 mola) w tetrahydrofuranie (35 ml) ochłodzonej do 0°C dodano roztwór malononitrylu (0,1 mola) w tetrahydrofuranie (35 ml). Następnie dodano roztwór chlorku 2-metoksy-benzoilu (0,1 mola) w tetrahydrofuranie (35 ml) i mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 4 h. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie dodano tyle 1M HCl by pH równe było 3. Całość ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto wodą i solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odfiltrowano, a przesącz zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt, który bez dalszego oczyszczania poddano dalszym etapom syntezy.

ETAP 2 – Synteza – 2-[metoksy(2-metoksyfenylo)metyleno]propanodinitrylu.

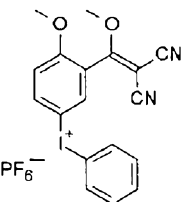
Do roztworu produktu z Etapu 1 (0,05 mola) w mieszaninie dioksanu (150 ml) [alternatywnie tetrahydrofuranu] i wody (30 ml) dodano wodorowęglan sodu (0,2 mola), a następnie siarczan dimetylu (0,15 mola). Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano do wrzenia przez 2 h. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto wodą i solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, a filtrat zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując czysty produkt.

Dane spektralne:

2-[metoksy-(2-metoksyfenylo)-metyleno]-	$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 7.69-7.65 (m, 1H), 7.51 (dd, J = 7.7, 1.81 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.17 (td, J = 7.1, 0.9 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.80 (s, 3H)
propanodinitryl	$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO) δ 185.5, 156.0, 134.6, 130.3, 121.0, 116.3, 113.3, 112.2, 111.9, 65.8, 60.4, 56.1

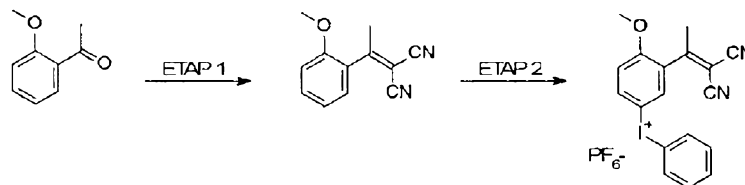
ETAP 3 – Synteza [3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowano analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.54-8.51 (m, 2H), 8.19-8.16 (m, 2H), 7.64 (tt, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.50 (tt, J = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.45-7.43 (m, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.77 (s, 3H) $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO) δ 160.6, 149.3, 139.2, 135.2, 132.3, 131.2, 122.1, 117.8, 116.2, 114.0, 113.0, 104.3, 75.1, 61.2 λ_{max} = 252 nm, ϵ_{max} = 20000 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
---	---

Przykład 5

Otrzymywanie [3-(2,2-dicyjanol-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.

**ETAP 1 – Synteza 2-[1-(2-metoksyfenylo)etylideno]propanodinitrylu.**

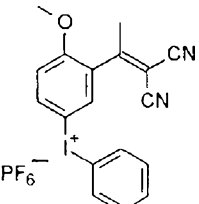
2'-metoksyacetofenon (1 mol), malononitryl (1 mol) oraz octan amonu (0,5 mol) rozpuszczono w toluenie (1500 ml) i kwasie octowym (300 ml). Następnie całość ogrzewano w temperaturze wrzenia pod aparatem Deana-Starka do osiągnięcia całkowitej konwersji. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii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

Dane spektralne:

2-[1-(2-metoksyfenyl)-etylideno]-propanodinitryl.	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.55-7.51 (m, 1H), 7.39 (dd, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.09 (td, J = 7.3, 0.8 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 176.6, 155.4, 132.8, 128.6, 125.2, 120.6, 112.7, 112.6, 112.2, 86.0, 55.7, 24.4
---	---

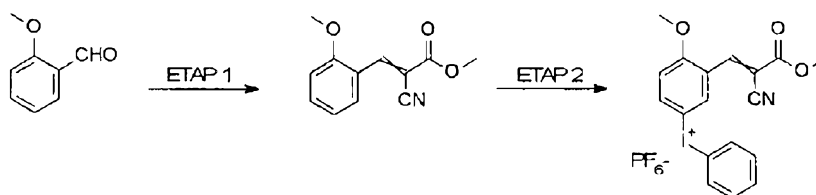
ETAP 2 – Syntezę [3-2,2-dicyjano-1-metylowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowano analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.43-8.37 (m, 2H), 8.19 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.65 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.51 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 2.54 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 173.8, 158.2, 139.9, 135.2, 134.8, 132.0, 131.7, 127.9, 117.0, 115.7, 112.2, 112.1, 105.4, 87.5, 56.3, 24.1 λ_{max} = 320 nm, ϵ_{max} = 3420 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
---	---

Przykład 6

Otrzymywanie [3-[2-cyjano-3-metoksy-3-oksoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo] fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.



ETAP 1 – Synteza 2-cyjano-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enolanu metylu.

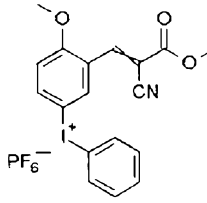
2-metoksybenzaldehyd (1 mol) i cyanoooktan metylu (1 mol) rozpuszczono w metanolu (500 ml), dodano piperydynę (0,1 mola) i całość mieszano w temperaturze 25°C przez 4 godziny. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Odparowano substancje lotne, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu, otrzymując produkt w postaci mieszaniny izomerów E/Z.

Dane spektralne:

2-cyjano-3-(2-metoksyfenylo)prop-2-enolan metylu	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.59 (s, 1H), 8.12 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.67-7.63 (m, 1H), 7.23 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.15 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.86 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 163.0, 159.4, 149.5, 136.1, 129.0, 121.3, 120.2, 116.1, 112.7, 102.4, 56.6, 53.8
--	--

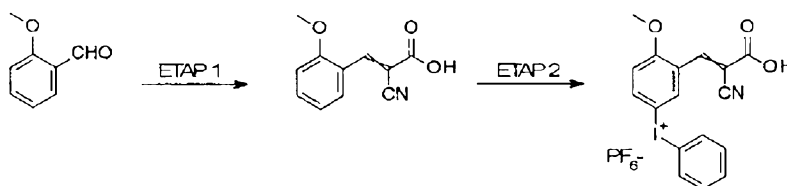
ETAP 2 – Synteza [3-[2-cyjano-3-metoksy-3-oksoprop-1-enylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforanu realizowano analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.75 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.46 (dd, J = 9.1, 2.2 Hz, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.26-8.23 (m, 2H), 7.66 (tt, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 7.52 (tt, J = 7.6, 1.7 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.88 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 162.2, 161.1, 148.7, 141.7, 136.2, 135.4, 132.5, 132.2, 123.5, 117.6, 116.0, 115.3, 106.2, 106.1, 57.3, 54.1 $\lambda_{\max} = 342 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 6300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
---	--

Przykład 7

Otrzymywanie – [3-[2-cyano-2-karboksy-winylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.

**ETAP 1 – Synteza – 2-cyano-2-karboksy-3-(2-metoksyfenylo)etenu.**

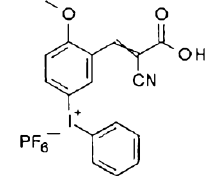
2-metoksybenzaldehyd (1 mol) i cyjanooctan metylu (1 mol) rozpuszczono w metanolu (500 ml), dodano piperydynę (0,1 mola) i całość mieszano w temperaturze 25°C przez 4 godziny. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie dodano wodę (150 ml) i węglan potasu (1 mol), następnie mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 1 h. Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną przemyto octanem etylu, warstwę wodną zakwaszono stężonym kwasem solnym i całość ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odfiltrowano, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując czysty produkt w postaci mieszaniny izomerów E/Z.

Dane spektralne:

2-cyano-2-karboksy-3-(2-metoksyfenylo)eten	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.56 (s, 1H), 8.12 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.65-7.61 (m, 1H), 7.22 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.14 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 163.8, 159.1, 148.8, 135.6, 128.9, 121.2, 120.4, 116.6, 112.6, 103.9, 56.5
--	--

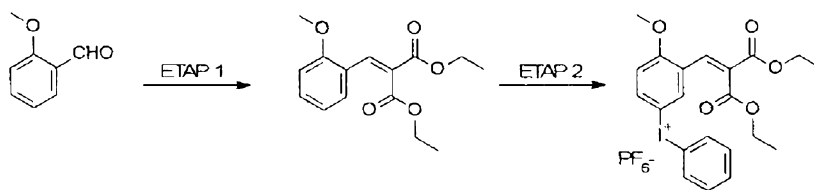
ETAP 2 – Synteza [3-[2-cyano-2-karboksywinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowano analogicznie do procedury opisanej dla przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.68 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.36 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 1H), 8.25-8.22 (m, 2H), 8.17 (s, 1H), 7.65 (tt, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 7.51 (tt, J = 7.6, 1.5 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 162.8, 160.5, 144.2, 140.3, 137.6, 135.8, 135.4, 132.3, 132.1, 131.1, 128.2, 124.9, 117.9, 117.4, 115.5, 106.5, 57.0 $\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 5700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
---	--

Przykład 8

Otrzymywanie [3-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.



ETAP 1 – Synteza – 2-[(2-metoksyfenylo)metyleno]malonianu dietylu 2-metoksybenzaldehyd (1 mol) i malonian dietylu (1 mol) rozpuszczono w etanolu (500 ml), dodano piperydynę (0,1 mola) i całość mieszano w temperaturze 25°C przez 4 godziny. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie dodano wodę (1000 ml) i mieszaninę ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto wodnym roztworem wodorosiarczku potasu, wodą, wodorowęglanem sodu, wodą i solanką, następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, filtrat odparowano otrzymując czysty produkt w postaci lepkiej cieczy. Dane spektralne:

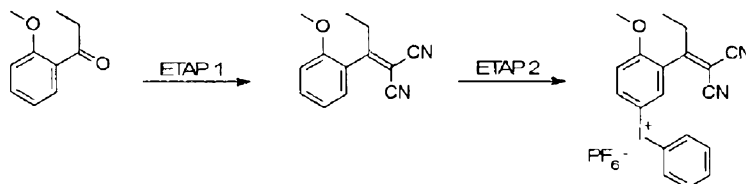
2-[(2-metoksyfenylo)metyleno]malonian dietylu	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.90 (s, 1H), 7.49-7.45 (m, 1H), 7.31 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.00 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 4.23 (quint, J = 7.0 Hz, 4H), 3.85 (s, 3H), 1.25 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 1.17 (t, J = 7.1 Hz, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 166.2, 164.1, 158.1, 137.4, 133.1, 129.0, 126.3, 121.5, 121.0, 112.1, 61.8, 61.6, 56.1, 14.5, 14.2
---	--

ETAP 2 – Synteza [3-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksopropenylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowano analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2. Dane spektralne:

	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.33 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 1H), 8.20-8.17 (m, 2H), 8.03 (dd, J = 2.4, 0.6 Hz, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.66 (tt, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.53 (tt, J = 7.8, 2 Hz, 2H), 7.26 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 4.25 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 4.08 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.07 (t, J = 7.1 Hz, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 165.1, 163.7, 160.1, 139.6, 136.7, 136.2, 135.3, 132.3, 132.1, 128.9, 125.2, 117.8, 115.3, 106.3, 62.1, 61.8, 56.8, 14.4, 14.2 $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 6900 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
--	--

Przykład 9

Otrzymywanie [3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu



ETAP 1 – Synteza – 2-[1-(2-metoksyfenylo)propylideno]propanodinitrylu.

2'-metoksypropiofenon (1 mol), malononitryl (1 mol) oraz octan amonu (0,5 mol) rozpuszczono w toluenie (1500 ml) i kwasie octowym (300 ml). Następnie całość ogrzewano w temperaturze wrzenia pod aparatem Deana Starka do osiągnięcia całkowitej konwersji. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną przemyto wodą

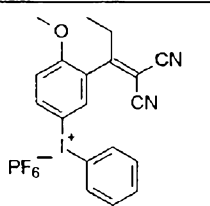
i solanką, następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu.

Dane spektralne:

2-[1-(2-metoksyfenyl)-propylidenol]propanodinitryl	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.55-7.51 (m, 1H), 7.40 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.09 (td, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.60 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 0.92 (t, J = 7.5 Hz, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 182.0, 156.1, 133.2, 129.3, 124.1, 121.1, 113.1, 112.9, 112.6, 86.1, 56.3, 30.9, 12.2
--	---

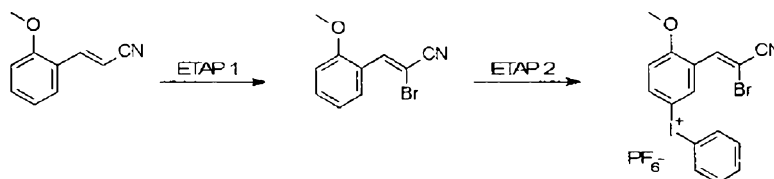
ETAP 2 – Synteza [3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowana analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.40 (dd, J = 8.9 Hz, 1H), 8.35 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 8.19-8.16 (m, 2H), 7.64 (tt, J = 7.45, 1.2 Hz, 1H), 7.50 (tt, J = 7.6, 1.5 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 2.89 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 0.90 (t, J = 7.7 Hz, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 179.2, 158.7, 140.2, 136.2, 135.1, 132.3, 132.1, 126.8, 118.1, 115.9, 112.6, 112.3, 106.6, 87.6, 57.1, 30.6, 12.0 λ_{max} = 330 nm, ϵ_{max} = 3250 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
---	---

Przykład 10

Otrzymywanie [3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.

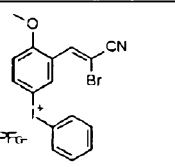


ETAP 1 – Synteza (Z)-2-bromo-3-(2-metoksyfenylo)-prop-2-enonitrylu.

Do roztworu 2'-metoksycynamononitrylu (0,01 mol) w chloroformie (30 ml) dodano elementarny brom (0,005 mol) w 0°C i mieszano do zaniku substratu. Następnie dodano wodny roztwór NaHSO₃ i całość ekstrahowano chloroformem, połączone warstwy organiczne przemyto solanką i wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, a filtrat zateżono. Pozostałość rozpuszczono w toluenie (10 ml) i dodano trietyloaminy (0,012 mol) i mieszano 30 min w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną bezpośrednio oczyszczono przy pomocy chromatografii kolumnowej otrzymując olej, który z czasem skrzystalizował.

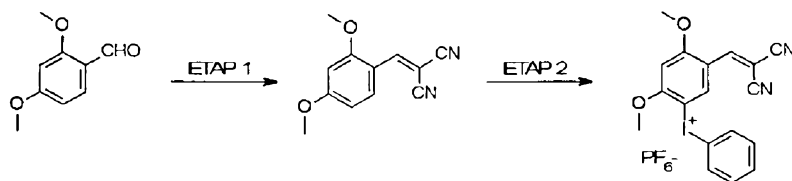
ETAP 2 – Procedura syntezy analogiczna jak dla Przykładu 1 – [3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan.

Dane spektralne:

	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.57 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 8.39 (dd, J = 8.9, 2.3 Hz, 1H), 8.24-8.21 (m, 2H), 8.00 (s, 1H), 7.65 (tt, J = 7.4, 1.5 Hz, 1H), 7.50 (tt, J = 7.6, 1.4 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 159.7, 144.6, 140.1, 135.9, 135.4, 132.4, 132.1, 125.4, 117.6, 115.7, 115.6, 106.1, 88.0, 57.0 λ_{max} = 318 nm, ϵ_{max} = 5100 dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
---	--

Przykład 11

Otrzymywanie [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.



ETAP 1 – Synteza 2-[(2,4-dimetoksyfenylo)metylideno]propanodinitrylu.

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

Dane spektralne:

2-[(2,4-dimetoksyfenylo)-metylideno]-propanodinitryl	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.26 (s, 1H), 8.04 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.78 (dd, J = 8.9, 2.3 Hz, 1H), 6.73 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.91 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 166.8, 161.3, 153.8, 130.5, 115.2, 114.2, 113.1, 107.7, 98.3, 75.8, 56.3, 56.1
--	---

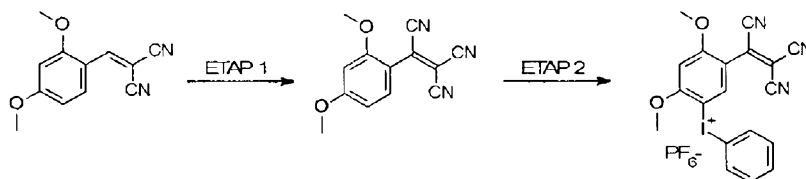
ETAP 2 – Synteza [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowana analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.79 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.14-8.11 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.52-7.47 (m, 2H), 6.96 (s, 1H), 4.09 (s, 3H), 4.01 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.4, 163.0, 154.7, 138.6, 135.4, 132.4, 132.1, 117.0, 115.8, 114.8, 113.7, 98.0, 97.7, 81.2, 65.4, 58.6, 57.5 $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 16540 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.80 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.14-8.12 (m, 2H), 7.64 (tt, J = 7.3, 1.1 Hz, 1H), 7.52-7.49 (m, 2H), 6.95 (s, 1H), 4.10 (s, 3H), 4.01 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.5, 163.0, 154.9, 138.4, 135.5, 132.4, 132.1, 117.0, 115.9, 114.8, 113.7, 98.2, 97.8, 81.2, 65.4, 58.4, 57.6 $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 16250 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.78 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.14-8.11 (m, 2H), 7.64 (tt, J = 7.3, 1.1 Hz, 1H), 7.50-7.45 (m, 2H), 6.95 (s, 1H), 4.09 (s, 3H), 4.02 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.2, 163.5, 154.5, 138.8, 135.0, 132.6, 132.1, 117.2, 116.2, 115.1, 114.2, 98.4, 97.9, 81.5, 65.4, 58.6, 57.5 $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 15950 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) 8.78 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.14-8.11 (m, 2H), 7.64 (tt, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.52-7.48 (m, 2H), 6.95 (s, 1H), 4.11 (s, 3H), 4.02 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.6, 163.2, 154.6, 138.9, 135.1, 132.4, 132.3, 122.5, 116.8, 115.4, 114.8, 113.8, 98.2, 97.7, 81.7, 65.2, 58.9, 57.1 $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 16050 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.79 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.13-8.10 (m, 2H), 7.66 (tt, J = 7.2, 1.1 Hz, 1H), 7.55-7.48 (m, 2H), 6.70 (s, 1H), 4.12 (s, 3H), 4.14 (s, 3H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.2, 163.8, 155.3, 149.0, 146.7, 139.5, 138.2, 135.1, 133.4, 132.4, 132.3, 117.2, 116.0, 114.8, 113.2, 98.3, 97.1, 81.4, 65.5, 58.3, 57.6 ¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO) δ -132.6 (d, J = 12.5 Hz, 8F), -161.5 (t, J = 21.4 Hz, 4F), -165.8 (t, J = 19.0 Hz, 8F) $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 16600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Przykład 12

Otrzymywanie [2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylo]-enylojodoniowego heksafluorofosforanu.

**ETAP 1 – Synteza – 2-(2,4-dimetoksyfenyl)eten-1,1,2-trikarbonitrylu.**

Alkilidenomalononitryl uzyskany wg procedury z Przykładu 10 (Etap 1 – otrzymywanie 2-[2,4-dimetoksyfenyl)metylideno]propanodinitryl) (0,465 mol) rozpuszczono w dimetyloformamidzie (1500 ml), następnie dodano roztwór KCN (0,465 mol) w wodzie (50 ml), całość mieszano 10 min w temperaturze pokojowej.

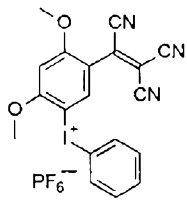
Następnie dodano octan ołowiu(IV) (0,465 mol) i kontynuowano mieszanie przez 30 min. Dodano wodę (3000 ml) i całość ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem sodu. Środek suszący odsączono, filtrat zatężono na wyparce, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC).

Dane spektralne:

2-(2,4-dimetoksyfenyl)-eten-1,1,2-trikarboniyl	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.71 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 6.83-6.80 (m, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.91 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 166.6, 159.7, 137.2, 132.8, 114.2, 112.5, 111.9, 110.5, 107.7, 99.1, 93.5, 56.4, 56.2
--	---

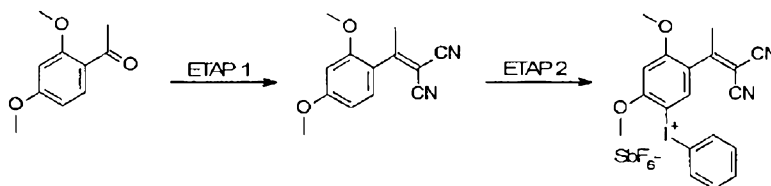
ETAP 2 – Synteza [2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowana analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 1H), 8.11 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.65 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.05 (s, 1H), 4.12 (s, 3H), 4.06 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 172.4, 163.2, 163.1, 140.0, 137.6, 136.5, 135.4, 132.5, 132.2, 131.1, 117.1, 114.1, 112.6, 112.3, 111.7, 98.6, 97.9, 97.6, 58.8, 57.8 $\lambda_{\text{max}} = 397$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 8140$ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
---	--

Przykład 13

Otrzymywanie [3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-2,4-dimetoksyfenyl]-fenylojodoniowego heksafluoroantymonianu.



ETAP 1 – Synteza – 2-[1-(2,4-dimetoksyfenyl)etylideno]propanodinitrylu.

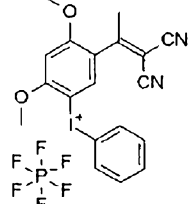
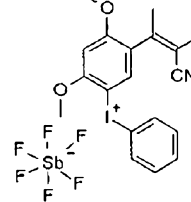
2,4'-dimetoksyacetofenon (1 mol), malononitryl (1 mol) oraz octan amonu (0,5 mol) rozpuszczono w toluenie (1500 ml) i kwasie octowym (300 ml). Następnie całość ogrzewano w temperaturze wrzenia pod aparatem Deana-Starka do osiągnięcia całkowitej konwersji. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną przemyto wodą i solanką, następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu.

Dane spektralne:

2-[1-(2,4-dimetoksyfenyl)-etylideno]propanodinitryl	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.39 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.73 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.68 (dd, $J = 8.7, 2.4$, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 2.54 (s, 3H)
---	--

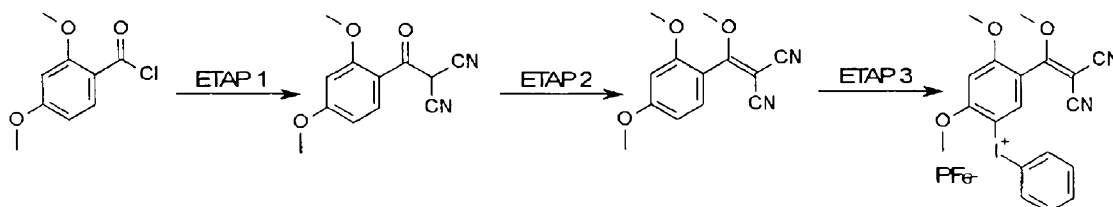
ETAP 2 – Synteza [3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-2,4-dimetoksyfenyl]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowana analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.48 (s, 1H), 8.11-8.07 (m, 2H), 7.66 (tt, J = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.51 (tt, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 6.98 (s, 1H), 4.07 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 2.55 (s, 3H) $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO) δ 174.3, 158.6, 140.4, 136.0, 135.3, 132.4, 132.2, 128.4, 117.5, 116.1, 112.7, 112.6, 105.9, 88.0, 57.1, 24.6 λ_{max} = 310 nm, ϵ_{max} = 2800 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
	$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.47 (s, 1H), 8.11-8.08 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.50 (tt, J = 7.6, 1.5 Hz, 2H), 6.99 (s, 1H), 4.07 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO) δ 174.5, 158.6, 140.1, 136.2, 135.4, 132.6, 132.2, 128.0, 117.6, 116.0, 112.9, 112.6, 106.1, 88.2, 57.2, 24.6 λ_{max} = 310 nm, ϵ_{max} = 2850 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

Przykład 14

Otrzymywanie [3-(2,2-dicyano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu

**ETAP 1 – Synteza – 2-(2,4-dimetoksybenzoilo)propanodinitrylu.**

Do zawiesiny wodoru sodu (0,2 mola) w tetrahydrofuranie (35 ml) ochłodzonej do 0°C dodano roztwór malononitrylu (0,1 mola) w tetrahydrofuranie (35 ml). Następnie dodano roztwór chlorku 2,4-dimetoksybenzoilu (0,1 mola) w tetrahydrofuranie (35 ml) i mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 4h. Następnie dodano tyle 1M HCl by pH równe było 3. Całość ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto wodą i solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odfiltrowano, a przesącz zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt, który bez dalszego oczyszczania poddano dalszym etapom syntezy.

ETAP 2 – Synteza – 2-[metoksy-(2,4-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitrylu.

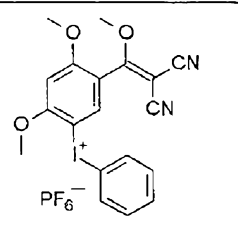
Do roztworu produktu z Etapu 1 (0,05 mola) w mieszaninie dioksanu (150 ml) i wody (30 ml) dodano wodorowęglan sodu (0,2 mola), a następnie siarczan dimetylu (0,15 mola). Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano do wrzenia przez 2 h. Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto wodą i solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, a filtrat zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując czysty produkt.

Dane spektralne:

2-[metoksy-(2,4-dimetoksyfenylo)-metyleno]-propanodinitryl	$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 7.69-7.65 (m, 1H), 7.51 (m), 7.30(m, 1H), 7.19 (m, 1H), 4.05 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.81 (s, 3H),
--	---

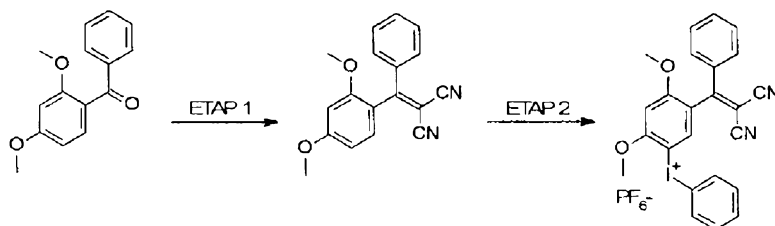
ETAP 3 – Synteza [3-(2,2-dicyano-1-metoksy-winylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowana analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 1H), 8.11 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.65 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.05 (s, 1H), 4.12 (s, 3H), 4.06 (s, 3H) $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO) δ 160.6, 149.3, 139.2, 135.2, 132.3, 131.2, 122.1, 117.8, 116.2, 114.0, 113.0, 104.3, 75.1, 61.2, 58.5, 52.8 $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 21000$ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
---	--

Przykład 15

Otrzymywanie [5-(2,2-dicyano-1-fenylowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.

**ETAP 1 – Synteza 2-[(2,4-dimetoksyfenylo)fenylo-metyleno]propanodinitrylu.**

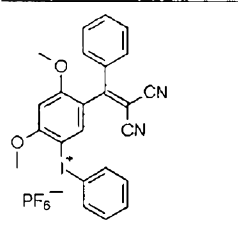
(2,4-dimetoksyfenylo)-fenylo-metanon (0,10 mol) oraz malononitryl (0,25 mol) rozpuszczono w dichlorometanie (600 ml), następnie mieszaninę ochłodzono w łaźni lodowej. Wkroplono chlorek tytanu(IV) (0,50 mol) oraz pirydynę (185 ml) w takim tempie, by temperatura nie przekroczyła 15°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 16 h w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Ostrożnie dodano 10% kwas solny (1000 ml) i całość ekstrahowano chlorkiem metylenu, warstwy organiczne połączone, przemyto wodą i solanką, następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu. Środek suszący odfiltrowano, a filtrat załężono do sucha. Pozostałość przekrystalizowano z metanolu.

Dane spektralne:

2-[(2,4-dimetoksyfenylo)-fenylo-metyleno]propanodinitryl	$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 7,61 (tt, $J = 7.1, 1.4$ Hz, 1H), 7,53 (tt, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 2H), 7,52-7,47 (m, 2H), 7,30 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1H), 7,23 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7,11 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H), 4,04 (s, 3H), 3,79 (s, 3H) $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO) δ 172.6, 157.1, 136.3, 134.0, 132.9, 131.3, 129.6, 129.3, 125.4, 121.2, 114.4, 114.2, 113.0, 84.5, 83.9, 56.7, 56.3
--	---

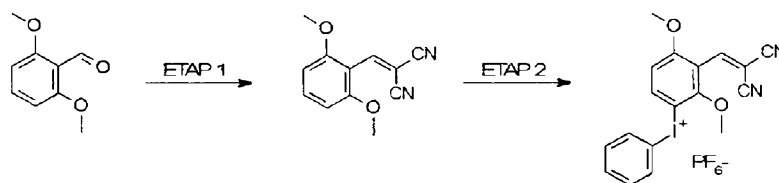
ETAP 2 – Synteza [5-(2,2-dicyano-1-fenylowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowana analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.38 (s, 1H), 8.08-8.05 (m, 2H), 7.68-7.62 (m, 2H), 7.56 (tt, $J = 7.5, 1.6$ Hz, 2H), 7.52-7.45 (m, 4H), 7.01 (s, 1H), 4.09 (s, 3H), 3.82 (s, 3H) $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO) δ 169.8, 162.8, 161.5, 140.1, 135.9, 135.2, 133.3, 132.3, 132.1, 129.8, 129.4, 119.9, 117.0, 114.3, 98.4, 96.9, 84.3, 58.3, 57.4 $\lambda_{\text{max}} = 345$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 8850$ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
---	--

Przykład 16

Otrzymywanie [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,6-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu.



ETAP 1 – Synteza 2-[(2,6-dimetoksyfenylo)metylideno]propanodinitrylu.

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

Dane spektralne:

2-[(2,6-dimetoksyfenylo)-metylideno]-propanodinitryl	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.24 (s, 1H), 7.59 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.88 (s, 6H)
--	--

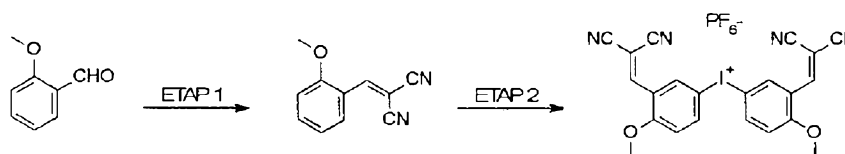
ETAP 2 – Synteza [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,6-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowego heksafluorofosforanu realizowana analogicznie do procedury opisanej dla Przykładu 1 w etapie numer 2.

Dane spektralne:

	^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.58 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.17-8.14 (m, 2H), 7.65 (tt, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H), 7.50 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.85 (s, 3H) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 162.3, 158.5, 154.9, 142.1, 135.2, 132.4, 132.2, 117.4, 115.5, 113.9, 112.4, 111.5, 104.5, 90.1, 64.9, 57.4 $\lambda_{\text{max}} = 330$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 4800$ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
--	---

Przykład 17

Otrzymywanie symetrycznych pochodnych soli diarylojodoniowej według wynalazku.



ETAP 1 – Synteza realizowana zgodnie z procedurą zamieszczoną w przykładzie 1 etap numer 1.

ETAP 2 – Synteza symetrycznych soli Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]jodoniowych skoordynowanych z różnymi anionami.

Jodan potasu (0,05 mol) zmieszano z kwasem octowym (100 ml) i bezwodnikiem octowym (30 ml), następnie dodano stężony kwas siarkowy (7,2 ml) i całość mieszano 5 min w temperaturze pokojowej. Dodano produkt z poprzedniego etapu (0,10 mol) i kontynuowano mieszanie przez 12 h. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie dodano soli w celu otrzymania pożądanego anionu skoordynowanego z centrum kationowym (0,06 mol), mieszano 10 min, dodano wodę (500 ml), a powstały osad odsączono, przemyto wodą i eterem dietylowym, wysuszono pod próżnią otrzymując czysty produkt.

Solami stosowanymi do tego etapu reakcji były NaPF₆, KSbF₆, KBF₄, CF₃SO₃Na, (C₆F₅)₄BLi.

Dane spektralne:

	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.61 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.50 (s, 2H), 8.45 (dd, J = 9.1, 1.9 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 3.94 (s, 6H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 160.9, 156.2, 142.2, 136.4, 123.3, 116.1, 114.0, 112.9, 107.0, 85.8, 57.3 $\lambda_{\max} = 351 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 14000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.60 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 8.49 (s, 2H), 8.44 (dd, J = 9.1, 2.2 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 3.93 (s, 6H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 162.0, 156.6, 142.2, 136.4, 123.3, 116.3, 114.2, 112.6, 107.0, 85.2, 57.3 $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 14750 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.62 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 8.51 (s, 2H), 8.45 (dd, J = 9.1, 2.0 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 3.92 (s, 6H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 160.8, 156.3, 142.5, 136.1, 123.3, 116.0, 114.1, 112.9, 107.2, 85.7, 57.4 $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 14400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.62 (d, 2H), 8.49 (s, 2H), 8.44 (dd 2H), 7.35 (d, 2H), 3.93 (s, 6H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 160.7, 156.2, 142.3, 136.9, 123.0, 122.7, 116.0, 114.2, 113.1, 107.2, 85.8, 57.5 $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 13900 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.60 (d, 2H), 8.51 (s, 2H), 8.46 (dd 2H), 7.37 (d, 2H), 3.95 (s, 6H) ¹³ C NMR (101 MHz, DMSO) δ 160.8, 156.0, 149.8, 146.7, 142.5, 139.8, 136.3, 133.4, 123.3, 116.0, 114.5, 112.8, 107.2, 85.8, 57.5 $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 14150 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Przykład 18

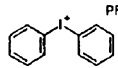
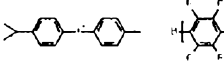
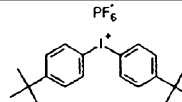
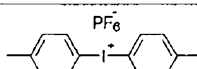
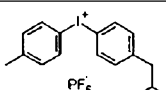
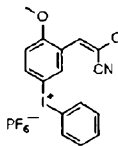
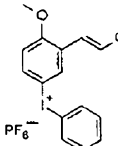
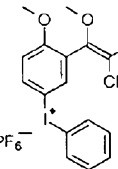
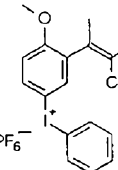
Badania charakterystyki absorpcji otrzymanych soli jodoniowych w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji fotoinicjatorów procesów polimeryzacji.

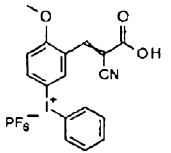
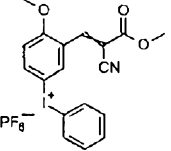
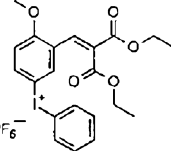
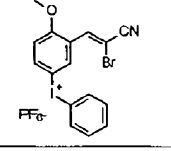
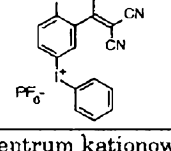
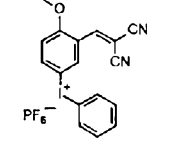
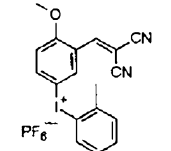
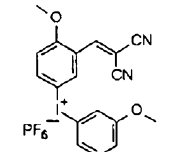
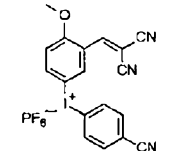
Badania absorpcji

Do pomiarów absorpcji badanych soli diaryljodoniowych 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.

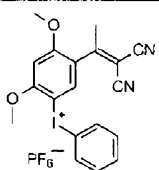
W celu zbadania skuteczności związków będących przedmiotem wynalazku w roli fotoinicjatorów przeprowadzono pomiary ich molowych współczynników ekstynkcji w funkcji długości fali i następnie porównano otrzymane wartości z wartościami tego samego parametru dla fotoinicjatorów handlowych z tym samym lub innym anionem dane zawarto w tabeli numer 2. Pomiar molowych współczynników ekstynkcji dokonano i dane zestawiono w tabeli także w odniesieniu do charakterystycznych długości fali emisji średniociśnieniowych lamp rtęciowych tj. przy 365 nm oraz do charakterystycznych długości fali emisji diod UV-LED 365 nm oraz Vis-LED 405 nm, w funkcji maksimum absorpcji danego związku użytego w roli fotoinicjatora.

Tabela numer 2. Parametry ilościowe opisujące właściwości absorpcyjne soli jodoniowych będących przedmiotem niniejszego wynalazku oraz komercyjnie dostępnych fotoinicjatorów.

Nr związku	Numer	Struktura	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	ϵ_{365} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	ϵ_{405} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Inicjatory handlowe						
HIP	Referencje		228	14600	0	0
Rhodosil 2074			237	17470	0	0
Speedcure 938			242	16503	0	0
Omnicat 440			241	13830	0	0
Irgacure 250			242.1	14522	0	0
Fotoinicjatory kationowe z centrum kationowym [3((E)-winylo]-4-metoksyfenylo]fenylojodoniowym						
UKŁAD PODSTAWOWY: [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]- fenylojodoniowy heksafluorofosforan	23-182		350	7900	6250	350
[3((E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]- fenylojodoniowy heksafluorofosforan	24-178		318	7360	150	0
[3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]- fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-029		252	20000	0	0
[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]- fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-018		312	3600	0	0

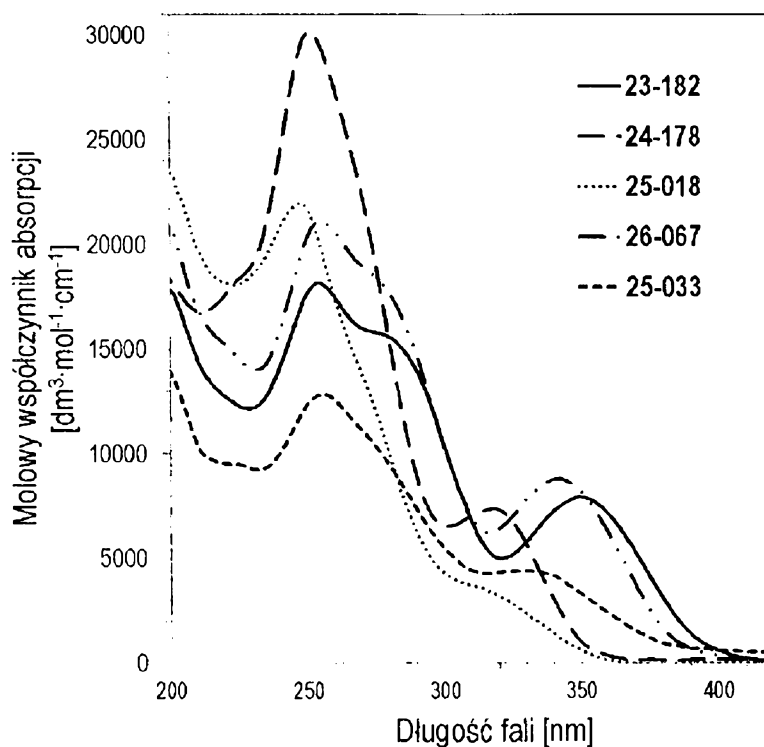
[3-(2-cyano-2-karboksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-033		328	4400	1900	270
[3-(2-cyano-3-metoksy-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	26-067		342	8800	5000	270
[3-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	26-075		308	6100	200	0
[3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	26-094		319	5500	485	150
[3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	27-024		247	23200	220	70
Fotoinicjatory kationowe z centrum kationowym stanowiącym układ oparty o chromofor [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]arylojodoniowy						
UKŁAD PODSTAWOWY: [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	23-182		350	7900	6250	350
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2-metylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-174		350	8250	6700	145
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-metoksy)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-182		349	7000	5600	175
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-cyano)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-185		348	7600	5700	99

[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-cyano)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-175		348	7600	5750	200
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	28-027		350	6000	5300	560
Fotoinicjatory stanowiące korzystne odmiany soli diarylojodoniowych będących przedmiotem wynalazku sprzężone z różnymi chromoforami.						
UKŁAD PODSTAWOWY: [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	23-182		350	7900	6250	350
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-144		360	17000	16650	1300
Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluorofosforan	18-115		348	13400	10500	650
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,6-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-032		295	12100	1580	155
Fotoinicjatory kationowe z centrum kationowym [2,4-dimetoksy-5-winylfenylo]fenylojodoniowym, które zawierają różne podstawniki przy ugrupowaniu winylowym						
UKŁAD PODSTAWOWY nr 2: [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-144		360	17000	16650	1300
[2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-009		392	8300	5600	7700

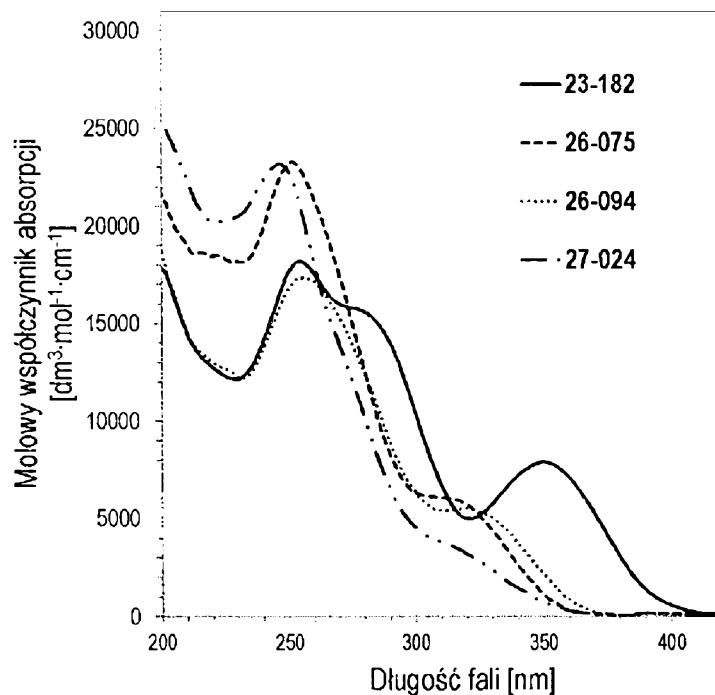
[2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-2-metylo-winylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-019		305	8400	1450	185
---	--------	---	-----	------	------	-----

Handlowe fotoinicjatory jodoniowe, których parametry zostały zaprezentowane w tabeli numer 2, zawierają w swej strukturze jedynie grupy fenyłowe i nie absorbują światła o długości fali powyżej 300 nm. Wynika stąd, że charakterystyki absorpcji nowych soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku są dużo lepiej dopasowane do charakterystyk emisji przemysłowych źródeł światła UV a także Vis, niż w przypadku dotychczas stosowanych handlowych fotoinicjatorów polimeryzacji. Stanowi to rozwiązanie problemu technologicznego, dotyczącego złego dopasowania charakterystyki absorpcji komercyjnych fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej do charakterystyki emisji źródeł światła, stosowanych w przemyśle.

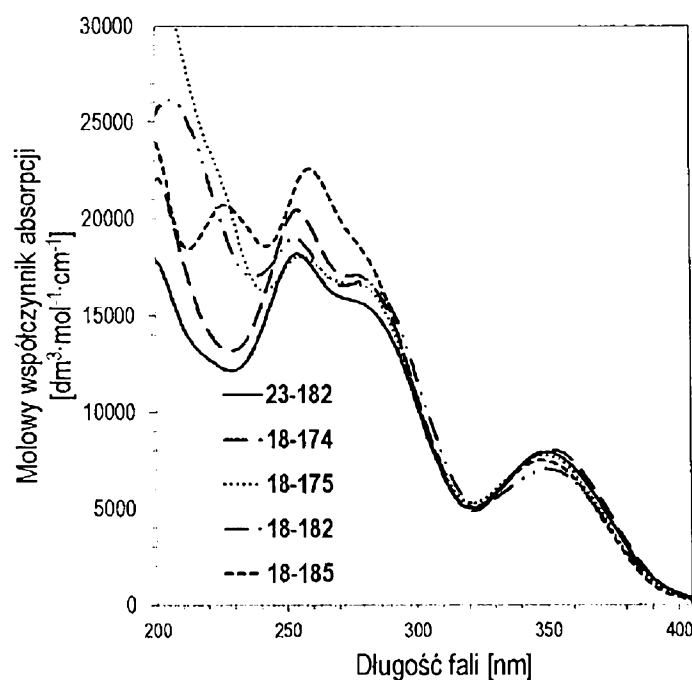
Analiza spektroskopowa wykazała, że wszystkie z otrzymanych związków absorbują w zakresie UV-VIS sięgającym do nawet 420 nm (Wykresy 4–9). Z kolei położenie pasm absorpcyjnych oraz ich intensywność zależą w głównej mierze od struktury badanych pochodnych jodoniowych oraz tylko i wyłącznie od budowy centrum kationowego. Najbardziej długofalowe pasmo absorpcji odnotowano dla związków 18–144 (Wykres 7) oraz 25–009 (Wykres 9). Związki te mogą być wykorzystane jako fotoinicjatory pracujące w zakresie widzialnym nawet do 420 nm.



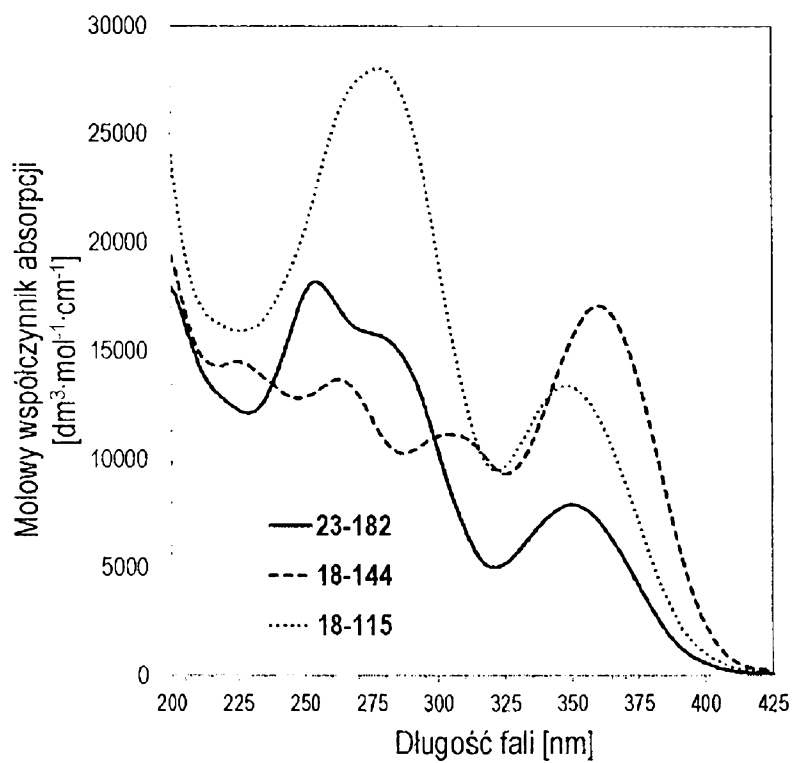
Wykres 4. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z centrum kationowym [3l(E)-winylo]-4-metoksifynylofenylojodoniowym, które zawierają różne podstawniki przy ugrupowaniu winylowym cz. 1.



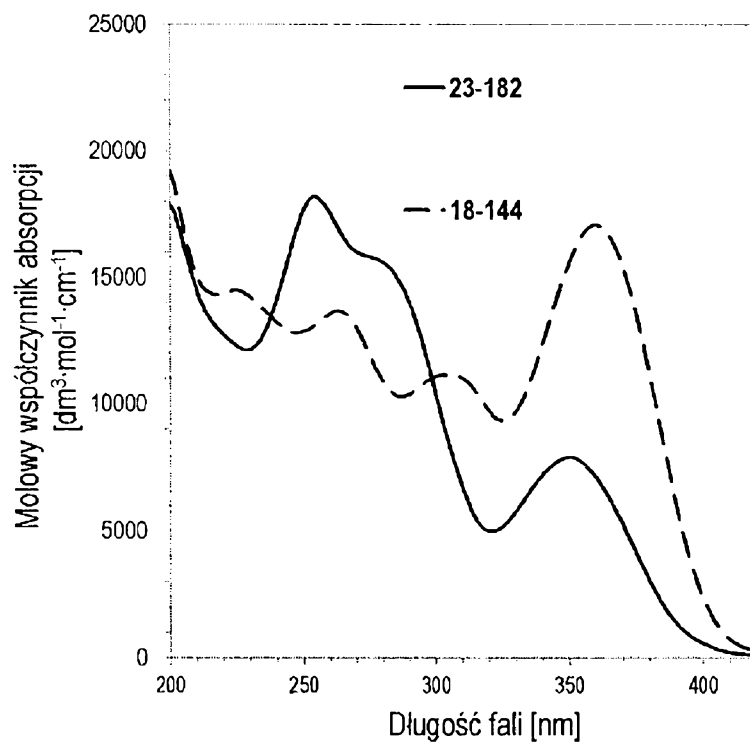
Wykres 5. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z centrum kationowym [3(E)-winylo]-4-metoksyfenylojarylojodoniowym, które zawierają różne podstawniki przy ugrupowaniu winylowym cz.2.



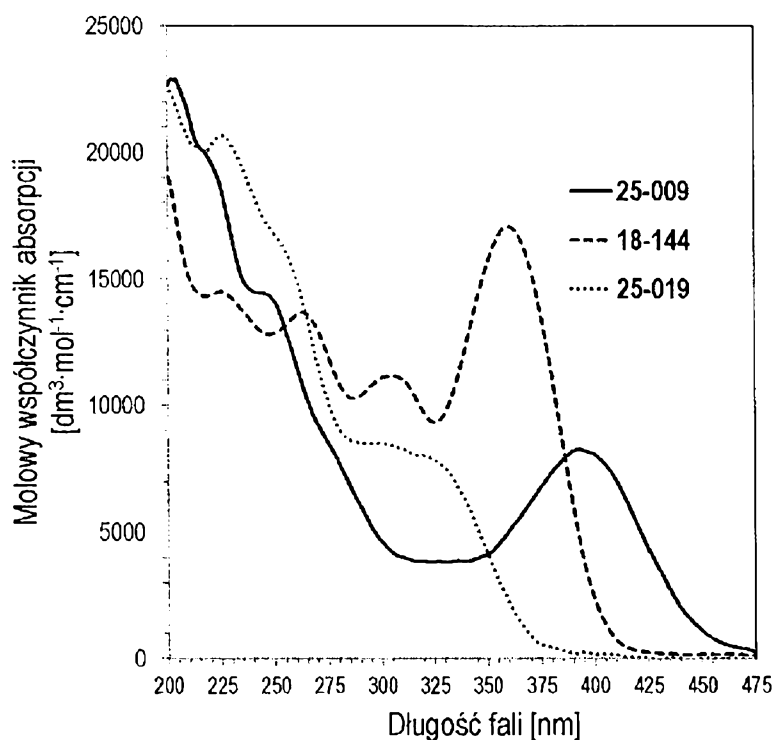
Wykres 6. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z centrum kationowym stanowiącym układ oparty o chromofor [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylojarylojodoniowy, które zawierają różne podstawniki w pierścieniu aryłowym skoordynowane z atomem jodu.



Wykres 7. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku sprzężonych z różnymi chromoforami.



Wykres 8. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych 23-182, 25-032..



Wykres 9. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z centrum kationowym [2,4-dimetoksy-5-winylofenylo]fenylojodoniowy, które zawierają różne podstawniki przy ugrupowaniu winylowym.

Przykład 19

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

Do badań procesów fotopolimeryzacji metodą real-time FT-IR stosowano spektrofotometr FT-IR – Jasco FT/IR-4700 zaopatrzony w przystawkę horyzontalną. Jako źródło światła zastosowano diodę UV-LED 365 nm mocy nominalnej 190 mW emitującą światło prostopadle do powierzchni próbki o długości fali $\lambda_{\max}$ - 365 nm. Pomiary przeprowadzano w czasie do 800 sekund, a otrzymane dane były zapisywane w programie SPECTRA MENAGER, 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 jodonioowego w stosunku do całości kompozycji, którą stanowił:

- monomer epoksydowy w postaci cykloalifatycznej żywicy epoksydowej 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu o akronimie CADE produkcji Lambson – kompozycje poddawane fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia
- lub monomer winylowy w postaci eteru diwinylowego glikolu tiietylenowego o akronimie TEGDVE produkcji Sigma Aldrich – kompozycje poddawane fotopolimeryzacji kationowej łańcuchowej.

Kroplę przygotowanej kompozycji pomiarowej za pomocą pipety szklanej nakładano na pastylkę wykonaną z fluorku baru o średnicy $\phi = 25 \pm 0,2$ mm x $5 \pm 0,1$ mm w przypadku monitorowania procesów fotopolimeryzacji kationowej. Po wykonaniu tej czynności pastylkę nakładano na metalowy uchwyt i umieszczano w przystawce horyzontalnej spektrometru. Pomiary wykonywano zachowując takie same grubości nałożonej warstwy kompozycji wynoszące odpowiednio 25 μm . Po 10 sekundach od uruchomienia oprogramowania MENAGER SPECTRA rejestrującego widmo IR włączano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{\max} = 365$ nm i mocy 190 mW lub Vis-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{\max} = 405$ nm i mocy 870 mW. Wszystkie kompozycje badano w pomieszczeniu o ograniczonym dostępie światła dziennego. Dzięki połączeniu rejestracji widma w podczerwieni poszczególnych kompozycji w czasie, przy równoczesnym naświetlaniu próbki zadany źródłem światła możliwa jest obserwacja reakcji fotopolimeryzacji w czasie rzeczywistym.

Zmiana intensywności piku przy odpowiednich liczbach falowych (790 cm^{-1} oraz 1080 cm^{-1} dla monomeru epoksydowego CADE – 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan 3,4-epoksycykloheksylometylu lub dla monomeru winylowego TEGDVE przy 1634 cm^{-1}) wskazuje na efektywny przebieg procesu fotopolimeryzacji. Konwersję grup funkcyjnych można obliczyć z następującego wzoru:

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

gdzie:

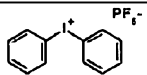
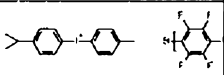
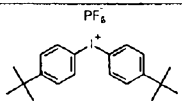
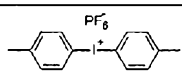
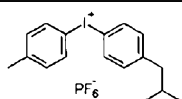
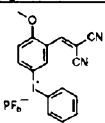
K – konwersja

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

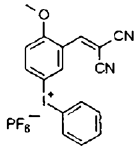
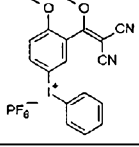
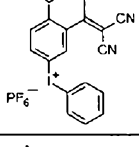
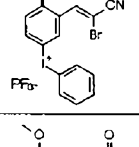
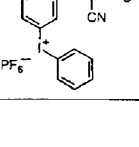
A_0 – początkowa wartość powierzchni pasma przy monitorowanej liczbie falowej

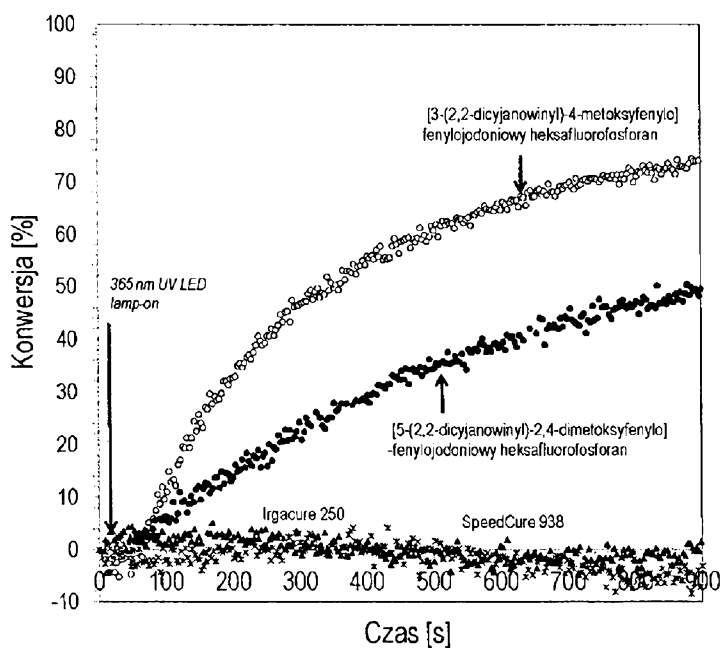
A: Fotopolimeryzacja kationowa monomeru epoksydowego CADE

Tabela numer 3. Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego z wykorzystaniem techniki FT-IR w kompozycjach zawierających nowe sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego wynalazku.

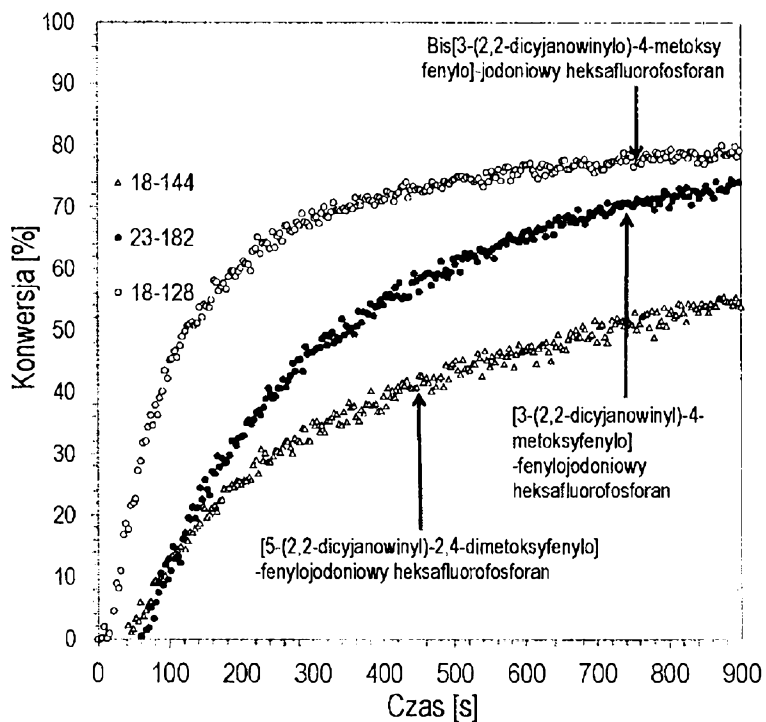
Nr związku	Struktura	DIODA UV-LED 365nm			DIODA Vlis-LED 405nm		
		τ_{ind} [s]	$(dK/dt)_{max}$ [s ⁻¹]	Konwersja (K) [%]	τ_{ind} [s]	$(dK/dt)_{max}$ [s ⁻¹]	Konwersja (K) [%]
Fotoinicjatory handlowe							
IIP		0	0	0	0	0	0
Rhodasil 2074		0	0	0	0	0	0
Speedcure 938		0	0	0	0	0	0
Omnicat 440		0	0	0	0	0	0
Irgacure 250		0	0	0	0	0	0
Nowe sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego wynalazku							
13-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan 23-182		57	0,27	74	350	0,03	12

[illegible]

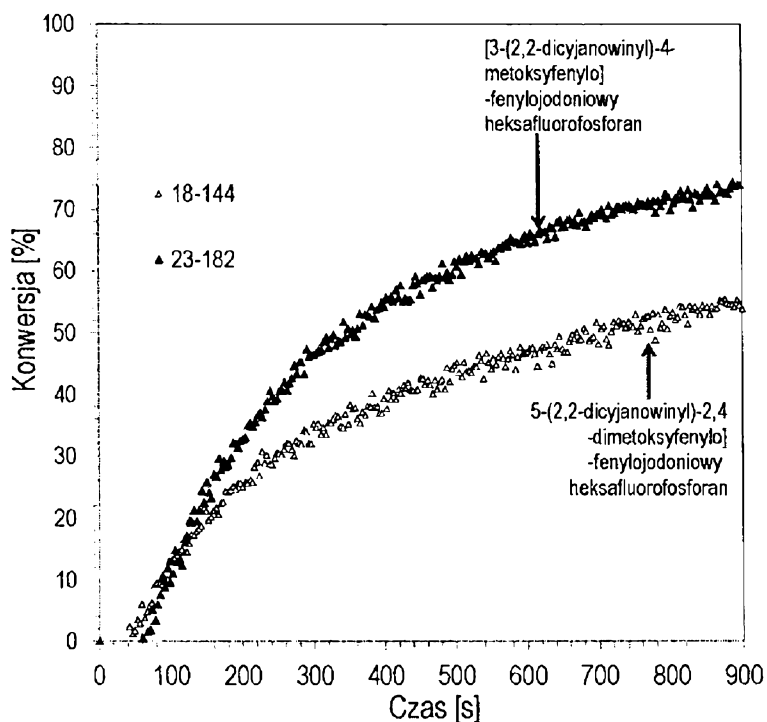
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan		57	0,27	74	350	0,03	12
[3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan		0	0	0	0	0	0
[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan		0	0	0	0	0	0
[3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan		210	0,075	63	0	0	0
[3-(2-cyjano-3-metoksy-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan		55	0,24	74	0	0	0



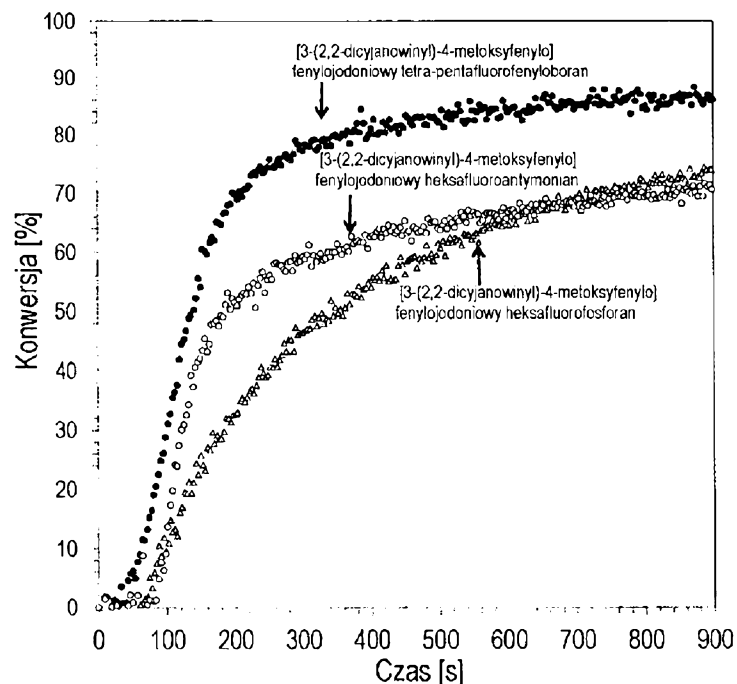
Wykres 10. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm dla handlowych soli jodoniowych oraz dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku.



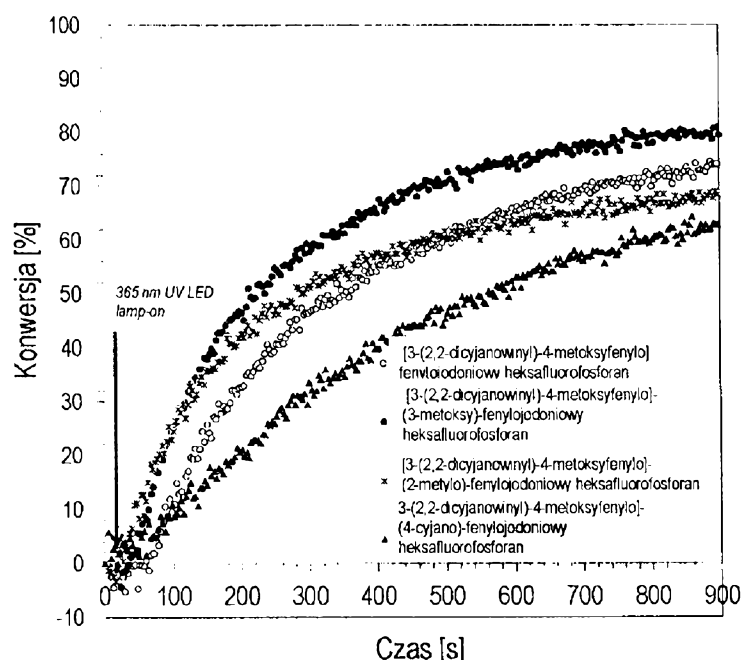
Wykres 11. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym.



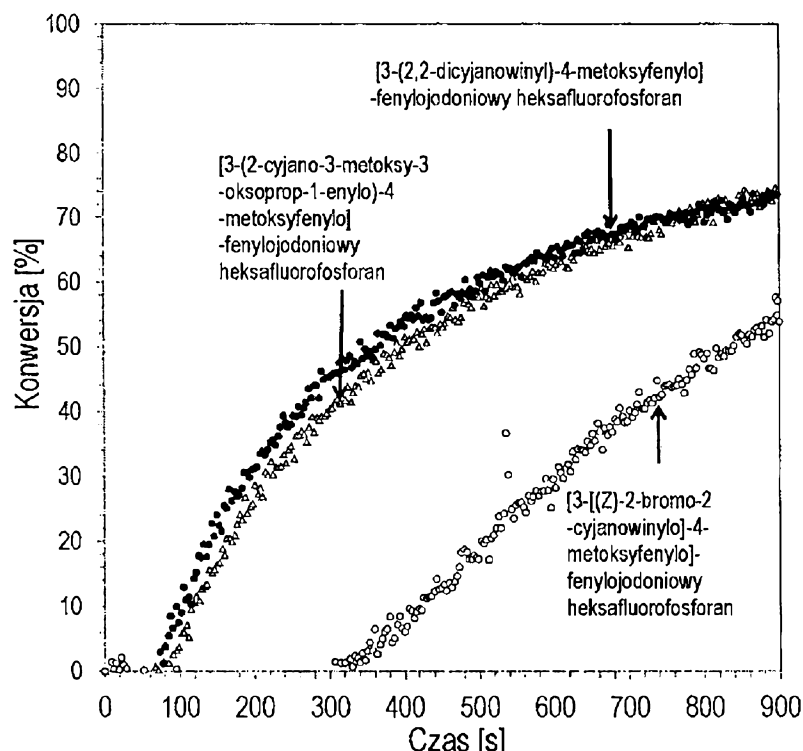
Wykres 12. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym.



Wykres 13. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm dla soli jodoniowych z centrum kationowym w postaci $[3-(2,2\text{-dicyjanowiny})-4\text{-metoksyfenilo}]$ fenyljodoniowym które są skoordynowane z różnymi anionami.



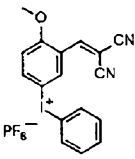
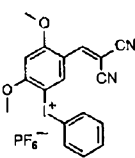
Wykres 14. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z centrum kationowym stanowiącym układ oparty o chromofor $[3-(2,2\text{-dicyjanowiny})-4\text{-metoksyfenilo}]$ arylojodoniowy, które zawierają różne podstawniki w pierścieniu arylowym skoordynowane z atomem jodu.

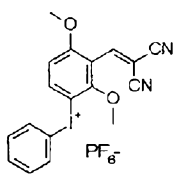
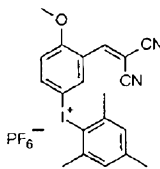
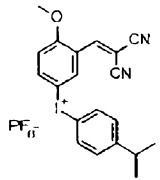
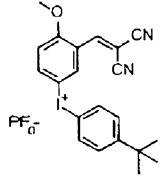
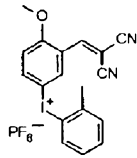
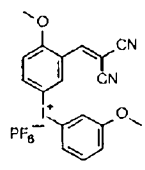
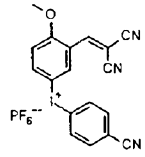


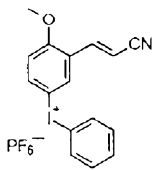
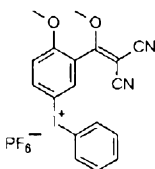
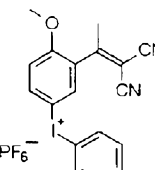
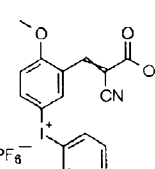
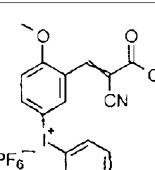
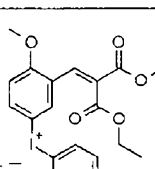
Wykres 15. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym.

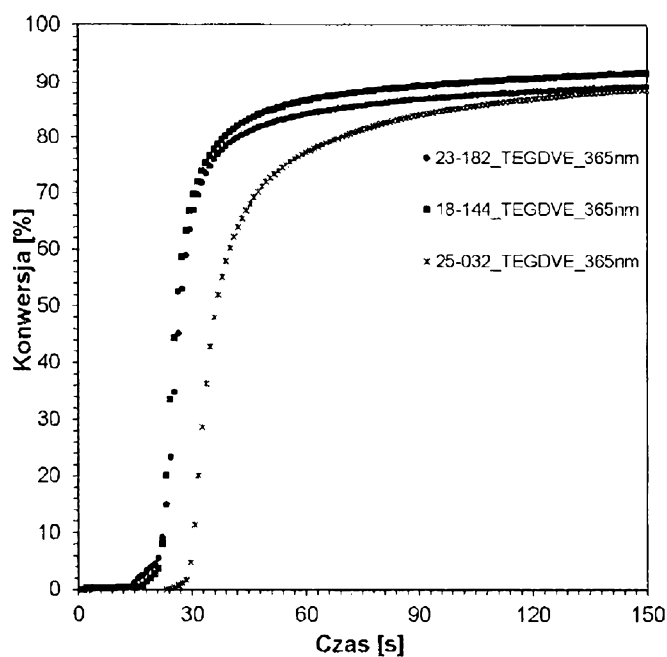
B: Fotopolimeryzacja kationowa monomeru winylowego TEGDVE

Tabela numer 4. Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegów procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego z wykorzystaniem techniki FT-IR w kompozycjach zawierających nowe sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego wynalazku.

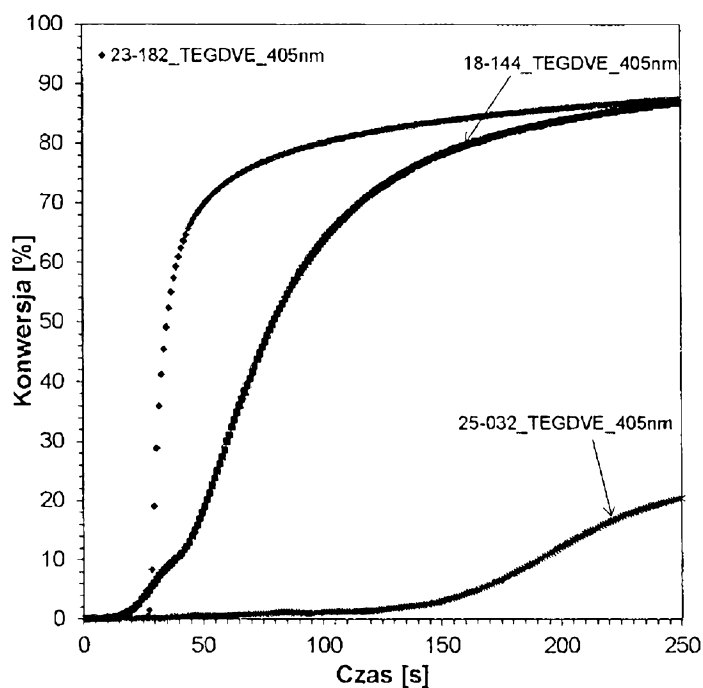
Nazwa	Akronim	Wzór	Konwersja przy 365nm [%]	Konwersja przy 405nm [%]
Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym. Cz. 1.				
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	23-182		89%	87%
[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-144		92%	86%

[5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,6-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-032		89%	20%
Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym. Cz.2.				
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-125		71%	28%
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-izopropylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	28-028		65%	62%
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-tertbutylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-154		82%	36%
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2-metylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-174		91%	91%
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-metoksy)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-182		90%	89%
[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-cyjano)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	18-185		90%	82%
Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym. Cz.3.				

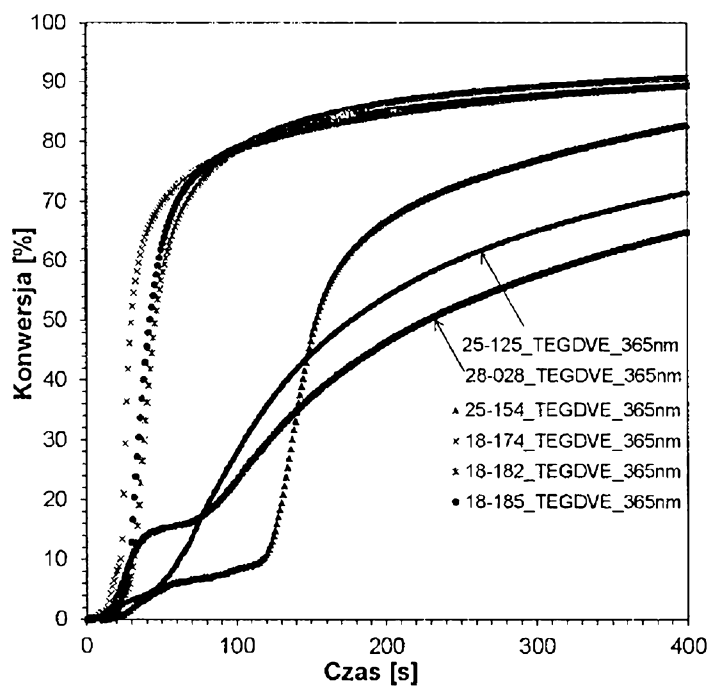
[3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	24-178		89%	Brak polimeryzacji
[3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-029		19%	Brak polimeryzacji
[3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-018		90%	Brak polimeryzacji
[3-(2-cyjano-3-metoksy-3-okso-1-prop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	26-067		78%	Brak polimeryzacji
[3-(2-cyjano-2-karboksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	25-033		40%	Brak polimeryzacji
[3-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-okso-1-prop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan	26-075		94%	Brak polimeryzacji



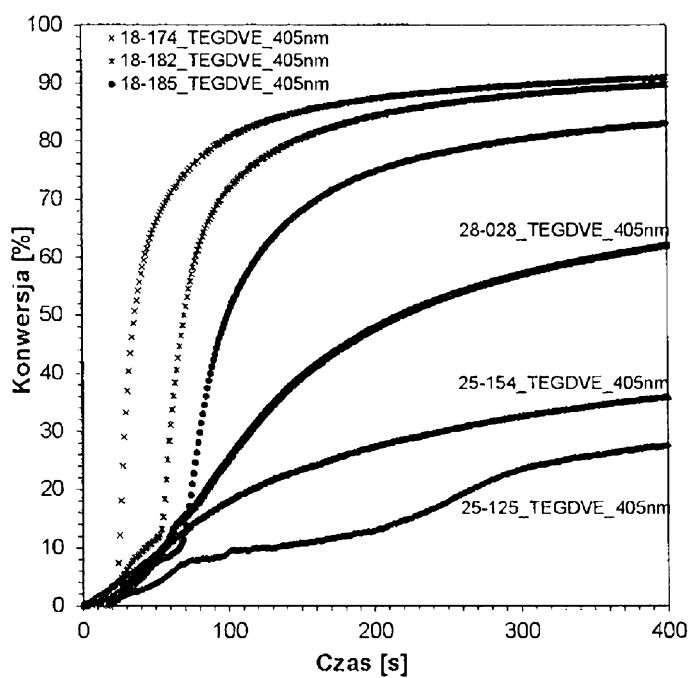
Wykres 16. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym cz. I.



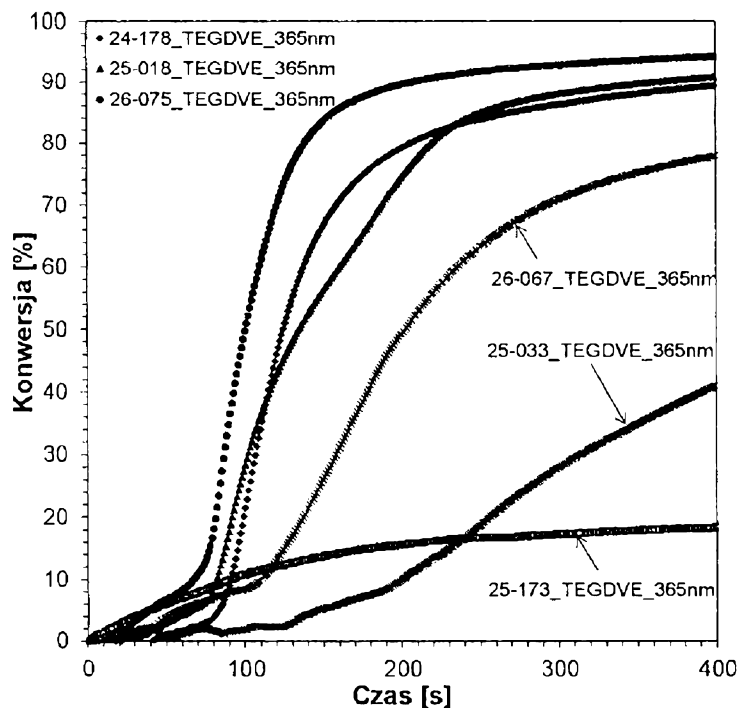
Wykres 17. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 405 nm dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym cz. I.



Wykres 18. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego w tracie naświetlania światłem o długości fali 365 nm dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym cz.2.



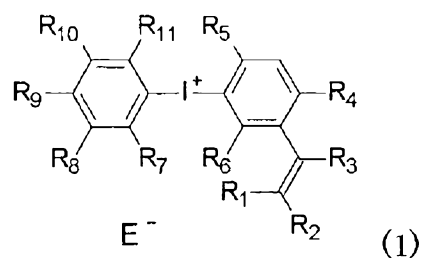
Wykres 19. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego w tracie naświetlania światłem o długości fali 405 nm dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym cz.2.



Wykres 20. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku z różnym centrum kationowym cz.3.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sole diarylojodoniowe o wzorze ogólnym (1)



w którym

E^- oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, TsO^- , $B(C_6H_5)_4^-$, $B(C_6F_5)_4^-$;

R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -Br, lub podstawnik -COOEt;

R_2 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -CN, COOH, -COOMe, -COOEt;

R_3 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -CH₃-C₂H₅, -C₆H₅, -OCH₃;

R_4 oznacza podstawnik -OCH₃;

R_5 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -OCH₃;

R_6 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -OCH₃;

R_7 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CH₃;

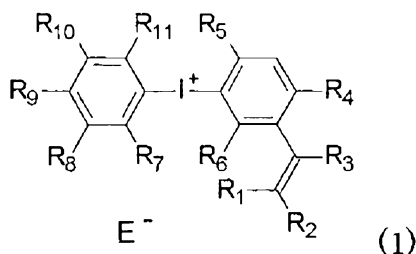
R_8 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -OCH₃, -CH=C(CN)₂;

R_9 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -OCH₃, -CH₃, -C(CH₃)₃, -CH₂-CH(CH₃)₂;

R_{10} oznacza -H;

R₁₁ oznacza -H, -CH₃.

2. Sole diarylojodoniowe według zastrz. 1 wybrane z grupy obejmującej:
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy trifluorometylosulfonian;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tosylian;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafenyloboran;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2-metylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-metoksy)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-cyjano)fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-cyjano)fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-izopropylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-tertbutylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-nietoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2-cyjano-3-metoksy-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2-cyjano-2-karboksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 - [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 - [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy trifluorometylosulfonian;
 - [2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 - [2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-2-metylowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [5-(2,2-dicyjano-1-fenylowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 - Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluorofosforan;
 - Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluoroantymonian;
 - Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy tetrafluoroboran;
 - Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy trifluorometylosulfonian;
 - Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 - [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,6-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan.
3. Sposób wytwarzania soli diarylojodoniowych o wzorze ogólnym (1)



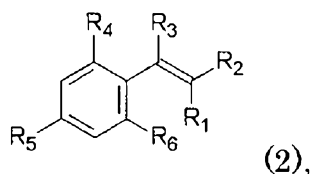
w którym

E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TsO⁻, B(C₆H₅)₄⁻, (C₆F₅)₄⁻

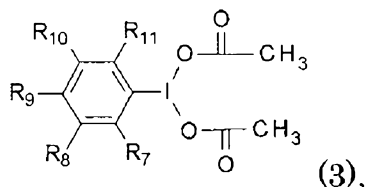
R₁ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących : -H, -CN, -Br, lub podstawnik -COOEt;

R₂ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -CN, COOH, -COOMe, COOEt;
 R₃ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -CH₃, -C₂H₅, -C₆H₅, -OCH₃;
 R₄ oznacza podstawnik -OCH₃;
 R₅ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -OCH₃;
 R₆ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -OCH₃;
 R₇ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CH₃;
 R₈ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -OCH₃;
 R₉ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: -H, -CN, -OCH₃, -CH₃, -C(CH₃)₃,
 -CH₂CH(CH₃)₂;
 R₁₀ oznacza -H;
 R₁₁ oznacza -H, -CH₃

znamienny tym, że sporządza się zawiesinę w lodowatym kwasie octowym związku o wzorze ogólnym (2)



w którym znaczenie podstawników od R₁ do R₆ jest takie jak określono powyżej we wzorze ogólnym (1), oraz związku o wzorze ogólnym (3), będącego pochodną diacetoksyjodoarylu



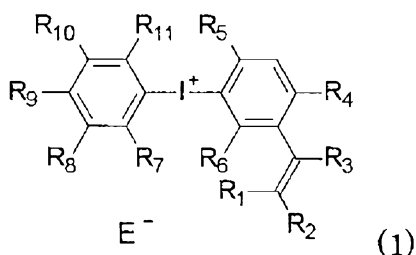
w którym znaczenie podstawników od R₇ do R₁₁ jest takie jak określono powyżej w związku o wzorze ogólnym (1), i prowadzi się reakcję, mieszając reagenty w przedziale temperatur od 0°C do 100°C, przez okres od 1 minuty do 60 minut, a następnie dodaje się stężony kwas siarkowy(VI) i mieszanie kontynuuje się w temperaturze od 0°C do 100°C, monitorując postęp reakcji, po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną wybraną z grupy obejmującej KPF₆, NaSbF₆, NaBF₄, CF₃SO₃K, TsONa, (C₆H₅)₄BNa, (C₆F₅)₄BNa, NaPF₆, KSbF₆, KBF₄, CF₃SO₃Na, (C₆H₅)₄BK, (C₆F₅)₄BLi, oraz bezwodnik octowy i mieszanie kontynuuje się w temperaturze od 0°C do 100°C przez okres od 1 minuty do 60 minut, po czym dodaje się wodę i mieszanie kontynuuje się w temperaturze od 0°C do 100°C przez godzinę, a następnie odfiltrowuje się produkt w postaci osadu, przemywa się wodą i suszy się.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że sporządza się zawiesinę związku o wzorze ogólnym (2) wybranego z grupy obejmującej:
- 2-[2-metoksyfenilo)metylideno]propanodinitryl;
 - (E)-3-(2-metoksyfenilo)prop-2-enonitryl;
 - 2-[metoksy-(2-metoksyfenilo)metyleno]propanodinitryl;
 - 2-cyano-3-(2-metoksyfenilo)prop-2-enolan metylu;
 - 2-cyano-2-karboksy-3-(2-metoksyfenilo)eten;
 - 2-[(2-metoksyfenilo)metyleno]malonian dietylu;
 - 2-[1-(2-metoksyfenyl)propylideno]propanodinitryl;
 - (Z)-2-bromo-3-(2-metoksyfenilo)-prop-2-enonitryl;
 - 2-[2,4-dimetoksyfenyl)metylideno]propanodinitryl;
 - 2-(2,4-dimetoksyfenilo)eten-1,1,2-trikarbonitryl;
 - 2-[1-(2,4-dimetoksyfenyl)etylideno]propanodinitryl;
 - 2-[metoksy(2,4-dimetoksyfenilo)metyleno]propanodinitryl;
 - 2-[(2,4-dimetoksyfenilo)-fenylo-metyleno]propanodinitryl;
 - 2-[2,6-dimetoksyfenyl)metylideno]propanodinitryl;

oraz związku o wzorze ogólnym (3) wybranego z grupy obejmującej:

diacetoksyjodo-2-metylobenzen, diacetoksyjodo-4-metylobenzen, diacetoksyjodo-3-metylobenzen, diacetoksyjodo-2-metoksybenzen, diacetoksyjodo-4-metoksybenzen, diacetoksyjodo-3-metoksybenzen, diacetoksyjodo-2-cyanoksybenzen, diacetoksyjodo-3-cyanoksybenzen lub diacetoksyjodo-4-cyanoksybenzen lub ewentualnie diacetoksyjodo-2,4,6-trimetylobenzen.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję związków o wzorach ogólnych (2) i (3) prowadzi się przy stosunku molowym związku (2) od związku (3) wynoszącym od 1 : 1 do 1 : 2.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że reakcję związków o wzorach ogólnych (2) i (3) prowadzi się przy stosunku molowym związku (2) od związku (3) wynoszącym 1 : 1,1.
7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że prowadzi się reakcję związku o wzorze ogólnym (2) oraz związku o wzorze ogólnym (3) mieszając zawiesinę reagentów w temperaturze 25°C, przez okres 15 minut, a po dodaniu stężonego kwasu siarkowego(VI) mieszanie kontynuuje się w temperaturze 50°C, monitorując postęp reakcji, po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną oraz bezwodnik octowy i mieszanie kontynuuje się w temperaturze 50°C przez 30 minut, po czym dodaje się wodę i mieszanie kontynuuje się w temperaturze 25°C przez godzinę, a następnie odfiltrowuje się produkt, przemycza się i suszy się pod próżnią.
8. Sposób wytwarzania soli diarylojodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TsO⁻, B(C₆H₅)₄⁻, B(C₆F₅)₄⁻;

R₁ oznacza podstawnik -CN;

R₂ oznacza podstawnik -CN;

R₃ oznacza podstawnik -H;

R₄ oznacza podstawnik -OCH₃;

R₅ oznacza podstawnik -H;

R₆ oznacza podstawnik -H;

R₇ oznacza podstawnik -H;

R₈ oznacza podstawnik -CH=C(CN)₂;

R₉ oznacza podstawnik -OCH₃;

R₁₀ oznacza -H;

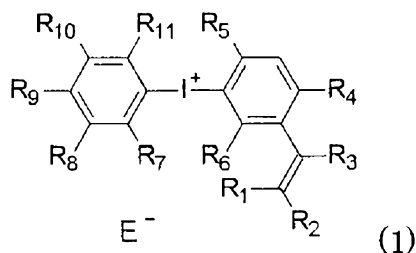
R₁₁ oznacza -H;

znamienny tym, że sporządza się mieszaninę jodanu potasu z kwasem octowym i z bezwodnikiem octowym, do której dodaje się stężony kwas siarkowy i całość miesza się przez okres od 1 minuty do 60 minut w temperaturze od 0°C do 100°C, po czym dodaje się 2-[(2-metoksyfenylo)metylideno]propanodinitryl i kontynuuje się mieszanie przez okres od 1 minuty do 24 godzin, a następnie dodaje się sól nieorganiczną wybraną z grupy obejmującej KPF₆, NaSbF₆, NaBF₄, CF₃SO₃K, TsONa, (C₆H₅)₄BNa, (C₆F₅)₄BNa, NaPF₆, KSbF₆, KBF₄, CF₃SO₃Na, (C₆H₅)₄BK, (C₆F₅)₄BLi i miesza się reagenty przez okres od 1 minuty do 60 minut, po czym dodaje się wodę, a następnie odsącza się produkt w postaci osadu, który przemycza się wodą i eterem dietylowym oraz suszy się.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że mieszaninę jodanu potasu z kwasem octowym i z bezwodnikiem octowym i z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego miesza się przez 5 minut w temperaturze pokojowej, po czym po dodaniu 2-[(2-metoksyfenylo)metylideno]propanodinitrylu kontynuuje się mieszanie przez 12 godzin, a po dodaniu soli nieorganicznej miesza się

reagenty przez 10 minut, po czym dodaje się wodę, odsącza się produkt, przemycza się go i suszy pod próżnią.

10. Zastosowanie soli diaryljodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

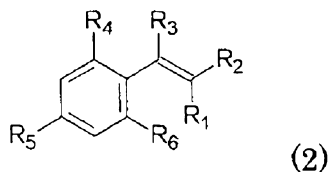
E^- oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, TsO^- , $B(C_6H_5)_4^-$, $B(C_6F_5)_4^-$; a znaczenie podstawników od R_1 do R_{11} jest takie jak zdefiniowano w zastrz. 1, jako fotoinicjatorów do fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej.

11. Zastosowanie według zastrz. 10, **znamiennie tym**, że jako fotoinicjatory do fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej stosuje się sole diaryljodoniowe wybrane z grupy obejmującej:

- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy trifluorometylosulfonian;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tosylian;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafenyloboran;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2-metylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-metoksy)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-cyjano)fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(3-cyjano)fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-izopropylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-(4-tercbutylo)-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-[(E)-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-nietoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2-cyjano-3-metoksy-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2-cyjano-2-karboksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
- [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
- [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy trifluorometylosulfonian;
- [2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
- [2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [2,4-dimetoksy-5-(2,2-dicyjano-2-metylowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
- [5-(2,2-dicyjano-1-fenyłowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
- Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluorofosforan;
- Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy heksafluoroantymonian;
- Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy tetrafluoroboran;
- Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy trifluorometylosulfonian;

Bis[3-(2,2-dicyjanowinylo)-4-metoksyfenylo]-jodoniowy pentafluorofenyloboran;
 [5-(2,2-dicyjanowinylo)-2,6-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy heksafluorofosforan.

12. Związki o wzorze ogólnym (2)



w którym

R₁ oznacza –CN, –Br;

R₂ oznacza –CN;

R₃ oznacza –H, –CH₃, –C₂H₅, –CN, –OCH₃;

R₄ oznacza –OCH₃;

R₅, oznacza –H, –OCH₃;

R₆, oznacza –H.

13. Związki według zastrz. 12 wybrane z grupy obejmującej:

2-[metoksy-(2-metoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl;

2-[1-(2-metoksyfenylo)propylideno]propanodinitryl;

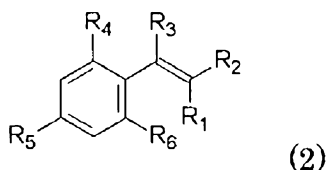
(Z)-2-bromo-3-(2-metoksyfenylo)-prop-2-enonitryl;

2-(2,4-dimetoksyfenylo)eten-1,1,2-trikarbonitryl;

2-[1-(2,4-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl;

2-[metoksy(2,4-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl.

14. Zastosowanie związków o wzorze ogólnym (2)



w którym

R₁ oznacza –CN, –Br;

R₂ oznacza –CN;

R₃ oznacza –H, –CH₃, –C₂H₅, –CN, –C₆H₅, –OCH₃;

R₄ oznacza –OCH₃;

R₅, oznacza –H, –OCH₃;

R₆, oznacza –H.

do wytwarzania soli diarylojodoniowych.

15. Zastosowanie według zastrz. 14, **znamiennie tym**, że związki o wzorze ogólnym (2) stosuje się do wytwarzania soli diarylojodoniowych wybranych z grupy obejmującej:

heksafluorofosforan [3-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluorofosforan [3-(2,2-dicyjano-1-etylowinylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluorofosforan [3[(Z)-2-bromo-2-cyjanowinylo]-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluorofosforan [2,4-dimetoksy-5-(1,2,2-tricyjanowinylo)-fenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluoroantymonian [3-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluorofosforan [3-(2,2-dicyjano-1-metoksy-winylo)-4-metoksyfenylo]-fenylojodoniowy;

heksafluorofosforan [5-(2,2-dicyjano-1-fenyłowinylo)-2,4-dimetoksyfenylo]-fenylojodoniowy.