

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237731**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429626**

(22) Data zgłoszenia: **12.04.2019**

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

(54) **Nowe sole jodoniowe, sposób ich wytwarzania i zastosowanie, nowe związki pośrednie
do wytwarzania nowych soli jodoniowych, sposoby wytwarzania nowych związków
pośrednich i zastosowanie związków pośrednich**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.10.2020 BUP 22/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

17.05.2021 WUP 10/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

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

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Daskoczyńska-Groyecka

PL 237731 B1

Opis wynalazku

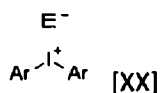
DZIEDZINA TECHNIKI

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

STAN TECHNIKI

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

Obecnie jednak największe nadzieje wiąże się z rozwojem nowych związków chemicznych do roli fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej. Wynikiem prowadzonych badań jest opracowanie rozległego spektrum związków chemicznych przeznaczonych do roli inicjatorów polimeryzacji kationowej. Mimo tak szeroko zakrojonych prac naukowych, liczba układów powszechnie stosowanych w praktyce przemysłowej do roli fotoinicjatorów kationowych jest znikoma i ogranicza się w głównej mierze do soli diarylojodoniowych o wzorze ogólnym (1), w którym E^- oznacza przeciwjon, zwykle PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , FSO_3^- , $CF_3SO_3^-$, ClO_4^- , $(C_6H_5)_4B^-$, $(C_6F_5)_4B^-$.

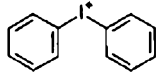
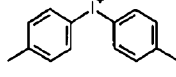
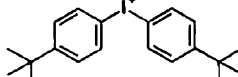
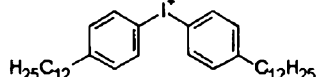
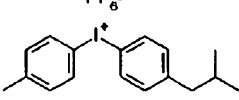
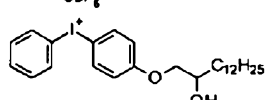
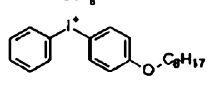
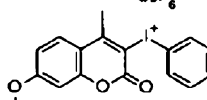


oraz soli triarylosulfoniowych.

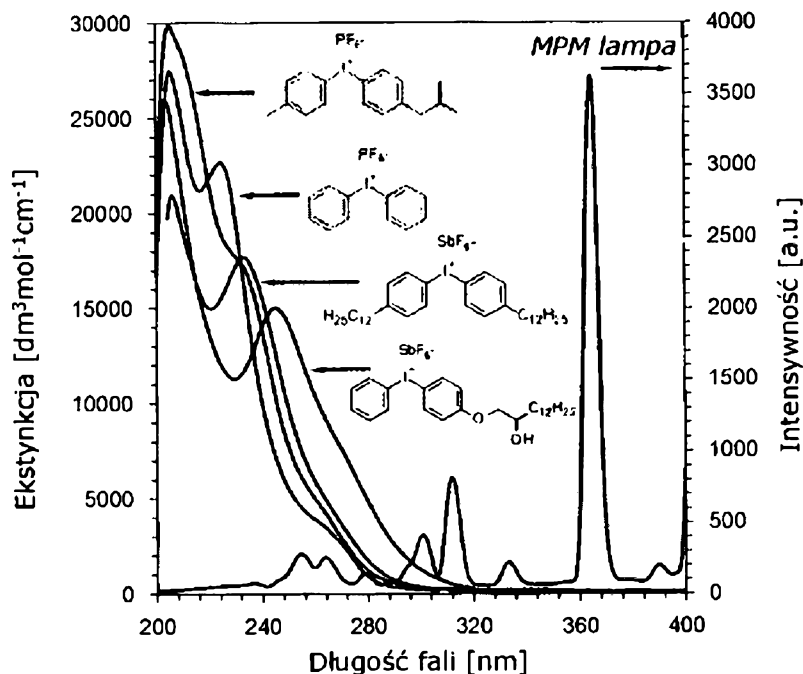
Sole oniowe do których należą sole diarylojodoniowe powszechnie uważane są one za materiały przyszłości ze względu na liczne korzyści, jakie niesie za sobą przemysłowe zastosowanie tych układów. Okazują się bowiem najbardziej obiecującymi rozwiązaniami, które zrewolucjonizują przemysł fotochemiczny w momencie, gdy zostaną udoskonalone poprzez wyeliminowanie istniejących ich zasadniczych wad związanych z brakiem dopasowania charakterystyki absorpcji do charakterystyki emisji przemysłowych źródeł światła ultrafioletowego (UV) oraz widzialnego (Vis). Z aplikacyjnego punktu widzenia bowiem najbardziej istotnymi właściwościami soli jodoniowych, stosowanych do roli fotoinicjatorów polimeryzacji (oprócz rozpuszczalności w monomerach), są ich właściwości optyczne, to jest zakres i wielkość absorpcji światła.

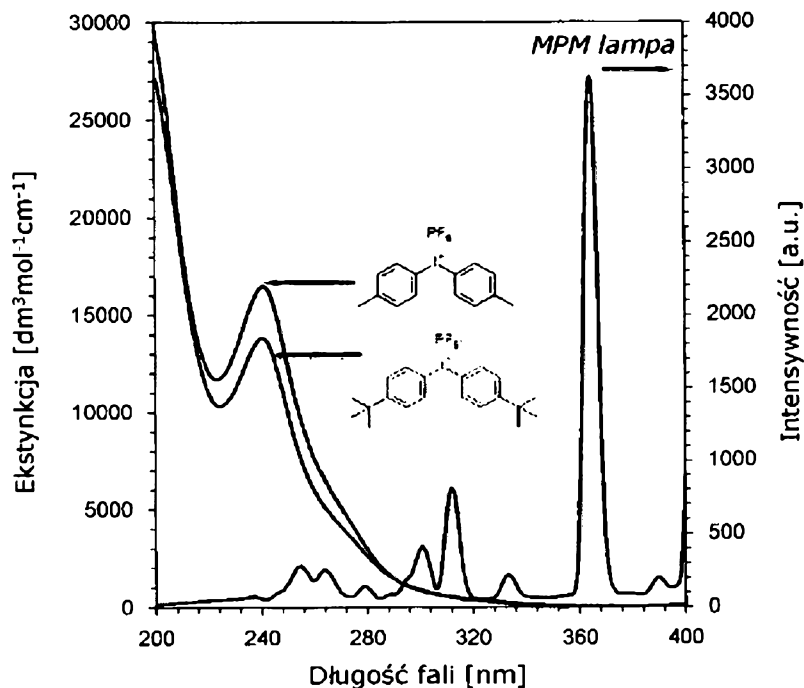
Tabela I

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

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

Obecnie prawie wszystkie sole jodoniowe stosowane w przemyśle jako fotoinicjatory wykazują podobną charakterystykę absorpcji UV mieszczącą się w zakresie długości fal $\lambda_{max} = 220\text{--}280$ nm [(4) J.V. Crivello, *Advances in Polymer Science* 1984, 62, 1–48] [(5) J. V. Crivello, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1999, 37, 4241–4254] (tabela I), czyli wrażliwość świetlna handlowych fotoinicjatorów jodoniowych znajduje się w zakresie krótkich długości fali światła UV, co stanowi istotny problem technologiczny w ich masowych zastosowaniach [(6) W.A. Green, *Industrial Photoinitiators A Technical Guide*, Taylor & Francis Group, 2010].





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

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

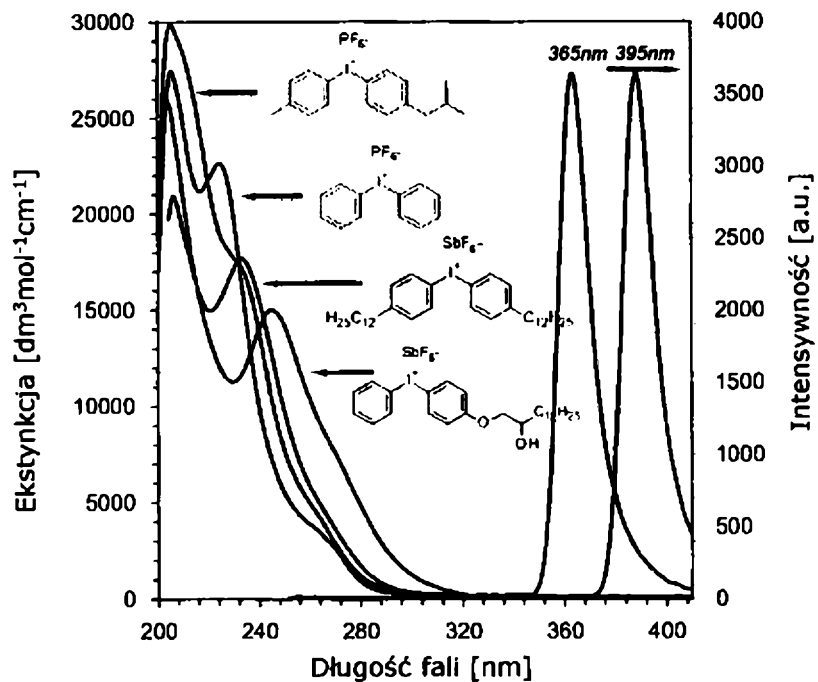
Tabela II

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

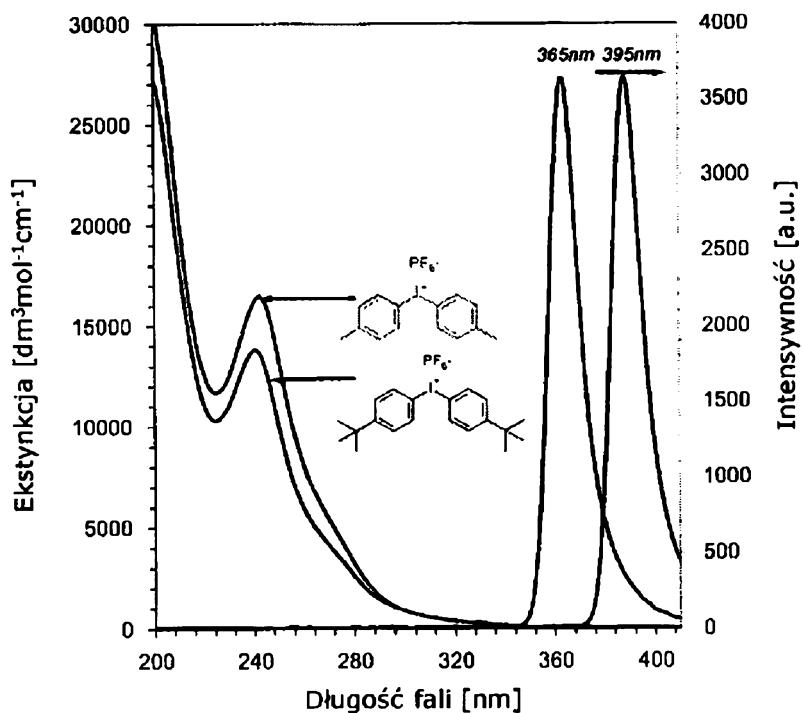
Niskociśnieniowa lampa rtęciowa (typ Hanovia SC-2537)		Średniociśnieniowa lampa rtęciowa (typ Hanovia A673, 550 W)	
Długość fali [nm]	Intensywność [j. wzg.]	Długość fali [nm]	Intensywność [j. wzg.]
253.7	100.00	248.2	8.6
296.7	0.20	253.7	16.6
312.9	0.60	265.3	15.3
365.4	0.54	280.4	9.3
404.7	0.39	289.4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

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

Zasadniczymi przewagami promienników światła zaopatrzonych w diody LED z przemysłowego punktu widzenia jest fakt iż LED-y można bez problemu wyłączać i włączać w ułamku sekundy. Oznacza to oszczędność prądu i czasu, ponieważ lampy nie muszą się nagrzewać przed rozpoczęciem pracy, jak to ma miejsce w przypadku lamp rtęciowych.



II



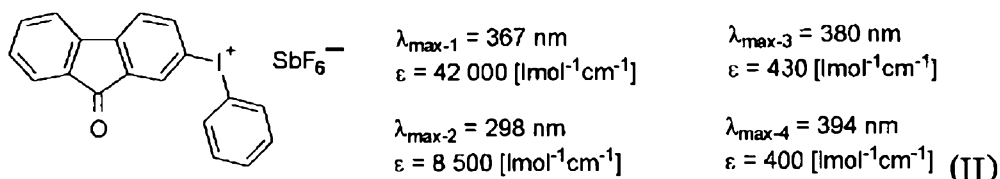
III

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

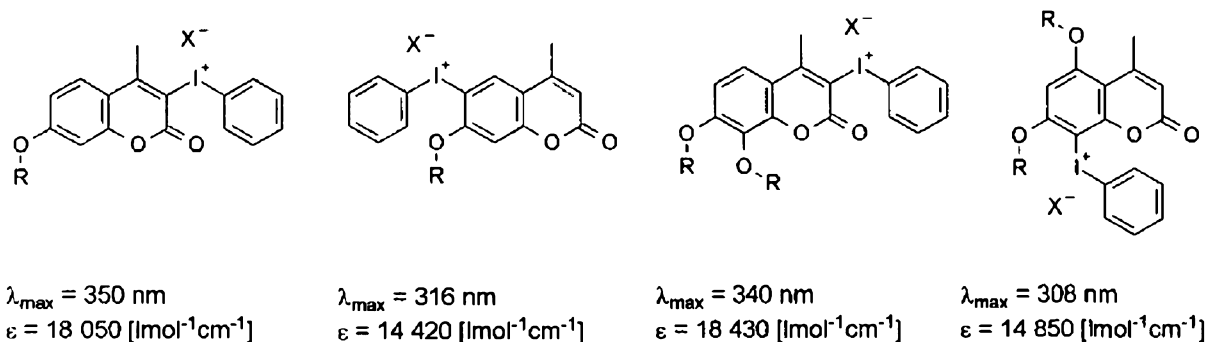
Obok niskiego zużycia prądu, zredukowanej emisji ciepła oraz niemal nieograniczonej żywotności, fotochemiczne procesy polimeryzacji realizowane przy wykorzystaniu lamp LED-owych wynikają także z niskiej temperatury suszenia. Dlatego dzięki zastosowaniu technologii fotochemicznego utwardzania przy wykorzystaniu źródeł światła typu diody LED aktualnie w poligrafii można zadrukowywać podłoża, które były niemożliwe do zastosowania w maszynach z lampami rtęciowymi z uwagi na ich wrażliwość na ciepło.

Pozwala to nie tylko poszerzyć gamę stosowanych mediów o nowe, ciekawe materiały, ale i zredukować koszty dzięki wykorzystaniu tańszych, bardziej wrażliwych podłoży. Niemniej jednak zasadniczym problemem technologicznym nie pozwalającym korzystać ze źródeł światła typu LED jest brak dopasowania charakterystyki emisji lamp LED-owych w zakresie od 365 nm do 405 nm z charakterystyką absorpcji dotychczas handlowo dostępnych fotoinicjatorów w szczególności fotoinicjatorów kationowych. Zarówno w przypadku średniociśnieniowych lamp rtęciowych jak i w przypadku lamp zaopatrzonych w diody UV-LED (365 nm, 385 nm, 395 nm) lub diod Vis-LED (np. 405 nm) tylko niewielka część energii emitowana jest w zakresie absorpcji handlowych fotoinicjatorów jodoniowych. Powoduje to, że stosowane dotychczas fotoinicjatory kationowe na bazie soli difenylojodoniowych posiadają złe dopasowanie charakterystyki absorpcji do charakterystyki emisji przemysłowych źródeł światła UV oraz Vis typu lampy średniociśnieniowe oraz diody UV LED oraz Vis LED (Wykresy II i III).

Wobec powyższego opracowanie nowych fotoinicjatorów kationowych, które będą wykazywały wrażliwość świetlną w zakresie emisji średniociśnieniowych lamp rtęciowych jest bardzo ważne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Dotychczas znanych jest tylko kilka soli jodoniowych dedykowanych 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 sześciofluoroantymonian(V) (9-oksy-9H-floren-2-ylo)fenylojodoniowy [wzór (II)] opublikowany przez zespół Hartwiga w 2001 roku [(9) A. Hartwig, A. Harder, A. Lühring 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 $\epsilon = 400 \text{ mol dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) od pasma najbardziej krótkofalowego zlokalizowanego przy 267 nm (molowy współczynnik ekstynkcji przy tej długości fali wynosi $\epsilon = 42\,000 \text{ mol dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Z tego względu sześciofluoroantymonian(V) (9-oksy-9H-floren-2-ylo)fenylojodoniowy nie jest wykorzystywany w przemysłowych zastosowaniach.

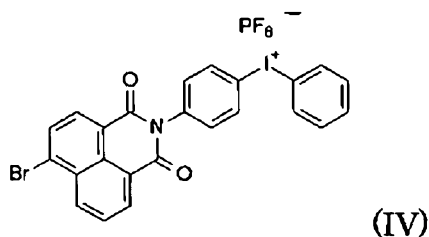


Kolejnym znaczącym doniesieniem dotyczącym fotoinicjatorów jodoniowych, wykazujących znacząco polepszone właściwości absorpcyjne jest praca Ortyl [(10) J. Ortyl and R. Popielarz, Polimery, 2012, 57, 510], w której zaprezentowane były fotoinicjatory oparte na szkielecie kumaryny. Najbardziej efektywna pochodna, zaprezentowana poniżej, wykazuje maksimum absorpcji przy długości fali zlokalizowanej przy 345 nm, gdzie molowy współczynnik ekstynkcji wynosi odpowiednio $\epsilon = 16\,300 \text{ mol dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Tak wysoki współczynnik absorpcji pozwolił osiągać wysoką szybkość i konwersję nawet przy wykorzystaniu w trakcie procesu fotopolimeryzacji monomerów kationowych takich źródeł światła jak diody UV LED o długości fali 365 nm oraz o długości fali z zakresu widzialnego Vis-LED [(11) H. Mokbel, J. Toufaily, T. Hamieh, F. Dumur, D. Campolo, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Ortyl and J. Laleve'e, J. Appl. Polym. Sci., 2015, 132, 42759].



(III)

Następnie w 2016 roku Lalevee i in. opublikowali [(12) N. Zivic, M. Bouzrati-Zerrelli, S. Villotte, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, F. Dumur, D. Gimes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, Polym. Chem., 2016, 7, 5873] szczegółowe badania fotochemiczne nad fotoinicijatorem 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 fotoinicijatora, a w konsekwencji zmalała wydajność molowa generowania kwasu protonowego w trakcie procesu fotopolimeryzacji.



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

Z chińskiego zgłoszenia patentowego (13) CN 104497007 znany jest 2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl. Służył on, obok pochodnej tioindolonu, do wytwarzania chiralnych związków – pochodnych indenotiopiranu, które stanowiły półprodukty do wytwarzania leków i pestycydów.

Z publikacji [(14) „Photoinduced Nitric Oxide Release from Nitrobenzene Derivatives”; Takayoshi Suzuki, Osamu Nagae, Yuka Kato, Hidehiko Nakagawa, Kiyoshi Fukuhara, Naoki Miyata; J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 11720–11726] znany jest (E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)prop-2-enonitryl. Związek ten stanowił półprodukt do otrzymywania 3-(3,5-dimetoksyfenylo)propenal.

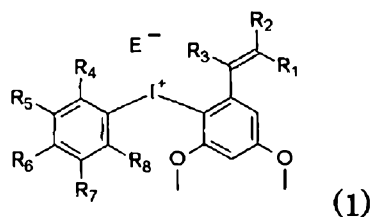
Z publikacji [(15) „Synthesis and anti-tumor activity of novel ethyl 3-aryl-4-oxo-3,3a,4,6-tetrahydro-1H-furo[3,4-c]pyran-3a-carboxylates”; Tiantian Wang, Jia Liu, Hanyu Zhong, Huan Chen, Zhiliang Lv, Yikai Zhang, Mingfeng Zhang, Dongping Geng, Chunjuan Niu, Yongmei Li, Ke Li; Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 21 (2011) 3381–3383] znany jest 2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]malonian dietylu. Związek ten otrzymywano z 3,5-dimetoksy-benzaldehydu i malonianu dietylu, a służył on do wytwarzania związków tytułowych, o których traktuje publikacja (15).

W żadnej z wyżej wymienionych publikacji nie opisano zastosowania 2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitrylu, (E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)prop-2-enonitrylu, ani 2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]malonianu dietylu do wytwarzania soli jodoniowych używanych jako fotoinicjatory w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej.

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

ISTOTA WYNALAZKU

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



w którym

R₁ oznacza -H, -CN, -COOC₂H₅;

R₂ oznacza -CN, -COOC₂H₅;

R₃ oznacza -H, -OCH₃, -CH₃, -Ph;

R₄-R₈ niezależnie od siebie oznaczają -H, -CN, -CH₃, -CH(CH₃)₂;

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

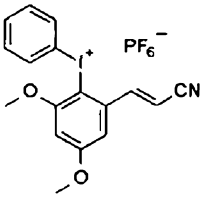
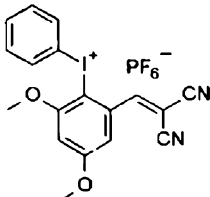
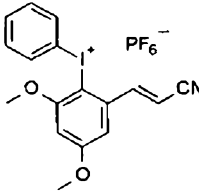
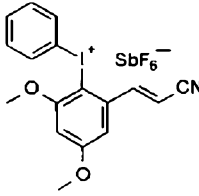
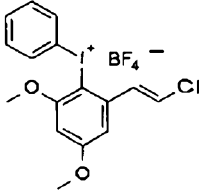
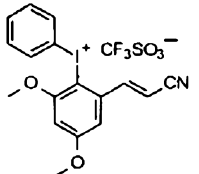
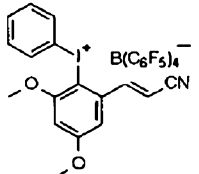
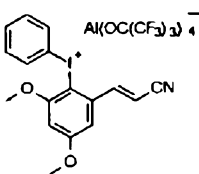
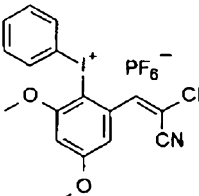
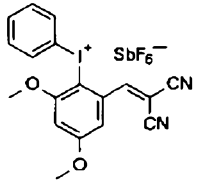
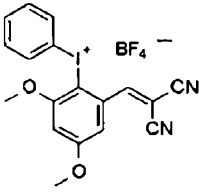
Korzystne sole jodoniowe według niniejszego wynalazku wybrane są z grupy obejmującej:

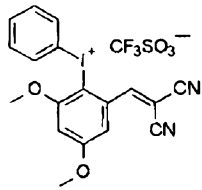
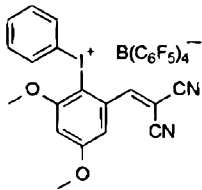
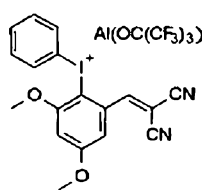
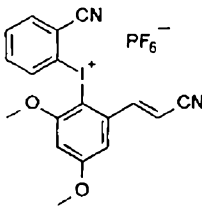
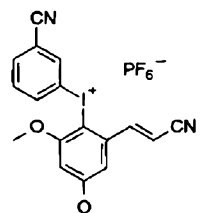
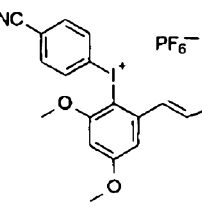
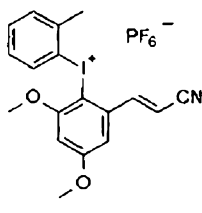
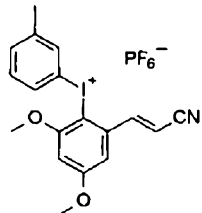
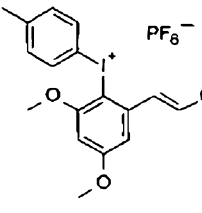
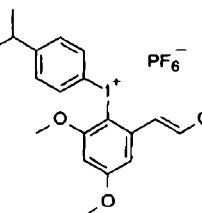
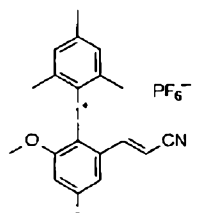
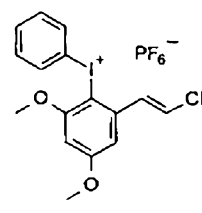
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);
 (2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(3-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 2[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-[(E)-2-cyjanano-1-metylowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan.

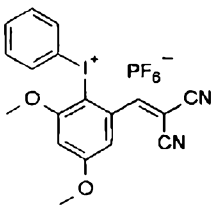
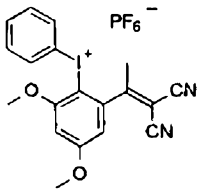
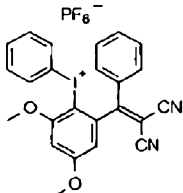
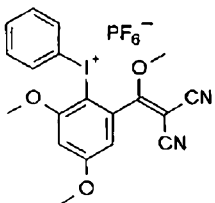
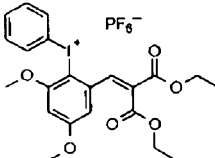
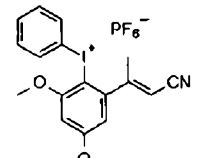
Korzystne nowe sole jodoniowe zestawione są w poniższej tabeli Nr 1 z podanymi nazwami chemicznymi, wzorami strukturalnymi i akronimami.

Tabela numer 1

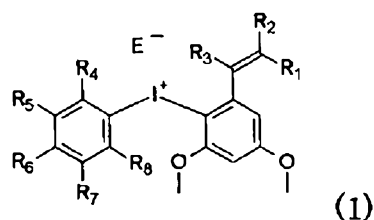
Korzystne sole jodoniowe będące przedmiotem wynalazku.

Korzystne sole jodoniowe będące przedmiotem wynalazku – struktury podstawowe		
		
24-180 struktura podstawowa 1	24-181 struktura podstawowa 2	
[2-((E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy heksafluorofosforan	[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy heksafluorofosforan	
Korzystne sole jodoniowe z kationem [2-((E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowym skoordynowane z różnymi anionami		
		
24-180 struktura podstawowa 1	24-175	24-176
[2-((E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy heksafluorofosforan	[2-((E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy heksafluoroantymonian	[2-((E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy tetrafluoroboran
		
24-177	24-178	24-179
[2-((E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy triflat	[2-((E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy tetrapentafluorofenylboran	[2-((E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy alkoksylglinian ([Al(OC(CF3)3)4]-)
Korzystne sole jodoniowe z kationem [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowym skoordynowane z różnymi anionami		
		
24-181 struktura podstawowa 2	24-182	24-183
[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy heksafluorofosforan	[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy heksafluoroantymonian	[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenyl]fenyliodoniowy tetrafluoroboran

		
24-184	24-185	24-186
[2-(2,2-dicyanovinyl)-4,6-dimethoxyfenylo]fenylojodoniowy triflat	[2-(2,2-dicyanovinyl)-4,6-dimethoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenylboran	[2-(2,2-dicyanovinyl)-4,6-dimethoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglian ([Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] ⁻)
Korzystne sole jodoniowe stanowiące pochodne kationu [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowego		
		
30-105	30-025	30-024
(2-cyjanofenyl)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	(3-cyjanofenyl)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	(4-cyjanofenyl)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan
		
30-023	30-022	30-094
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-[2-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-[3-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-[4-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan
		
29-026	29-025	24-180
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-[4-izopropylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-[2,4,6-trimetylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan	struktura podstawowa 1 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan
Korzystne sole jodoniowe stanowiące pochodne kationu [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowego		

		
24-181 struktura podstawowa 2	27-124	30-083
[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[2-(2,2-dicyjano-1-fenyłowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan
		
27-117		
[2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan		
Korzystne sole jodoniowe będące przedmiotem wynalazku		
		
30-041	31-032	
[2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	[2-[(E)-2-cyjano-1-metylowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	

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



w którym

R₁ oznacza -H, -CN, -COOC₂H₅;

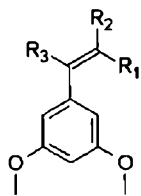
R₂ oznacza -CN, -COOC₂H₅;

R₃ oznacza -H, -OCH₃, -CH₃, -Ph;

R₄-R₈ niezależnie od siebie oznaczają -H, -CN, -CH₃, -CH(CH₃)₂;

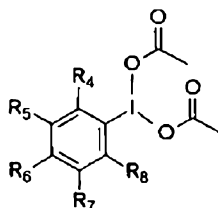
E⁻ oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, B(C₆F₅)₄⁻, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻,

charakteryzuje się tym, że w kwasie octowym rozpuszcza się związek o wzorze ogólnym (2)



(2),

w którym znaczenie podstawników od R_1 do R_3 jest takie jak we wzorze ogólnym (1), oraz diacetoksyjodobenzen lub jego pochodną, objęte wzorem ogólnym (3)



(3),

w którym znaczenie podstawników od R_4 do R_6 jest takie jak w związku o wzorze ogólnym (1), po czym dodaje się kwas nieorganiczny wybrany z grupy obejmującej kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V) i kwas fosforowy(VI) i prowadzi się reakcję, mieszając reagenty w przedziale temperatur od temperatury pokojowej 20°C do 80°C, przez okres od 5 minut do 240 minut, monitorując postęp reakcji, po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną lub organiczno-nieorganiczną wybraną z grupy obejmującej KPF_6 , $NaSbF_6$, $NaBF_4$, CF_3SO_3K , $(C_6F_5)_4BNa$, $NaPF_6$, $KSbF_6$, KBF_4 , CF_3SO_3Na , $(C_6F_5)_4BLi$, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]Li$ oraz bezwodnik octowy i mieszanie kontynuuje się w temperaturze od temperatury pokojowej wynoszącej 20°C do 80°C przez okres od 1 minuty do 60 minut, po czym dodaje się wodę i odfiltrowuje się produkt w postaci osadu, przemycza się go wodą i suszy się.

Korzystnie jako związki o wzorze ogólnym (2) stosuje się związki wybrane z grupy obejmującej:

(E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)prop-2-enonitryl,
2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl,
2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl,
2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)fenylo)metyleno]propanodinitryl,
2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metoksymetyleno]propanodinitryl,
2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]malonian dietylu,
(E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)but-2-enonitryl.

Korzystnie jako związki o wzorze ogólnym (3) stosuje się związki wybrane z grupy obejmującej: diacetoksyjodobenzen, 2'-cyano-diacetoksyjodobenzen, 3'-cyano-diacetoksyjodobenzen, 4'-cyano-diacetoksyjodobenzen, 2'-metylo-diacetoksyjodobenzen, 3'-metylodiacetoksyjodobenzen, 4'-metylo-diacetoksyjodobenzen, 4'-izopropilo-diacetoksyjodobenzen, 2',4',6'-trimetylo-diacetoksyjodobenzen.

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.

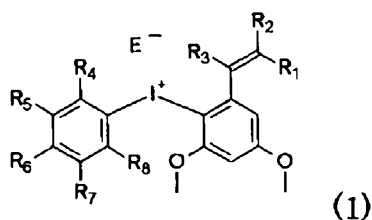
Według korzystnej wersji sposobu według wynalazku prowadzi się reakcję związku o wzorze ogólnym (2) oraz związku o wzorze ogólnym (3) mieszając reagenty w temperaturze 50°C, przez okres 2 h, monitorując postęp reakcji przy zastosowaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC), po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną lub organiczno-nieorganiczną, korzystnie heksafluorofosforan potasu, oraz bezwodnik octowy i mieszanie kontynuuje się w temperaturze do 70°C przez okres co najmniej 5 minut, po czym dodaje się wodę, a następnie odfiltrowany i przemyty produkt suszy się na powietrzu.

Według korzystnej wersji sposobu według wynalazku wytwarza się nowe sole jodoniowe wybrane z grupy obejmującej:

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 (2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(3-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-okso-1-prop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2[(E)-2-cyjano-1-metylowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan.

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



w którym

R_1 oznacza $-H$, $-CN$, $-COOC_2H_5$;

R_2 oznacza $-CN$, $-COOC_2H_5$;

R_3 oznacza $-H$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-Ph$;

R_4-R_8 niezależnie od siebie oznaczają $-H$, $-CN$, $-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$;

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

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

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

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

Według korzystnej wersji zastosowania jako monomery do polimeryzacji łańcuchowej stosuje się co najmniej jeden monomer wybrany z grupy obejmującej etery winylowe, korzystnie eter diwinyłowy glikolu diwinyłowego (TEGDVE – CAS numer 765-12-8), eter diwinyłowy glikolu diwinyłowego

(DEGDVE – CAS numer 764-99-8), eter diwinylowy 1,4-cykloheksanedimetanolu (CAS numer 17351-75-6), eter diwinylowy 1,4-butanediolu (CAS numer 3891-33-6), eter diwinylowy glikolu polietylenowego (CAS numer 50856-26-3).

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

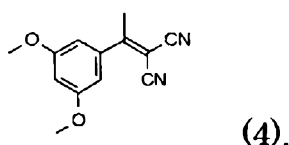
Według korzystnej wersji zastosowania sole jodoniowe wybrane są z grupy obejmującej:

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 (2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(3-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-okso-1-prop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan.

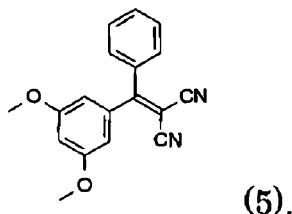
W trakcie prowadzenia prac nad nowymi solami jodoniowymi okazało się nieoczekiwane, że opracowano nowe związki pośrednie służące do syntezy nowych soli jodoniowych.

Przedmiotem wynalazku są zatem również nowe związki pośrednie służące do syntezy nowych soli jodoniowych.

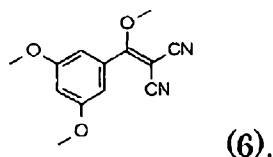
Nowy 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl o wzorze (4)



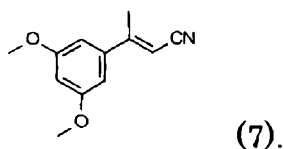
Nowy 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)fenylometyleno]propanodinitryl o wzorze (5)



Nowy 2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metoksymetyleno]propanodinitryl o wzorze (6)

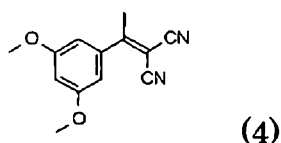


Nowy (E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)but-2-enonitryl o wzorze (7)

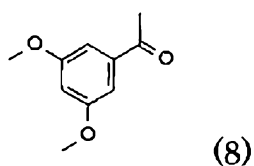


Przedmiotem wynalazku są także sposoby wytwarzania nowych związków o wzorach (4), (5), (6) i (7).

Sposób wytwarzania nowego 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitrylu o wzorze (4)



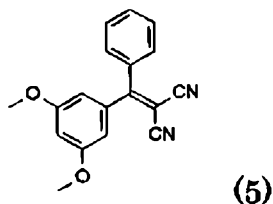
charakteryzuje się tym, że do reaktora wprowadza się 3',5'-dimetoksyacetofenon o wzorze (8)



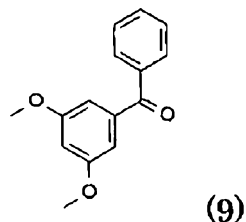
i malonodinitryl, które rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy obejmującej chloroform, aceton, dichlorometan i octan etylu, po czym do powstałej mieszaniny wkrapla się chlorek tytanu(IV) i czynnik zasadowy wybrany z grupy obejmującej pirydynę, piperydynę, morfolinę i trietyloaminę, a następnie zawartość reaktora miesza się przez okres od 1 h do 6 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji, po zakończeniu której do reaktora dozuje się rozcieńczony kwas w formie 10%-wego wodnego roztworu kwasu solnego lub 10%-wego wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) i prowadzi się ekstrakcję zawartości reaktora rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z grupy obejmującej octan etylu, eter dietylowy, toluen i tetrahydrofuran, po czym połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), środek suszący odfiltrowuje się, filtrat zatęża się na wyparce obrotowej, a pozostałość stanowiącą surowy produkt oczyszcza się.

Według korzystnej wersji sposobu według wynalazku 3',5'-dimetoksyacetofenon i malonodinitryl rozpuszcza się w dichlorometanie, do powstałej mieszaniny wkrapla się chlorek tytanu(IV) i pirydynę, po czym zawartość reaktora miesza się przez 4 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC), a następnie dodaje się 10%-wy wodny roztwór kwasu solnego i zawartość reaktora ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, a po odfiltrowaniu środka suszącego i zatężeniu filtratu surowy produkt oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.

Sposób wytwarzania nowego 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)fenylometyleno]propanodinitrylu o wzorze (5)



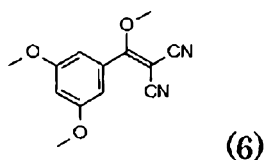
charakteryzuje się tym, że do reaktora wprowadza się (3,5-dimetoksyfenylo)fenylometanon o wzorze (9)



i malonodinitryl, które rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy obejmującej chloroform, aceton, dichlorometan i octan etylu, po czym do powstałej mieszaniny wkrapla się chlorek tytanu(IV) i czynnik zasadowy wybrany z grupy obejmującej pirydynę, piperydynę, morfolinę i trietyloaminę, a następnie zawartość reaktora miesza się przez okres od 1 h do 6 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji, po zakończeniu której do reaktora dozuje się rozcieńczony kwas w formie 10%-wego wodnego roztworu kwasu solnego lub 10%-wego wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) i prowadzi się ekstrakcję zawartości reaktora rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z grupy obejmującej octan etylu, eter dietylowy, toluen i tetrahydrofuran, po czym połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), środek suszący odfiltrowuje się, filtrat zatęża się na wyparce obrotowej, a pozostałość stanowiącą surowy produkt oczyszcza się.

Według korzystnej wersji sposobu według wynalazku 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo) fenylometyleno]propanodinitryl i malonodinitryl rozpuszcza się w dichlorometanie, do powstałej mieszaniny wkrapla się chlorek tytanu(IV) i pirydynę, po czym zawartość reaktora miesza się przez 4h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po zakończeniu reakcji dodaje się 10%-wy wodny roztwór kwasu solnego i zawartość reaktora ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, a po odfiltrowaniu środka suszącego i zatężeniu filtratu surowy produkt oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.

Sposób wytwarzania nowego 2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metoksymetyleno]propanodinitrylu o wzorze (6)



charakteryzuje się tym, że obejmuje następujące etapy:

- etap A), w którym do reaktora wprowadza się w temperaturze 0°C 60%-wą (m/m) zawiesinę wodoroku sodu w tetrahydrofuranie, dodaje się roztwór malonodinitrylu w tetrahydrofuranie, a po 15 min. mieszania dodaje się roztwór chlorku 3,5-dimetoksybenzoilu w tetrahydrofuranie, i kontynuuje się mieszanie reagentów przez okres od 10 minut do 120 minut w temperaturze 0°C, po czym zawartość reaktora miesza się nadal przez okres do 6 h do 18 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji, a po jej zakończeniu do reaktora dodaje się wodę i kwas solny do uzyskania odczynu mieszaniny poreakcyjnej pH = 3, następnie mieszaninę ekstrahuje się rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z grupy obejmującej octan etylu, eter dietylowy, toluen i tetrahydrofuran,

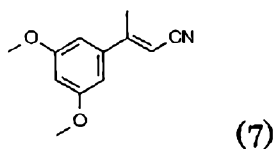
połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), następnie środek suszący odsącza się, filtrat zatęża się, a pozostałość oczyszcza się, otrzymując 2-(3,5-dimetoksybenzoilo)propanodinitryl, który stosuje się jako substrat w etapie B);

- etap B), w którym do reaktora wprowadza się mieszaninę 1,4'dioksanu i wody, do której dodano 2-(3,5-dimetoksybenzoilo)propanodinitryl, następnie dodaje się wodorowęglan sodu i siarczanu metylu i zawartość reaktora ogrzewa się do wrzenia przez okres od 1 h do 5h, monitorując postęp reakcji, a po jej zakończeniu i ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury pokojowej dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi wybranymi z grupy obejmującej octan etylu, eter dietylowy, toluen i tetrahydrofuran, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), po czym odsącza się środek suszący, filtrat zatęża się na wyparce obrotowej, a pozostałość stanowiącą surowy produkt końcowy oczyszcza się.

Według korzystnej wersji sposobu według wynalazku w etapie A) po dodaniu do zawartości reaktora roztworu chlorku 3,5-dimetoksybenzoilu w tetrahydrofuranie kontynuuje się mieszanie reagentów przez 1 h w temperaturze 0°C i 12 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC), a po dodaniu wody i kwasu solnego i ustaleniu odczynu mieszaniny poreakcyjnej pH = 3, mieszaninę tę ekstrahuje się octanem etylu, a po przemyciu połączonych warstw organicznych suszy się je nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, po czym po odsączeniu środka suszącego i zatężeniu filtratu pozostałość oczyszcza się, przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej;

w etapie B) reagenty ogrzewa się do wrzenia przez 2h, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC), a po jej zakończeniu i ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, połączone warstwy organiczne po przemyciu solanką suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, a po odsączeniu środka suszącego i zatężeniu filtratu pozostałość oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.

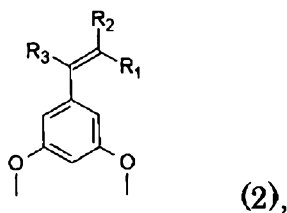
Sposób wytwarzania nowego (E)-3-(3,5dimetoksyfenilo)but-2-enonitrylu o wzorze (7)



charakteryzuje się tym, że do reaktora wprowadza się w temperaturze 0°C 60%-wą (m/m) zawiesinę wodoru sodu w tetrahydrofuranie, dodaje się roztwór cyjanometylofosforanu dietylu w tetrahydrofuranie i miesza się zawartość reaktora przez okres od 5 minut do 60 minut, po czym dodaje się roztwór 3',5'-dimetoksyacetofenonu w tetrahydrofuranie i kontynuuje się mieszanie w temperaturze pokojowej przez okres od 1 h do 6 h monitorując postęp reakcji, a po jej zakończeniu dodaje się wodny nasycony roztwór chlorku amonu i prowadzi się ekstrakcję zawartości reaktora octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), po czym środek suszący odsącza się, filtrat zatęża się na wyparce obrotowej, a pozostałość stanowiącą surowy produkt oczyszcza się.

Według korzystnej wersji sposobu według wynalazku do reaktora wprowadza się w temperaturze 0°C 60%-wą (m/m) zawiesinę wodoru sodu w tetrahydrofuranie, dodaje się roztwór cyjanometylofosforanu dietylu w tetrahydrofuranie i miesza się zawartość reaktora przez okres 15 minut, po czym dodaje się roztwór 3',5'-dimetoksyacetofenonu w tetrahydrofuranie i kontynuuje się mieszanie w temperaturze pokojowej przez okres 3 h, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC), a po jej zakończeniu, przeprowadzeniu ekstrakcji, przemyciu połączonych warstw organicznych solanką, suszy się je nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, a po odsączeniu środka suszącego i zatężeniu filtratu pozostałość oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.

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



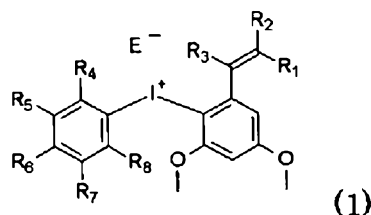
w którym

R₁ oznacza -H, -CN, -COOC₂H₅;

R₂ oznacza -CN, -COOC₂H₅;

R₃ oznacza -H, -OCH₃, -CH₃, -Ph;

do wytwarzania soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

R₁ oznacza -H, -CN, -COOC₂H₅;

R₂ oznacza -CN, -COOC₂H₅;

R₃ oznacza -H, -OCH₃, -CH₃, -Ph;

R₄-R₈ niezależnie od siebie oznaczają -H, -CN, -CH₃, -CH(CH₃)₂;

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

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

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);

[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;

[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;

[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;

[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;

[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻);

(2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

(3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

(4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(3-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylfenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;

2[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;

[2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[2-(2,2-dicyjano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

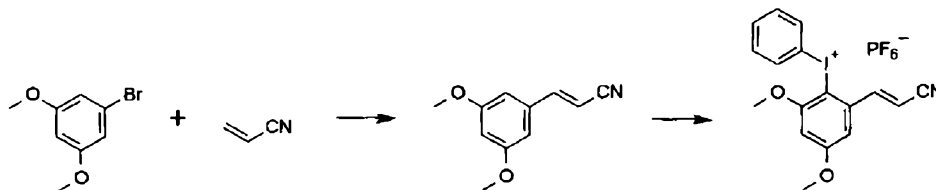
[2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;

[2-[(E)-2-cyjanano-1-metylowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan.

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

PRZYKŁADY

Przykład 1 Otrzymywanie soli jodoniowych według wynalazku skoordynowanych z kationem [2-[(E)-2cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowym i różnymi anionami.



ETAP 1 – (E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)prop-2-enonitryl (24-150)

3,5-dimetoksybromobenzen (0,1 mol), akrylonitryl (0,4 mol), Pd(dppf)Cl₂ • CH₂Cl₂ (0,005 mol), K₂CO₃ (0,15 mol) oraz NBu₄Br (0,01 mol) rozpuszczono w N-metylopirolidonie (200 ml). Powstały roztwór mieszano w 120°C pod atmosferą gazu obojętnego przez 8 h. Reakcję monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Dodano wodę (1000 ml), a powstałą mieszaninę ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, filtrat zateżono na wyparce obrotowej, a pozostałość przekrystalizowano z metanolu otrzymując białe kryształy.

Dane spektralne:

	(E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)prop-2-enonitryl (24-150) ¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ 7.55 (d, J = 16.7 Hz, 1H), 6.85 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.59 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.51 (d, J = 16.7 Hz, 1H), 3.77 (s, 6H)
--	--

ETAP 2 – Synteza soli jodoniowych według wynalazku skoordynowanych z kationem [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowym i różnymi anionami.

(E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)prop-2-enonitryl (0,01 mol) i diacetoksyjodobenzen (0,011 mol) rozpuszczono w kwasie octowym (20 ml), następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,011 mol) i powstałą mieszaninę mieszano 2 h w 50°C. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie przeprowadzono wymianę jonową dodając KPF₆ (0,011 mol) i bezwodnik octowy (20 ml). Kontynuowano mieszanie w 50°C przez 5 min. Dodano wodę (200 ml), a powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.

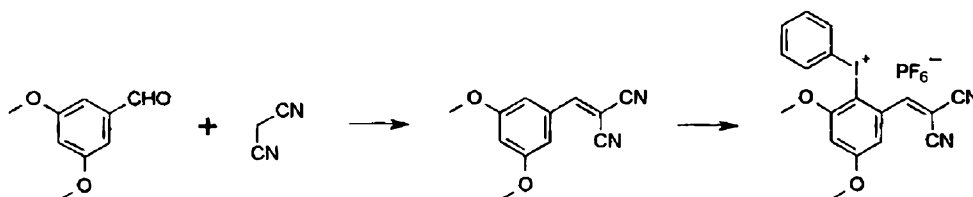
Solami stosowanymi do tego etapu reakcji w zależności od otrzymywanej pochodnej soli jodoniowej o centrum kationowym w postaci [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowym były KPF₆, NaSbF₆, NaBF₄, CF₃SO₃K, (C₆F₅)₄BLi, [Al(OC(CF₃)₃)₃]₄Li.

Dane spektralne:

	2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan 24-180 ¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ 8.10 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 7.64 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.50 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)
	[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian 24-175 ¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ 8.11 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 16.5 Hz, 1H), 7.64 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.50 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 16.4 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)

	[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran 24-176 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 8.10 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 7.64 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.50 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)
	[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat 24-177 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 8.10 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 7.64 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.50 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)
	[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran 24-178 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 8.12 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 8.10 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 7.64 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.51 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.90 (s, 3H)
	[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksylglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻) 24-179 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 8.13 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 8.10 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 7.64 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.52 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.73 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.90 (s, 3H)

Przykład 2 Otrzymywanie soli jodoniowych według wynalazku skoordynowanych z kationem [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowym i różnymi anionami.



ETAP 1 – 2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl (26 057)

3,5-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-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl (26-057) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) 8.42 (s, 1H), 7.11 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.83 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 3.80 (s, 6H)
--	---

ETAP 2 – Synteza soli diarylojodoniowej według wynalazku skoordynowanych z kationem [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowym i różnymi anionami.

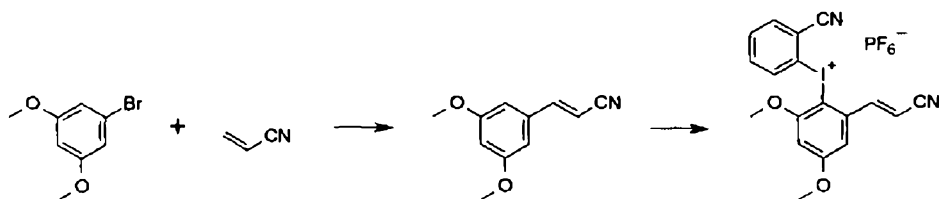
2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl (26-057) (0,01 mol) i diacetoksyjodobenzen (0,011 mol) rozpuszczono w kwasie octowym (20 ml), następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,011 mol) i powstałą mieszaninę mieszało 2 h w 50°C. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie zrealizowano wymianę jonową dodając KPF₆, (0,011 mol) i bezwodnik octowy (20 ml). Kontynuowano mieszanie w 50°C przez 5 min. Dodano wodę (200 ml), a powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.

Solami stosowanymi do tego etapu reakcji w zależności od otrzymywanej pochodnej soli jodoniowej o centrum w postaci kationu [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowego były KPF₆, NaSbF₆, NaBF₄, CF₃SO₃K, (C₆F₅)₄BLi, [Al(OC(CF₃)₃)₄]Li.

Dane spektralne:

	[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan (24-181) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 9.05 (s, 1H), 8.20-8.16 (m, 2H), 7.67 (tt, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.52 (tt, J = 7.8, 1.9 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)
	[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian (24-182) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 9.05 (s, 1H), 8.20-8.16 (m, 2H), 7.67 (tt, J = 7.7, 1.1 Hz, 1H), 7.52 (tt, J = 7.9, 1.9 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)
	[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran (24-183) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 9.03 (s, 1H), 8.20-8.16 (m, 2H), 7.67 (tt, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.52 (tt, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)
	[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat (24-184) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 9.05 (s, 1H), 8.21-8.16 (m, 2H), 7.67 (tt, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.52 (tt, J = 7.8, 1.9 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.90 (s, 3H)
	[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran (24-185) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 9.08 (s, 1H), 8.20-8.16 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.52 (tt, J = 7.8, 2.2 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 4.01 (s, 3H), 3.91 (s, 3H)
	[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksylglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄]-) (24-186) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 9.09 (s, 1H), 8.20-8.16 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.55 (tt, J = 7.8, 2.2 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 4.01 (s, 3H), 3.93 (s, 3H)

Przykład 3 Otrzymywanie soli [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]aryljodoniowych powstających w reakcjach z różnymi pochodnymi diacetoksyjodobenzenu.



ETAP 1 – (E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)prop-2-enonitryl (24-150)

Etap ten stanowi powielenie etapu numer 1 z przykładu numer 1.

ETAP 2 – Synteza soli [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]aryljodoniowych powstających w reakcjach z różnymi pochodnymi diacetoksyjodobenzenu.

2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl (26-057) (0,01 mol) i diacetoksyjodoaren (0,011 mol) rozpuszczono w kwasie octowym (20 ml), następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,011 mol) i powstałą mieszaninę mieszano 2 h w 50°C. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie zrealizowano wymianę jonową dodając KPF₆ (0,011 mol) i bezwodnik octowy (20 ml). Kontynuowano mieszanie w 50°C przez 5 min. Dodano wodę (200 ml), a powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.

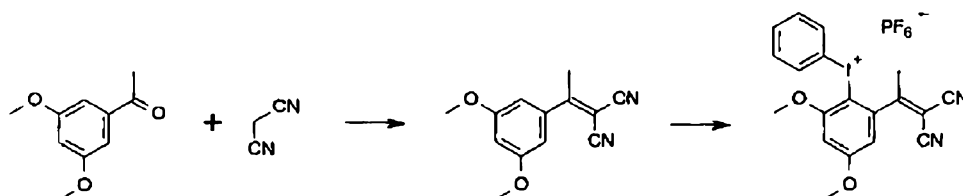
Pochodnymi diacetoksyjodobenzenu w tym etapie syntezy były odpowiednio: 2'-cyjanodiacetoksyjodobenzen, 3'-cyjanodiacetoksyjodobenzen, 4'-cyjanodiacetoksyjodobenzen, 2'-metyldiacetoksyjodobenzen, 3'-metyldiacetoksyjodobenzen, 4'-metyldiacetoksyjodobenzen, 4'-izopropylodiacetoksyjodoloeenzen, 2',4',6'-trimetyldiacetoksyjodobenzen.

Dane spektralne:

	(2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (30-105) ¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ 8.29 (dd, J = 7.9, 1.2 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 8.07 (dd, J = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.76 (td, J = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.71 (dd, J = 7.7, 2.0 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.83 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.71 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.87 (s, 3H)
	(3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (30-025) ¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ 8.74 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 8.40 (dt, J = 8.2, 1.4 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 8.10 (t, J = 1.1 Hz, 1H), 7.68 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)
	(4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan (30-024) ¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ 8.27 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.10 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.71 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.90 (s, 3H)
	2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-[2-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-023 ¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ 8.12-8.06 (m, 2H), 7.56-7.51 (m, 2H), 7.27-7.22 (m, 1H), 7.14 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 2.58 (s, 3H)

	2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(3-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan 30-022 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 8.09 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 7.98-7.97 (m, 1H), 7.89 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.37 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.68 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 2.34 (s, 3H)
	2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan 30-094 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 8.08 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 7.98 (dt, J = 8.5, 2.3 Hz, 2H), 7.29 (dt, J = 8.5, 2.3 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.89 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.68 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 2.33 (s, 3H)
	2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan 29-026 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 8.10 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 8.01 (dt, J = 8.6, 2.1 Hz, 2H), 7.37 (dt, J = 8.6, 2.1 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 2.92 (quin, J = 6.8 Hz, 1H), 1.17 (d, J = 6.8 Hz, 6H)
	2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan 29-025 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 7.97 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.14 (s, 2H), 6.86 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.75 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 2.51 (s, 9H)

Przykład 4 Synteza [2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowego heksafluorofosforanu (27-124)



ETAP 1 – 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl 27-121

3',5'-dimetoksyacetofenon (0,05 mol) i malononitryl (0,12 mol) rozpuszczono w dichlorometanie (300 ml). Do powstałej mieszaniny wkroplono chlorek tytanu(IV) (0,25 mol) i pirydynę (90 ml). Całość mieszało przez 4 h w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie dodano 10% kwas solny (500 ml) i całość ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto wodą i solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odfiltrowano, filtrat zateżono na wyparce obrotowej, a pozostałość oczyszczono przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.

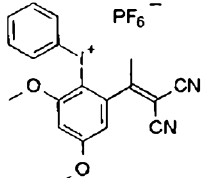
Dane spektralne:

	2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl 27-121 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 6.82 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.72 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 3.80 (s, 6H), 2.61 (s, 3H)
--	---

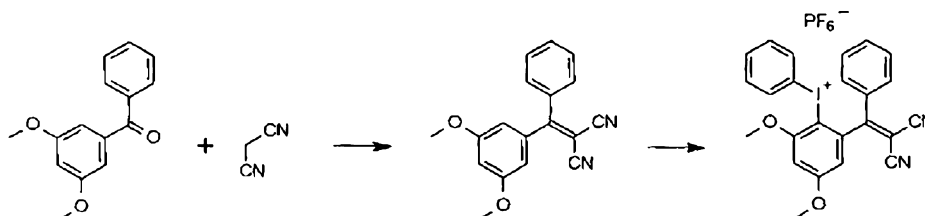
ETAP 2 – [2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan (27-124)

2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl (0,01 mol) i diacetoksyjodobenzen (0,011 mol) rozpuszczono w kwasie octowym (20 ml), następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,011 mol) i powstałą mieszaninę mieszało 2 h w 50°C. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie zrealizowano wymianę jonową dodając KPF₆ (0,011 mol) i bezwodnik octowy (20 ml). Kontynuowano mieszanie w 50°C przez 5 min. Dodano wodę (200 ml), a powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.

Dane spektralne:

	[2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan (27-124) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 8.05-8.02 (m, 2H), 7.65 (tt, J = 7.3, 1.1 Hz, 1H), 7.51 (tt, J = 7.7, 1.8 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.87 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 4.11 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 2.66 (s, 3H)
---	--

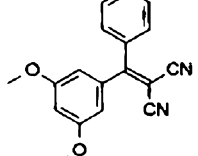
Przykład 5 Synteza [2-(2,2-dicyjano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowego heksafluorofosforanu (30-083)



ETAP 1 – 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo) fenylometyleno]propanodinitryl 30 077

(3,5-dimetoksyfenylo)fenylometanon (0,05 mol) i malononitryl (0,12 mol) rozpuszczono w dichlorometanie (300 ml). Do powstałej mieszaniny wdroplono chlorek tytanu(IV) (0,25 mol) i pirydynę (90 ml). Całość mieszało przez 4h w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie dodano 10% kwasu solnego (500 ml) i całość ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto wodą i solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odfiltrowano, filtrat zateżono na wyparce obrotowej, a pozostałość oczyszczono przy pomocy chromatografii kolumnowej.

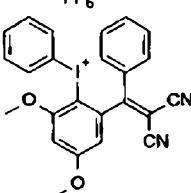
Dane spektralne:

	2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo) fenylometyleno]propanodinitryl ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 7.66 (tt, J = 7.2, 1.4 Hz, 1H), 7.57 (tt, J = 7.5, 1.6 Hz, 2H), 7.53-7.50 (m, 2H), 6.78 (t, J = 2.3, 1H), 6.62 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 3.76 (s, 6H)
---	---

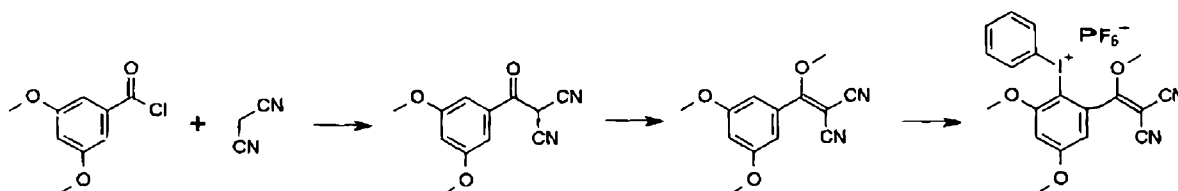
ETAP 2 – [2-(2,2-dicyjano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan (30 083)

2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)-fenylometyleno]propanodinitryl (0,01 mol) i diacetoksyjodobenzen (0,011 mol) rozpuszczono w kwasie octowym (20 ml), następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,011 mol) i powstałą mieszaninę mieszało 2 h w 50°C. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie zrealizowano wymianę jonową dodając KPF₆ (0,011 mol) i bezwodnik octowy (20 ml). Kontynuowano mieszanie w 50°C przez 5 min. Dodano wodę (200 ml), a powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.

Dane spektralne:

	[2-(2,2-dicyano-1-phenylvinyl)-4,6-dimetoksyfenyl]fenylojodoniowy heksafluorofosforan (30-083) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 7.70 (tt, J = 7.2, 1.4 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.33 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.28-7.24 (m, 2H), 7.07 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.96 (s, 3H)
---	---

Przykład 6 Synteza [2-(2,2-dicyano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenyl]fenylojodoniowego heksafluorofosforanu (27-117)



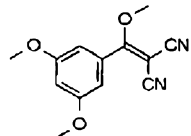
ETAP 1 – 2-(3,5-dimetoksybenzoilo)propanodinitryl 27-115

Do zawiesiny wodoroku sodu (60%, 0,02 mol) w tetrahydrofuranie (4 ml) dodano roztwór malononitrylu (0,01 mol) w tetrahydrofuranie (4 ml) w temperaturze 0°C. Po 15 min. mieszania dodano roztwór chlorku 3,5-dimetoksybenzoilu (0,01 mol) w tetrahydrofuranie (4 ml), następnie kontynuowano mieszanie przez 1 h w 0°C i 12 h w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Dodano wodę (20 ml) i kwas solny uzyskując Ph = 3. Powstałą mieszaninę ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto wodą i solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, filtrat zatężono, a pozostałość użyto bezpośrednio w kolejnym etapie.

ETAP 2 – 2-[(3,5-dimetoksyfenyl)metoksymetyleno]propanodinitryl 27-116

Do mieszaniny 1,4-dioksanu (10 ml) i wody (2 ml) dodano 2-(3,5-dimetoksybenzoilo)propanodinitryl (0,005 mol) oraz wodorowęglan sodu (0,040 mol) i siarczan metylu (0,035 mol). Następnie całość ogrzewano do wrzenia przez 2 h. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej dodano wodę (30 ml) i całość ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, filtrat zatężono na wyparce obrotowej, a pozostałość oczyszczono przy pomocy chromatografii kolumnowej.

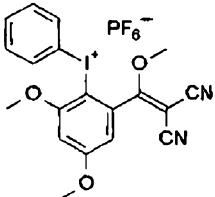
Dane spektralne:

	2-[(3,5-dimetoksyfenyl)metoksymetyleno]propanodinitryl 27-116 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 6.83 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.79 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.81 (s, 6H)
---	---

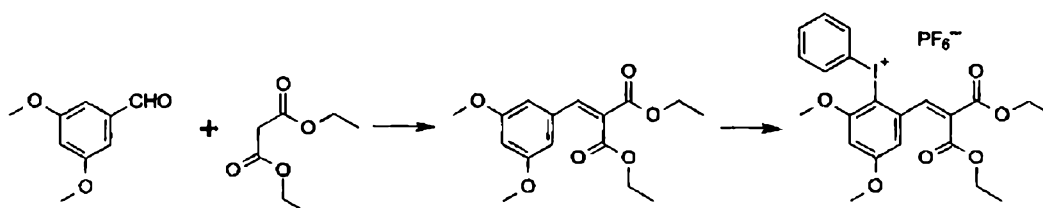
ETAP 3 – [2-(2,2-dicyano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenyl]fenylojodoniowy heksafluorofosforan (27-117)

2-[(3,5-dimetoksyfenyl)metoksymetyleno]propanodinitryl (0,01 mol) i diacetoksyjodobenzen (0,011 mol) rozpuszczono w kwasie octowym (20 ml), następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,011 mol) i powstałą mieszaninę mieszało 2 h w 50°C. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie zrealizowano wymianę jonową dodając KPF₆ (0,011 mol) i bezwodnik octowy (20 ml). Kontynuowano mieszanie w 50°C przez 5 min. Dodano wodę (200 ml), a powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.

Dane spektralne:

	[2-(2,2-dicyano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan (27-117) ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 7.99-7.96 (m, 2H), 7.67 (tt, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 7.53 (tt, J = 7.6, 1.7 Hz, 2H), 7.16-7.15 (m, 2H), 4.16 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.88 (s, 3H)
---	--

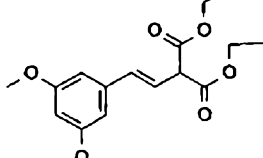
Przykład 7 Synteza [2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowego heksafluorofosforanu 30-041



ETAP 1 – 2-[(3,5 dimetoksyfenylo)metyleno]malonian dietylu 27-178

3,5-dimetoksybenzaldehyd (1 mol) i malonian dietylu (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.

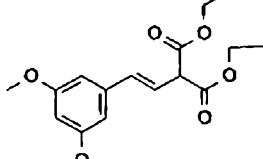
Dane spektralne:

	2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]malonian dietylu 27-178 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 7.67 (s, 1H), 6.69 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.63 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 4.31-4.22 (m, 4H), 3.75 (s, 6H), 1.26 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.23 (t, J = 7.1 Hz, 3H)
---	--

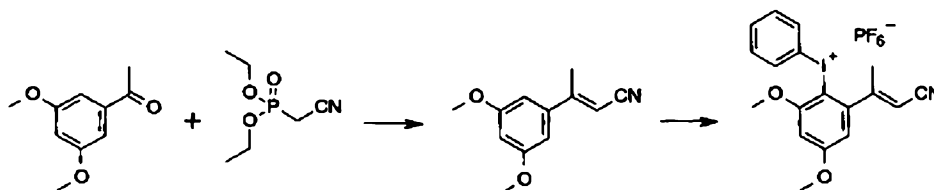
ETAP 2 – [2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan 30-041

2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]malonian dietylu (0,01 mol) i diacetoksyjodobenzen (0,011 mol) rozpuszczono w kwasie octowym (20 ml), następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,011 mol) i powstałą mieszaninę mieszano 2 h w 50°C. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie zrealizowano wymianę jonową dodając KPF₆ (0,011 mol) i bezwodnik octowy (20 ml). Kontynuowano mieszanie w 50°C przez 5 min. Dodano wodę (200 ml), a powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.

Dane spektralne:

	2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]malonian dietylu 27-178 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ 7.67 (s, 1H), 6.69 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.63 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 4.31-4.22 (m, 4H), 3.75 (s, 6H), 1.26 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.23 (t, J = 7.1 Hz, 3H)
---	--

Przykład 8 Synteza [2-[(E)-2-cyano-1-metylowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodonio-
wego heksafluorofosforanu 31-032



ETAP 1 – (E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)but-2-enonitryl 31-057

Do zawiesiny wodorku sodu (60%, 0,05 mol) w tetrahydrofuranie (20 ml) w temperaturze 0°C dodano roztworu cyjanometylofosforanu dietylu (0,05 mol) w tetrahydrofuranie (10 ml), a następnie mieszano całość przez 15 min. Dodano roztworu 3',5'-dimetoksyacetofenonu (0,04 mol) w tetrahydrofuranie (10 ml) i kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej przez 3 h. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Dodano wodny nasycony roztwór chlorku amonu i całość ekstrahowano octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono, filtrat zatężono na wyparce obrotowej, a pozostałość oczyszczono przy pomocy chromatografii kolumnowej.

Dane spektralne:

	(E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)but-2-enonitryl PHT31-057 ¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ 6.76 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.60 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.14 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 3.78 (s, 6H), 2.39 (d, J = 1.0 Hz, 3H)
--	--

**ETAP 2 – [2-[(E)-2 cyano-1-metylowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodonio-
foran 31-032**

(E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)but-2-enonitryl (0,01 mol) i diacetoksyjodobenzen (0,011 mol) rozpuszczono w kwasie octowym (20 ml), następnie dodano kwas siarkowy(VI) (0,011 mol) i powstałą mieszaninę mieszano 2 h w 50°C. Następnie zrealizowano wymianę jonową dodając KPF₆ (0,011 mol) i bezwodnik octowy (20 ml). Kontynuowano mieszanie w 50°C przez 5 min. Dodano wodę (200 ml), a powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej (TLC).

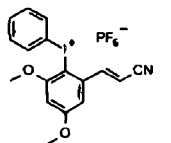
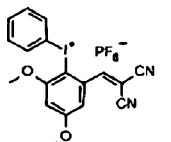
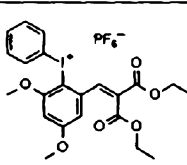
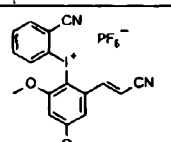
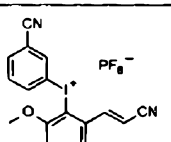
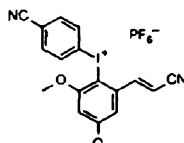
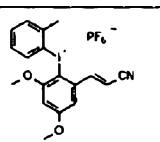
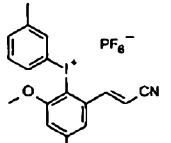
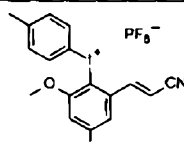
Dane spektralne:

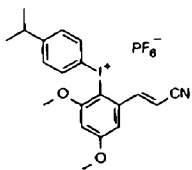
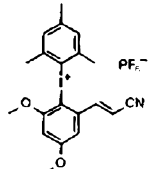
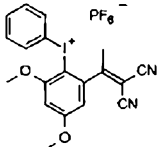
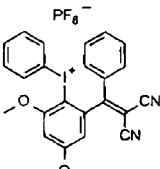
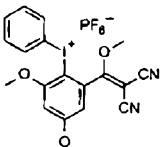
	[2-[(E)-2-cyano-1-metylowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodonio- heksafluorofosforan 31-032 ¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ 7.95-7.92 (m, 2H), 7.66 (tt, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 7.52 (tt, J = 7.7, 1.9 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 5.66 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 4.02 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 2.37 (d, J = 1.2 Hz, 3H)
--	--

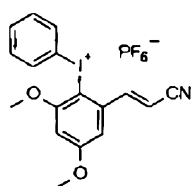
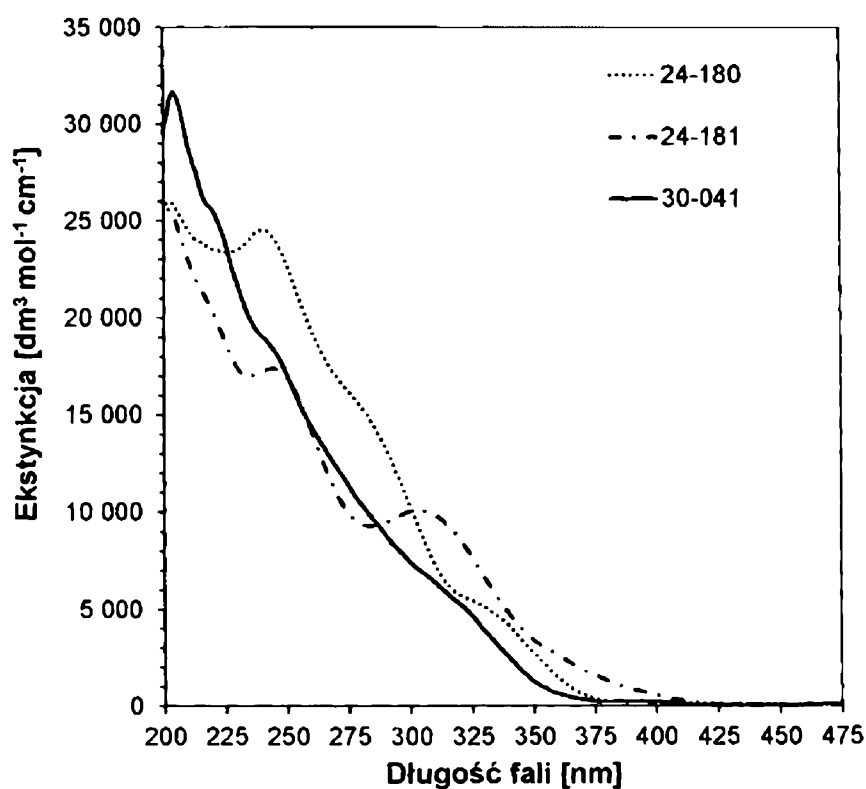
Przykład 9 Badania charakterystyki absorpcji otrzymanych soli jodoniowych w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji fotoinicjatorów procesów polimeryzacji.

Badania absorpcji

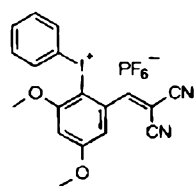
Do pomiarów absorpcji badanych pochodnych soli jodoniowych zastosowano spektrometr Silver Nova firmy StellarNet Inc. (USA), który posiada zakres widmowy 190–1100 nm. Pomiarów wykonano w acetonitrylu o czystości spektroskopowej (Sigma Aldrich), przy użyciu kuwety kwarcowej o długości drogi optycznej 1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

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenyloj odonowy heksafluorofosforan	24-180		240	24500	920	0
[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenyloj odonowy heksafluorofosforan	24-181		303	10000	2200	385
[2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenyloj odonowy heksafluorofosforan	30-041		204	31650	440	0
(2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodonio wy heksafluorofosforan	30-105		204	29800	675	0
(3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodonio wy heksafluorofosforan	30-025		206	29700	790	0
(4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodonio wy heksafluorofosforan	30-024		235	24300	855	0
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo-(2-metylofenylo)jodonowy heksafluorofosforan	30-023		241	21000	625	0
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo-(3-metylofenylo)jodonowy heksafluorofosforan	30-022		240,5	21550	665	0
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo-(4-metylofenylo)jodonowy heksafluorofosforan	30-094		242	24250	795	0

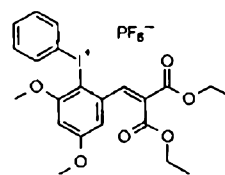
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylfenylo)jodoniowy heksafluorofosforan	29-026		233	21750	690	0
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan	29-025		243	27800	885	0
[2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	27-124		204	27350	515	0
[2-(2,2-dicyjano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	30-083		309,5	15700	1310	0
[2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan	27-117		303	7530	365	0

**24-180**

struktura podstawowa 1
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-
dimetoksyfenilo]fenylojodoniowy
heksafluorofosforan

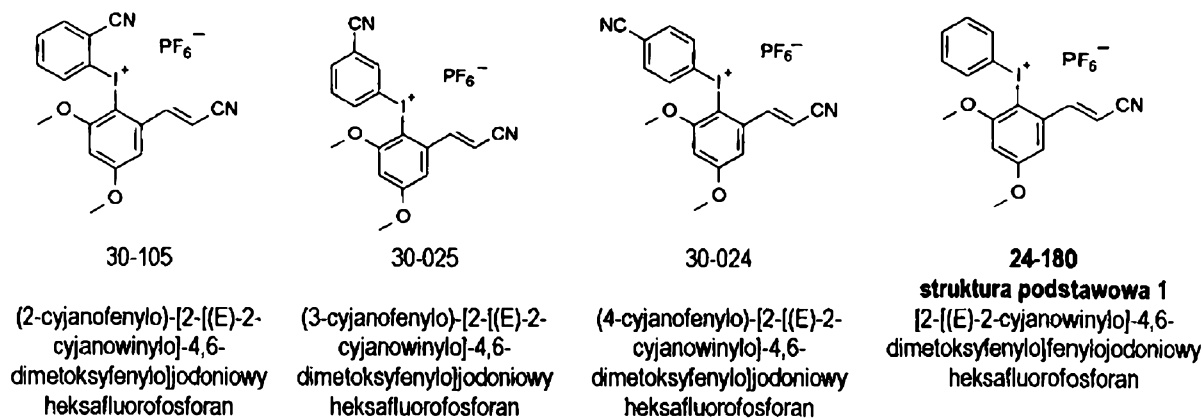
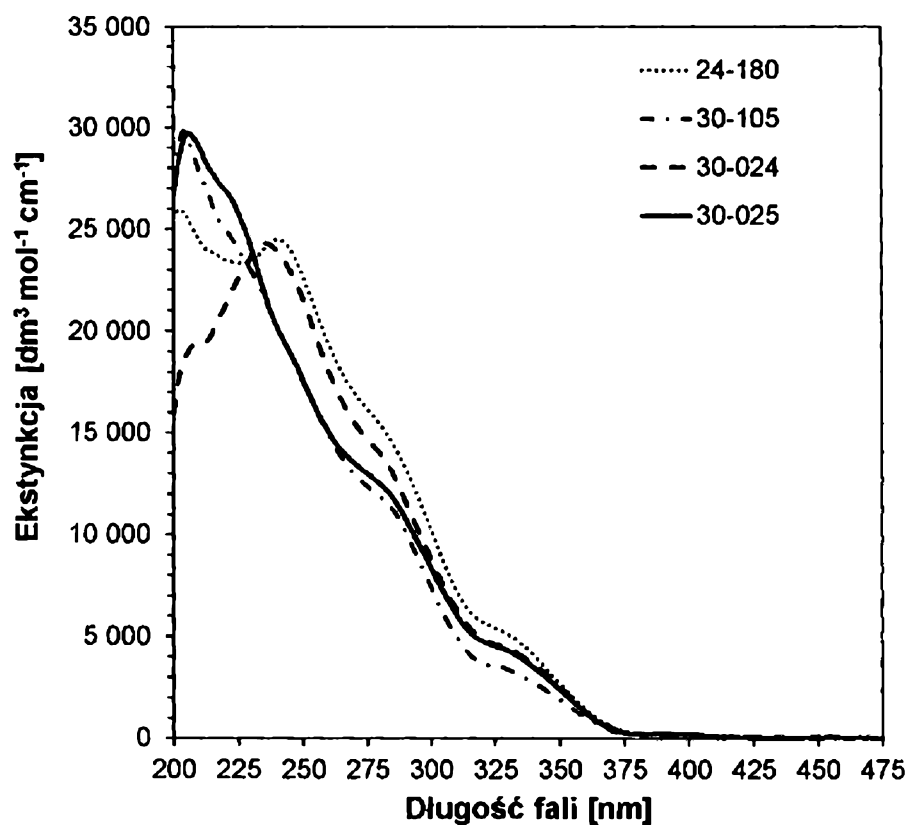
**24-181**

struktura podstawowa 2
[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-
dimetoksyfenilo]fenylojodoniowy
heksafluorofosforan

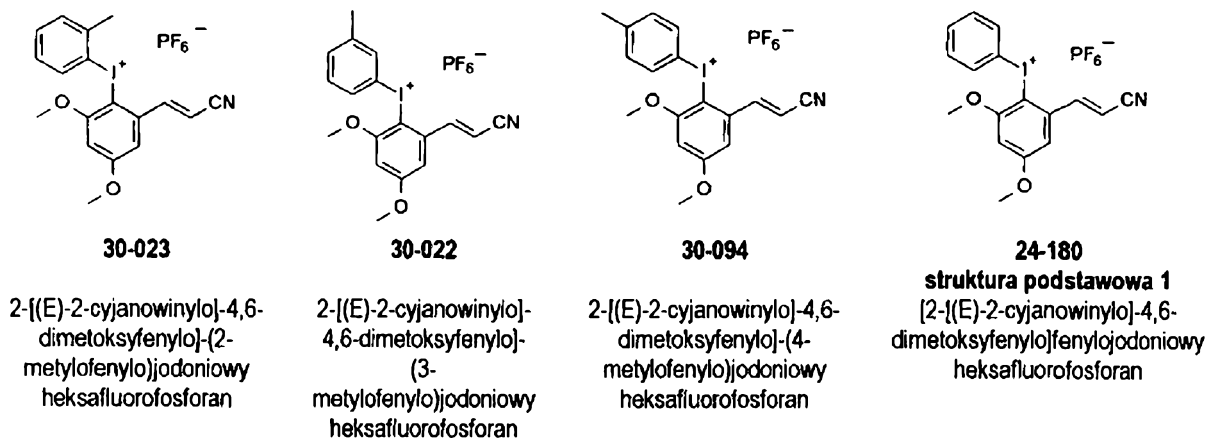
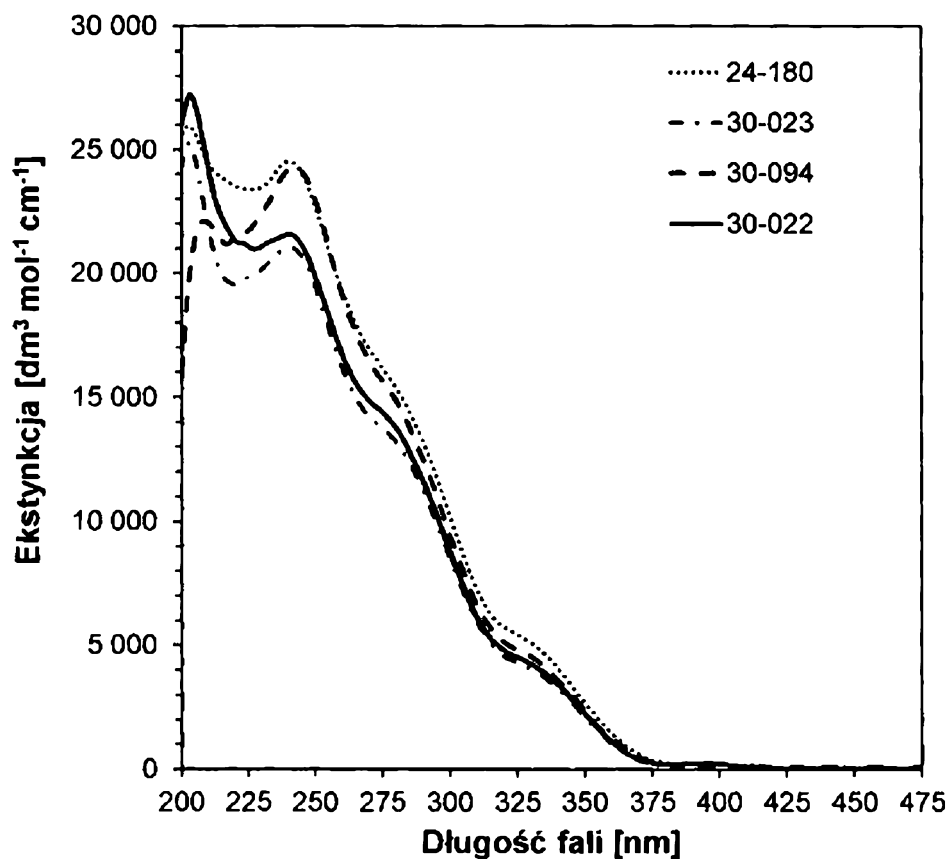
**30-041**

[2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-
3-oksoprop-1-enylo)-4,6-
dimetoksyfenilo]fenylojodoniowy
heksafluorofosforan

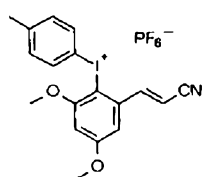
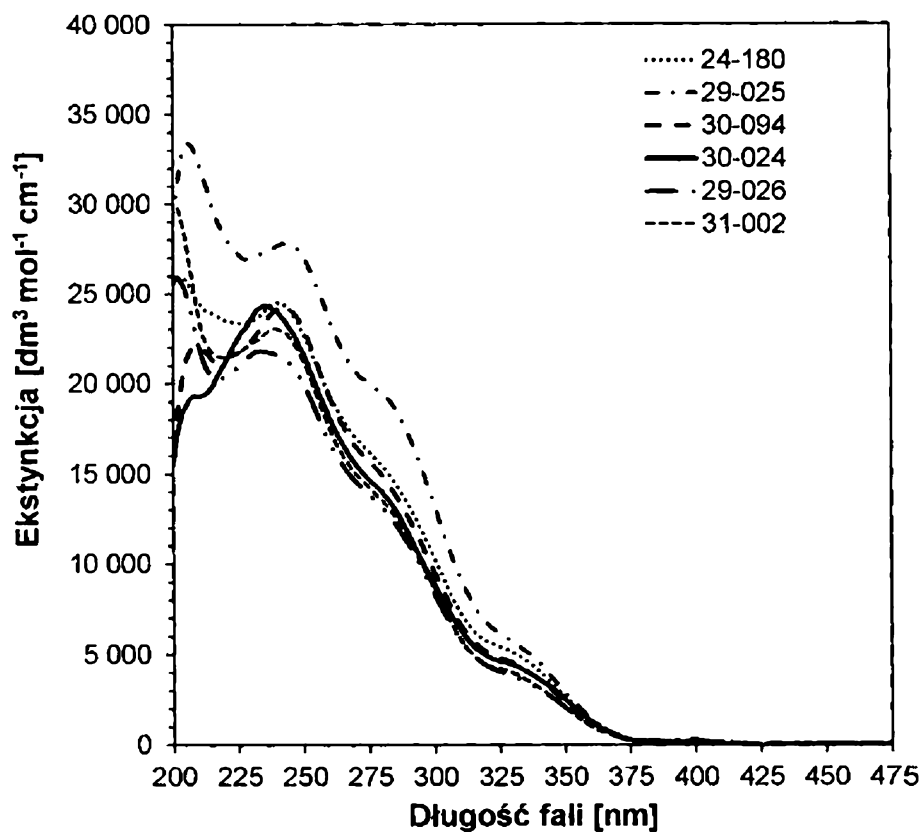
Wykres 1. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



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

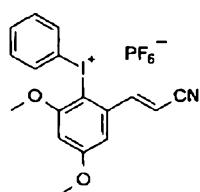


Wykres 3. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



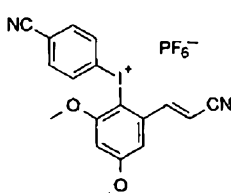
30-094

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-
4,6-dimetoksyfenilo]-
(4-
metylofenylo)jodoniowy
heksafluorofosforan



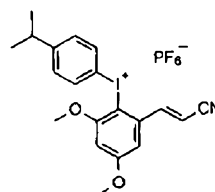
24-180
struktura
podstawowa 1

[2-[(E)-2-
cyjanowinylo]-4,6-
dimetoksyfenilo]fenyl
oiodoniowy
heksafluorofosforan



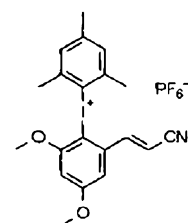
30-024

(4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-
2-cyjanowinylo]-4,6-
dimetoksyfenilo]jodoni
owy heksafluorofosforan



29-026

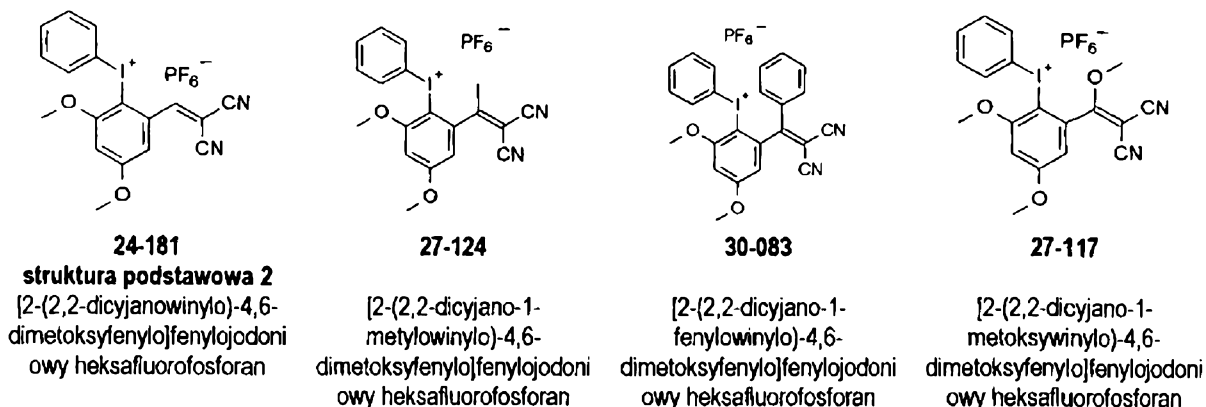
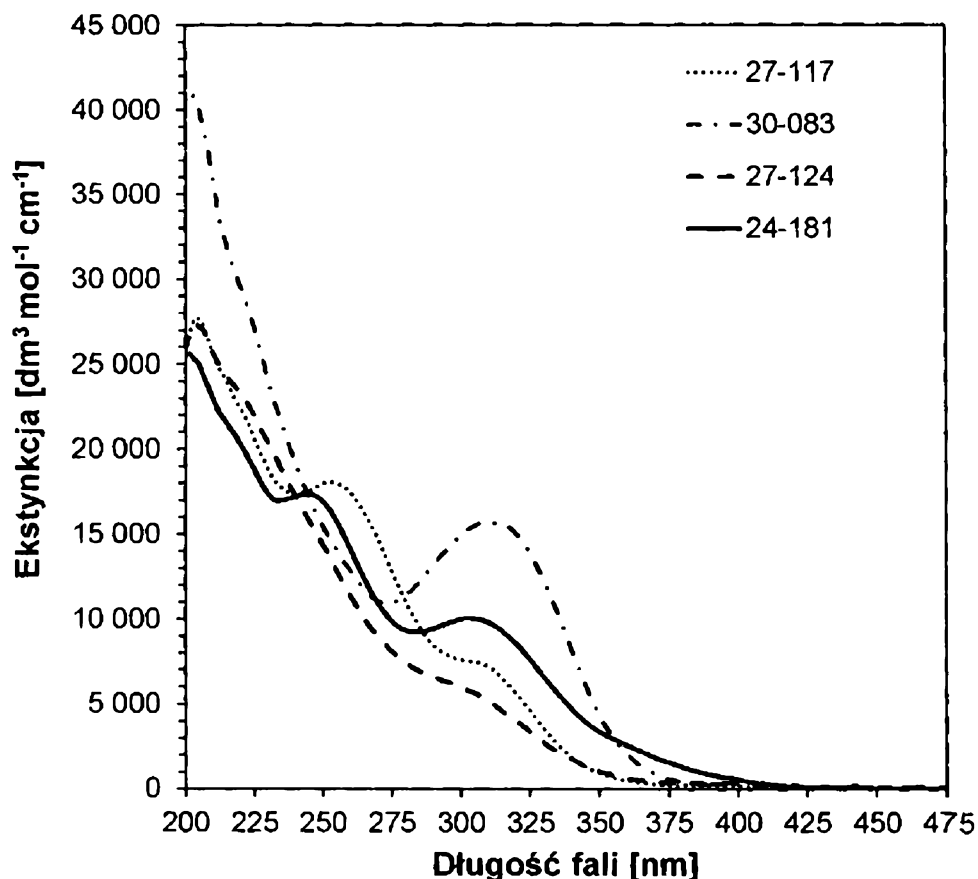
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-
4,6-dimetoksyfenilo]-
(4-
izopropylfenylo)jodoni
owy
heksafluorofosforan



29-025

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-
4,6-dimetoksyfenilo]-
(2,4,6-
trimetylofenylo)jodoniow
y heksafluorofosforan

Wykres 4. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



Wykres 5. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych będących przedmiotem wynalazku skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

Przykład 10 Badanie kinetyki fotopolimeryzacji kationowej metodą real time FT-IR w celu określenia przydatności opracowanych soli jodoniowych do roli fotoinicjatorów procesów fotopolimeryzacji.

Do badań procesów fotopolimeryzacji metodą real time FT-IR stosowano spektrofotometr FTIR – Jasco FT/IR-4700 zaopatrzony w przystawkę horyzontalną. Jako źródło światła zastosowano diodę UV-LED 365 nm mocy nominalnej 190 mW emitującą światło prostopadle do powierzchni próbki o długości fali $\lambda_{\max} = 365$ nm. Pomiary przeprowadzano w czasie do 900 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 2% wag. inicjatora jodoniowego w stosunku do całości kompozycji, która stanowił monomer epoksydowy w postaci cykloalifatycznej żywicy epoksydowej o akronimie CADE produkcji Lambson. Kroplę przygotowanej kompozycji pomiarowej za pomocą pipety szklanej nakładano na pastylkę wykonaną z fluorku baru o średnicy $\phi = 25 \pm 0,2$ mm 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 horizontalnej spektrometru. Pomiary wykonywano zachowując takie same grubości nałożonej warstwy kompozycji wynoszące odpowiednio 25 μ m. Po 10 sekundach od uruchomienia oprogramowania MENAGER SPECTRA rejestrującego widmo IR włączano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm. Wszystkie kompozycje badano w pomieszczeniu o ograniczonym dostępie światła dziennego. Dzięki połączeniu rejestracji widma w podczerwieni poszczególnych kompozycji w czasie, przy równoczesnym naświetlaniu próbki zadany źródłem światła możliwa jest obserwacja reakcji fotopolimeryzacji w czasie rzeczywistym. Zmiana intensywności piku przy odpowiednich liczbach falowych:

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

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

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

gdzie:

K – konwersja

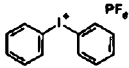
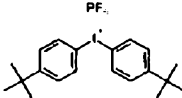
A – wartość pola powierzchni pasma monitorowanego w trakcie procesu fotopolimeryzacji w funkcji czasu

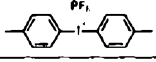
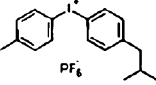
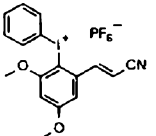
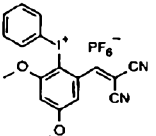
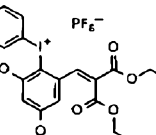
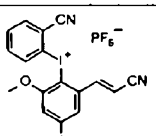
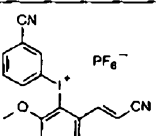
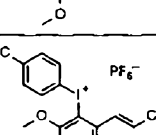
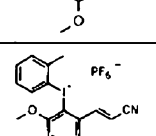
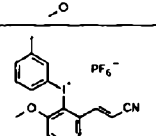
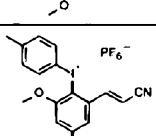
A₀ – początkowa wartość powierzchni pasma przy monitorowanej liczbie falowej

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

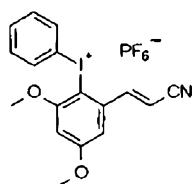
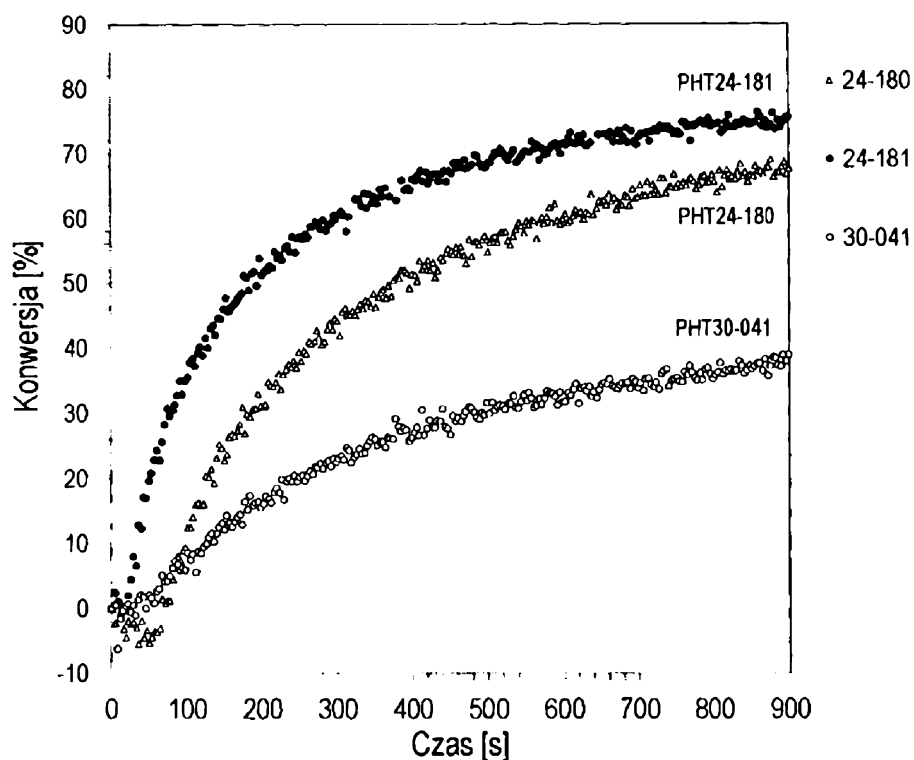
T a b e l a numer 3

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

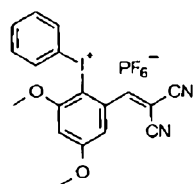
Nr związku	Struktura	Konwersja (K) [%] UV-LED 365 nm Monomer epoksydowy CADE	Konwersja (K) [%] Vis-LED 405 nm Monomer epoksydowy CADE
Handlowe pochodne soli diaryljodoniowych			
HIP		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Speedcure 938		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji

Omnical 440		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Irgacure 250		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Fotoinicjatory kationowe według wynalazku z różnymi centrami kationowymi.			
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 24-180		68	15
[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 24-181		75	64
[2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-041		38	brak polimeryzacji
(2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-105		46	brak polimeryzacji
(3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-025		45	brak polimeryzacji
(4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-024		42	brak polimeryzacji
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-023		46	brak polimeryzacji
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(3-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-022		51	brak polimeryzacji
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-094		36	brak polimeryzacji

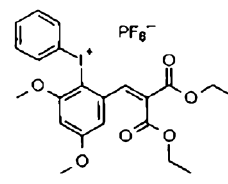
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylfenylo)jodoniowy heksafluorofosforan 29-026		45	brak polimeryzacji
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan 29-025		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
[2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan 27-124		28	brak polimeryzacji
[2-(2,2-dicyjano-1-fenyłowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan 30-083		33	brak polimeryzacji
[2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan 27-117		22	brak polimeryzacji

**24-180**

struktura podstawowa 1
[2-((E)-2-cyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy
heksafluorofosforan

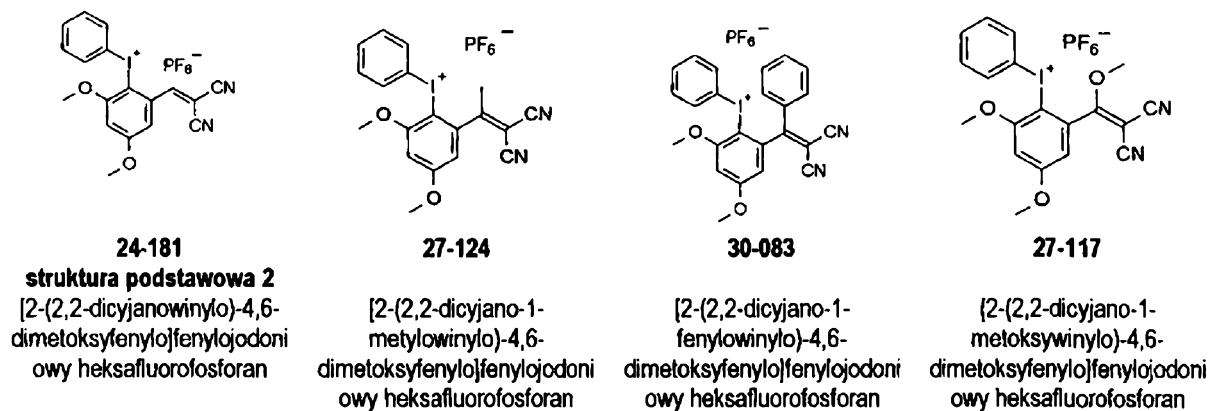
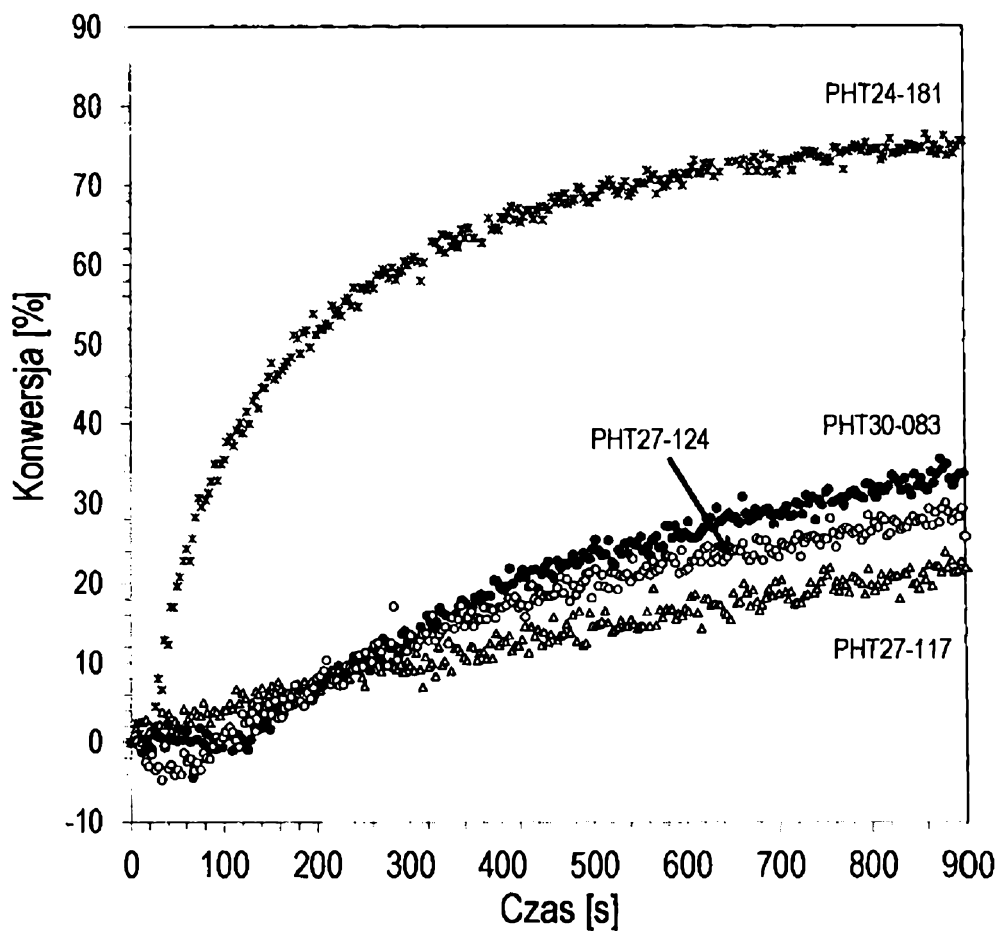
**24-181**

struktura podstawowa 2
[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy
heksafluorofosforan

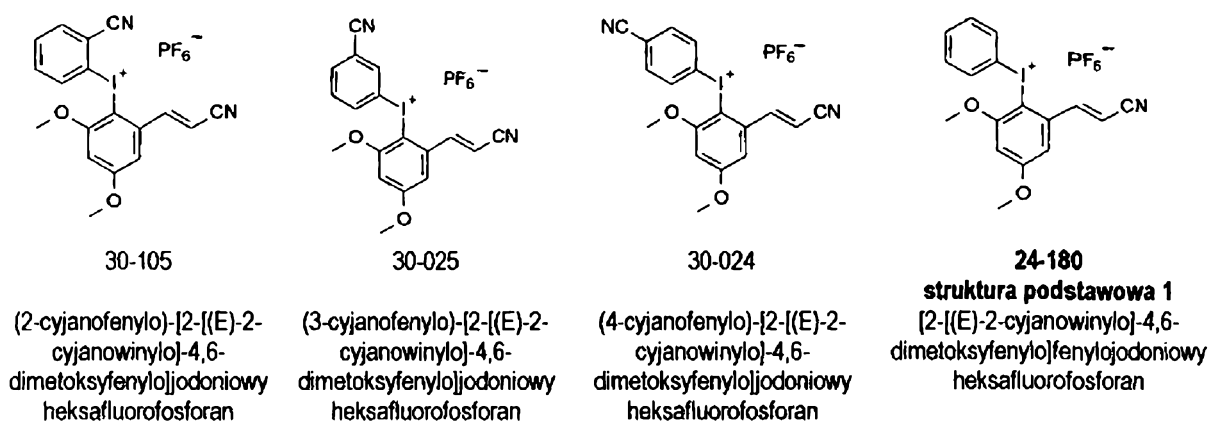
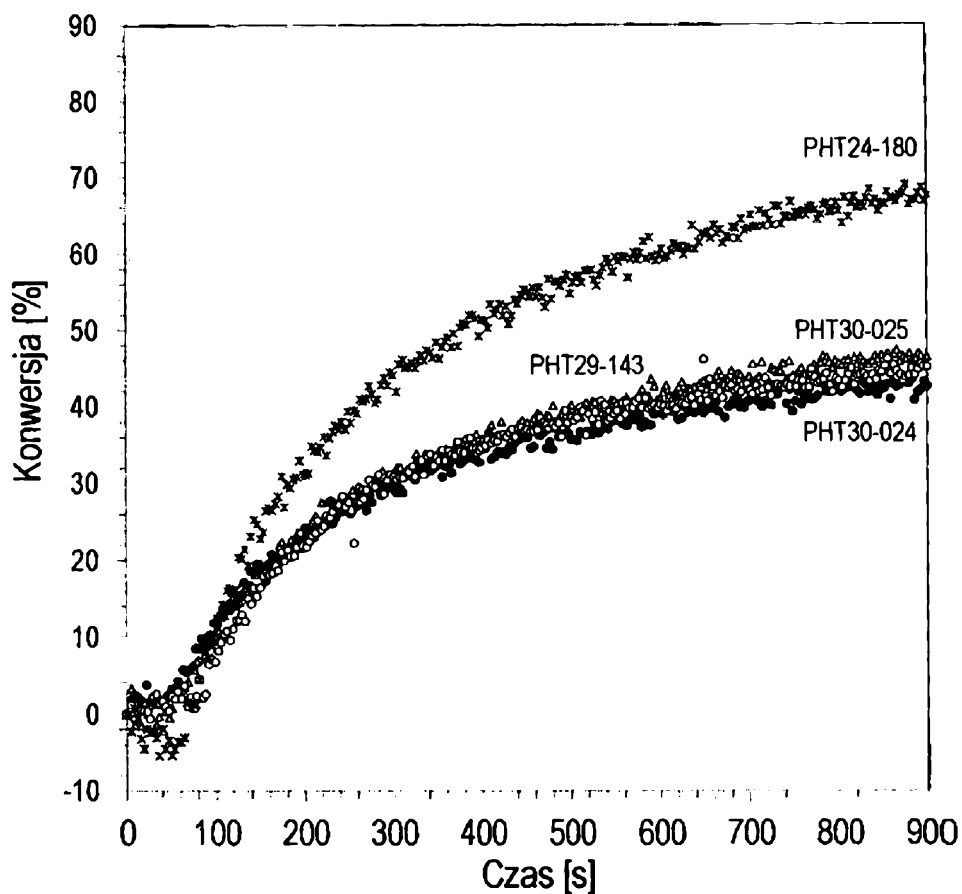
**30-041**

[2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy
heksafluorofosforan

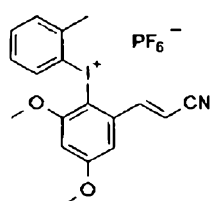
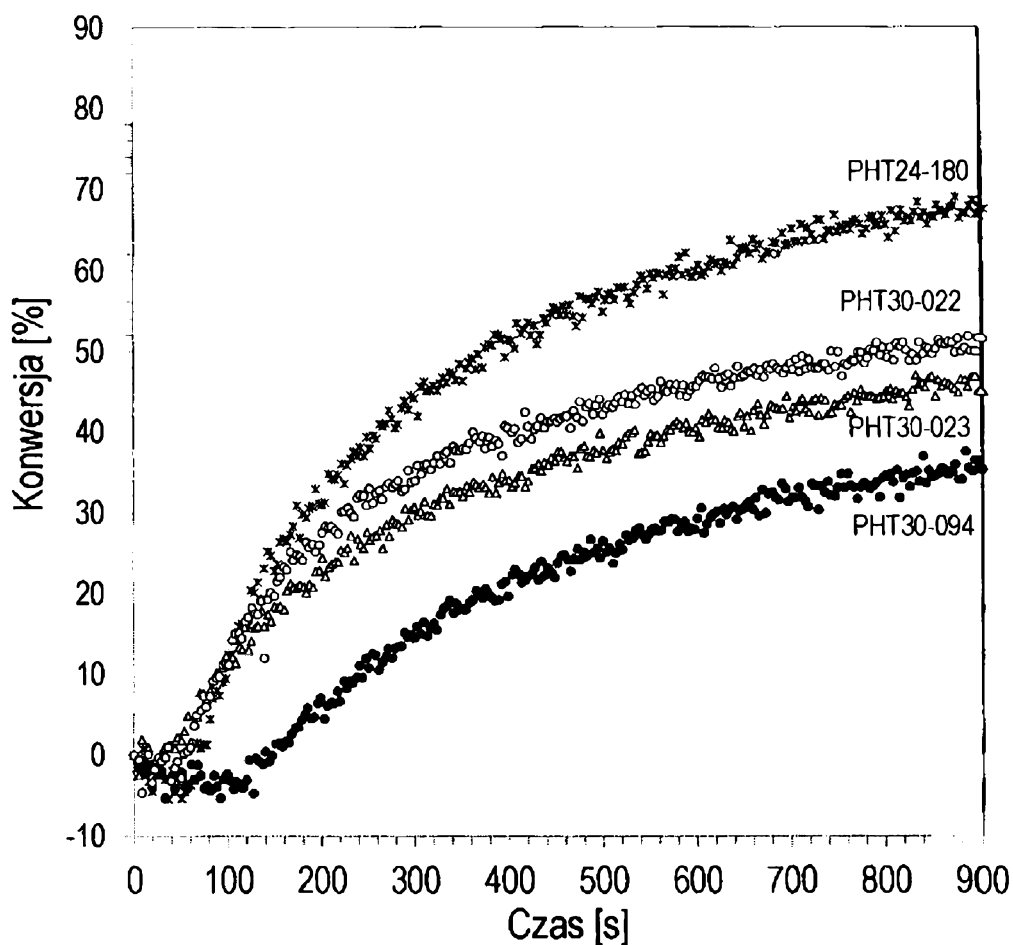
Wykres 6. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm i ustawieniach 700 mA dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



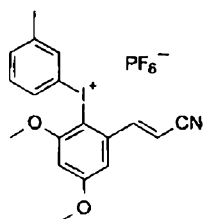
Wykres 7. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm i ustawieniach 700 mA dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



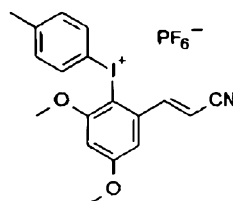
Wykres 8. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm i ustawieniach 700 mA dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

**30-023**

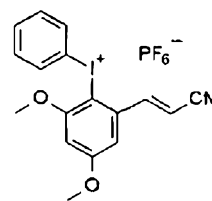
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetyloksyfenilo-(2-metylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan

**30-022**

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetyloksyfenilo-(3-metylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan

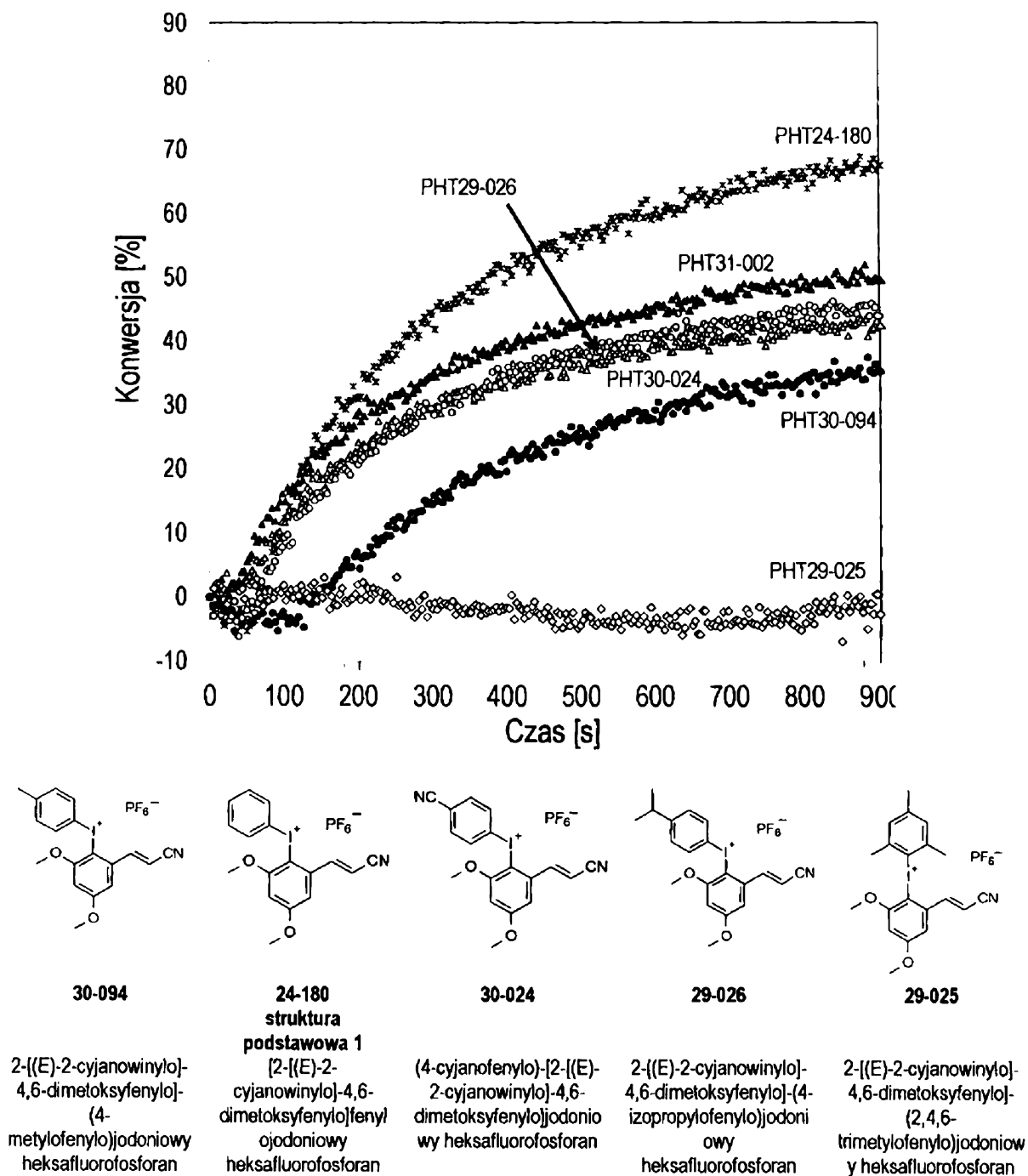
**30-094**

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetyloksyfenilo-(4-metylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan

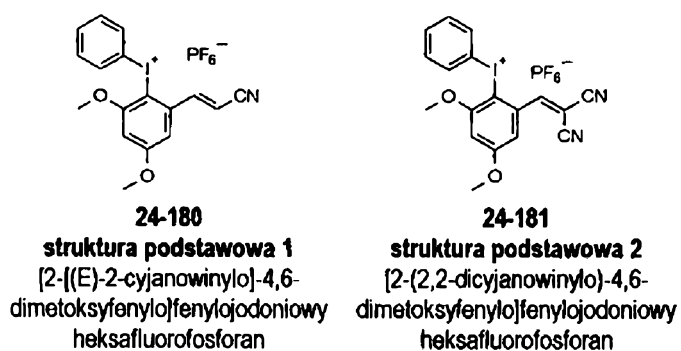
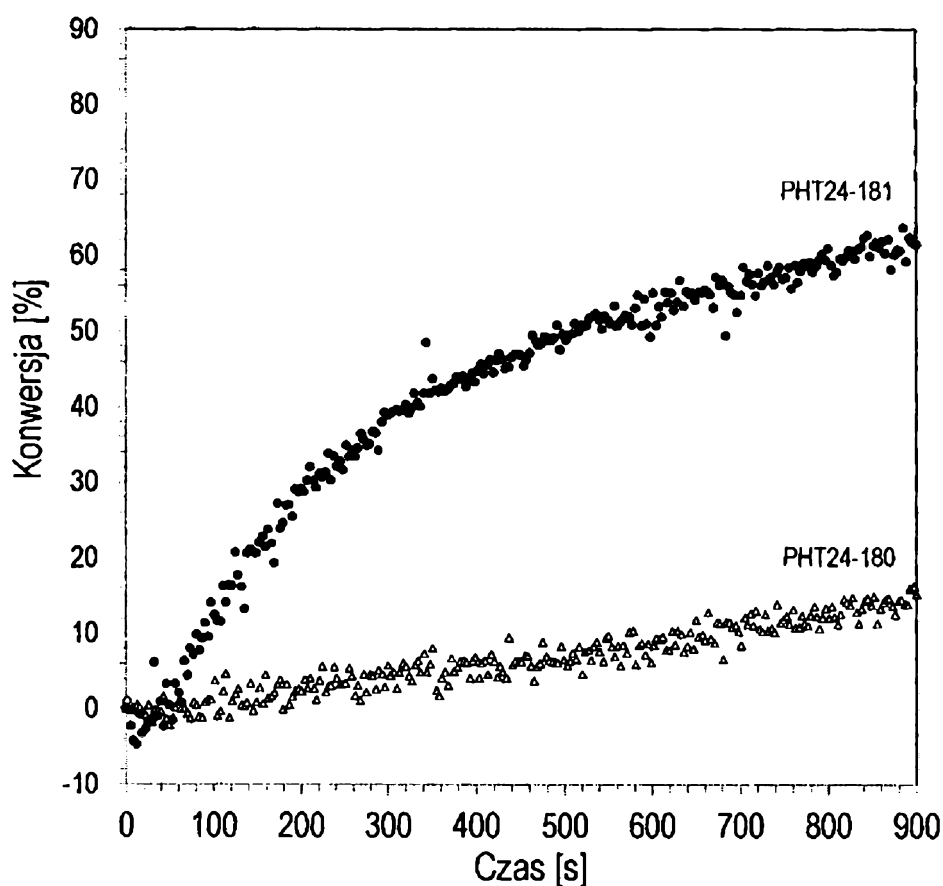
**24-180**

struktura podstawowa 1
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetyloksyfenilo-fenyljodoniowy heksafluorofosforan

Wykres 9. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm i ustawieniach 700 mA dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



Wykres 10. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm i ustawieniach 700 mA dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



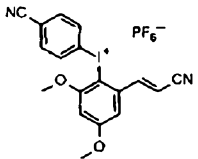
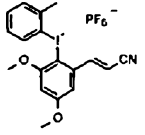
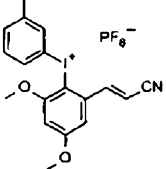
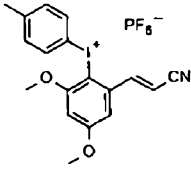
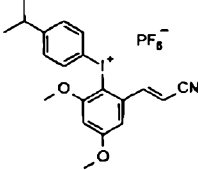
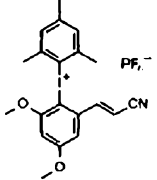
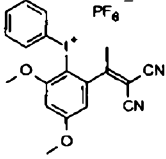
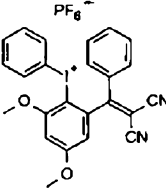
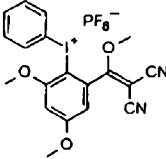
Wykres 11. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 405 nm 1 A dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

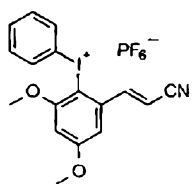
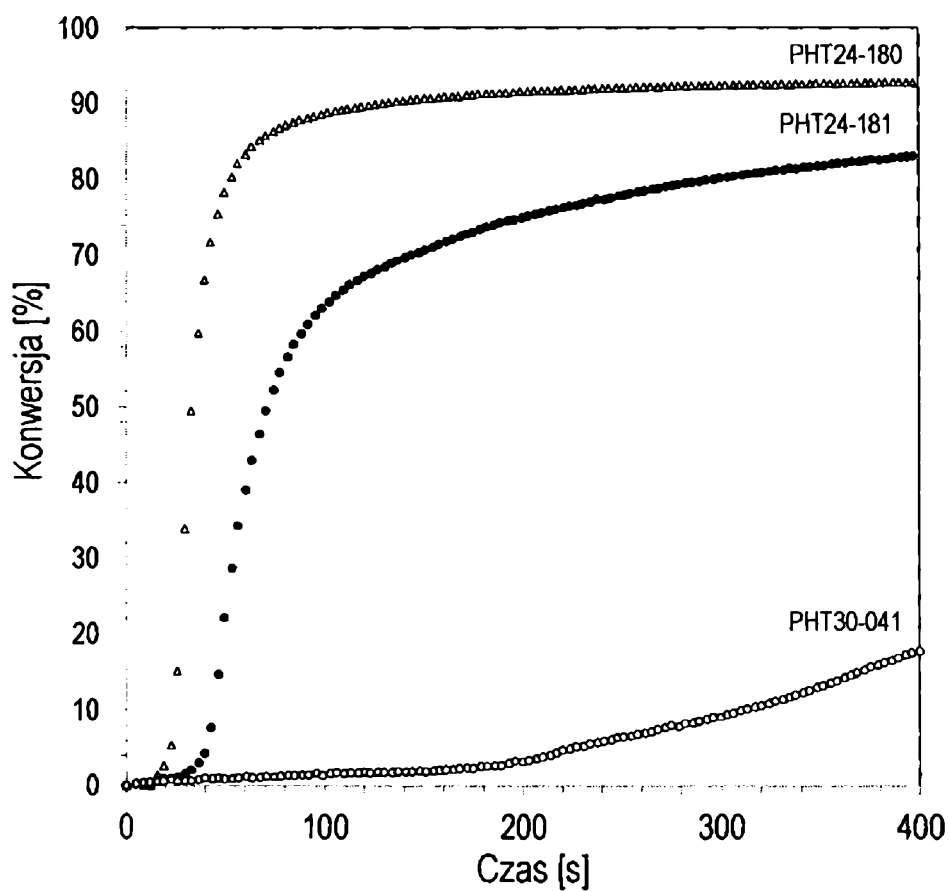
- Fotopolimeryzacja kationowa monomeru winylowego TEGDVE (eter diwinylowy glikolu trietylenowego) przy długości fali 365 nm oraz w zakresie widzialnym przy długości fali 405 nm.

T a b e l a n u m e r 4

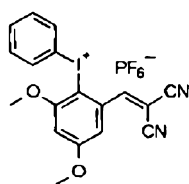
Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE przy długości fali 405 nm (o mocy 1000 mW) a także dla badań przy długości fali 365 nm (o mocy 700 mW) z wykorzystaniem techniki FT-IR w kompozycjach zawierających sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego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

Nr związku	Struktura	Konwersja (K) [%] UV-LED 365 nm Monomer winylowy TEGDVE	Konwersja (K) [%] Vis-LED 405 nm Monomer winylowy TEGDVE
Handlowe pochodne soli diaryljodoniowych			
HIP		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Speedcure 938		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Omnicut 440		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Irgacure 250		brak polimeryzacji	brak polimeryzacji
Fotoinicjatory kationowe według wynalazku z różnymi centrami kationowymi.			
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylijodoniowy heksafluorofosforan 24-180		93	71
[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylijodoniowy heksafluorofosforan 24-181		89	90
[2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylijodoniowy heksafluorofosforan 30-041		38	brak polimeryzacji
(2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-105		84	brak polimeryzacji
(3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-025		92	brak polimeryzacji

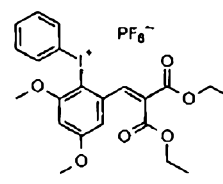
(4-cyjanofenilo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo]jodoniowy heksafluorofosforan 30-024		94	brak polimeryzacji
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo-(2-metylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan 30-023		93	brak polimeryzacji
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo-(3-metylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan 30-022		92	brak polimeryzacji
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo-(4-metylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan 30-094		92	brak polimeryzacji
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo-(4-izopropylfenilo)jodoniowy heksafluorofosforan 29-026		92	brak polimeryzacji
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo-(2,4,6-trimetylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan 29-025		92	brak polimeryzacji
[2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenilo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan 27-124		92	52
[2-(2,2-dicyjano-1-fenylowinylo)-4,6-dimetoksyfenilo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan 30-083		93	91
[2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenilo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan 27-117		89	5

**24-180****struktura podstawowa 1**

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan

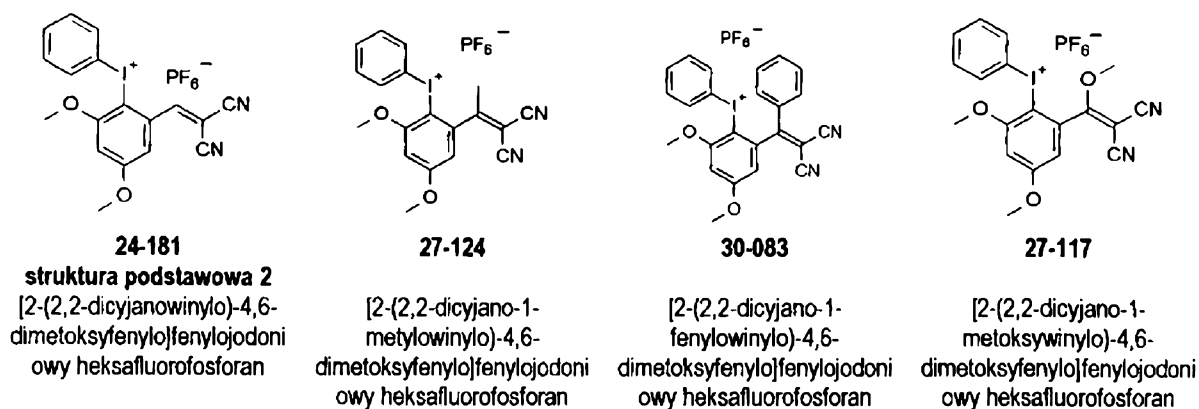
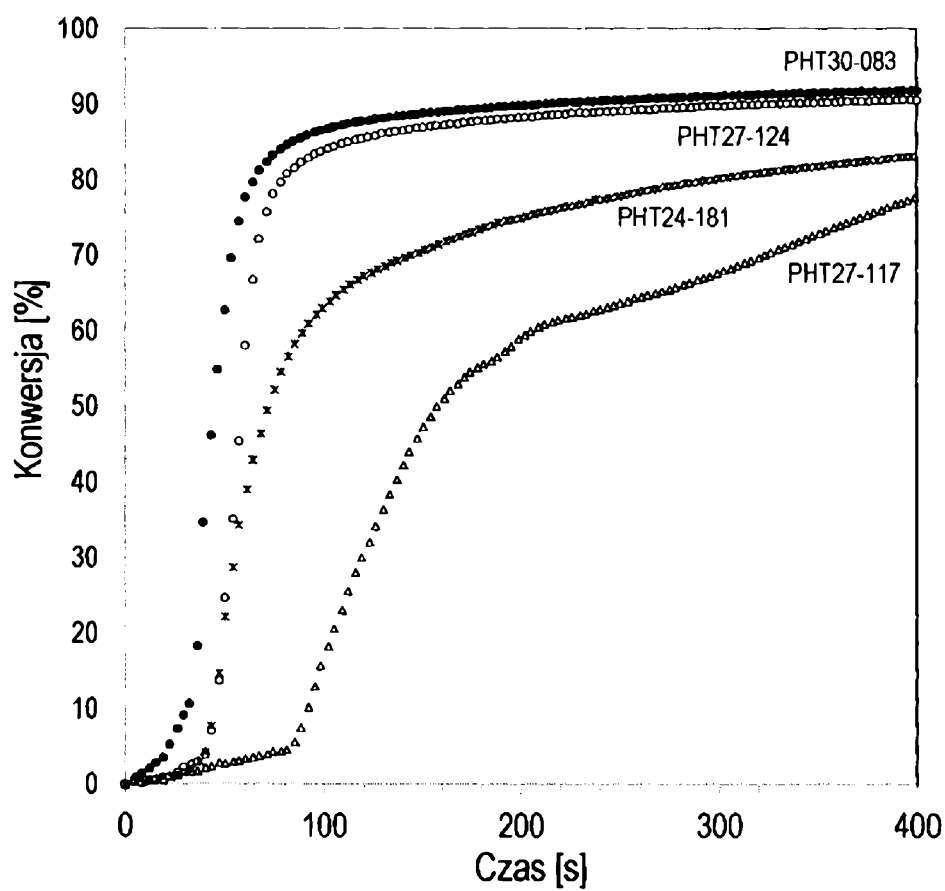
**24-181****struktura podstawowa 2**

[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenilo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan

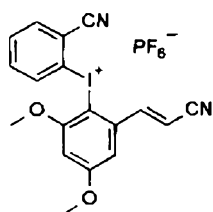
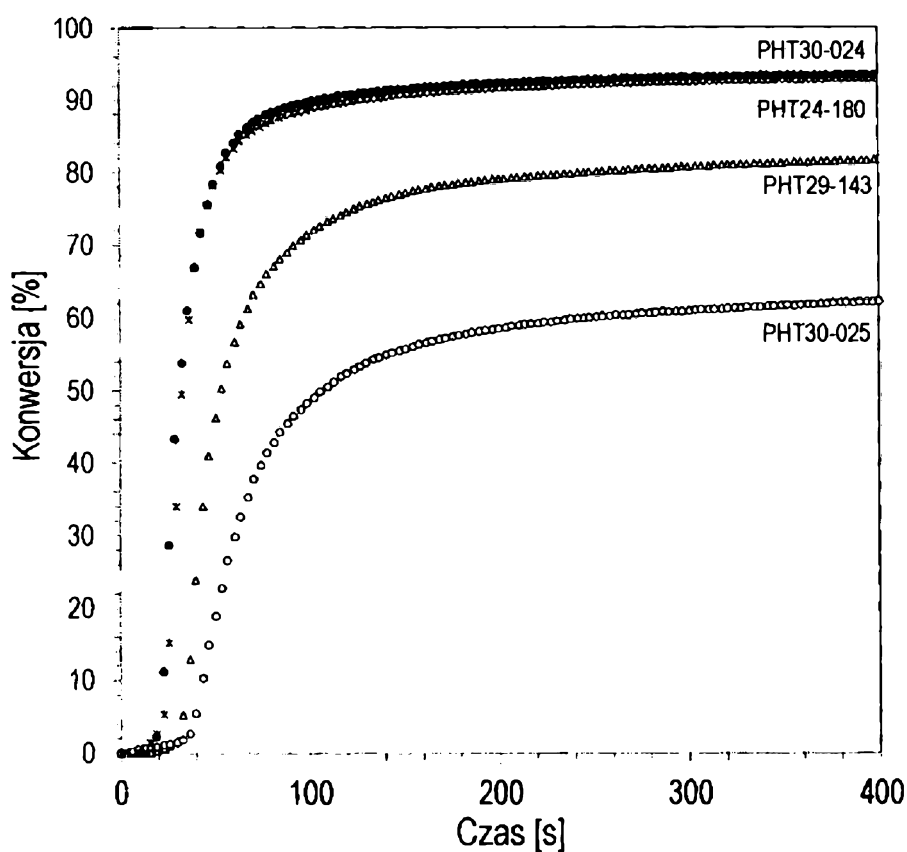
**30-041**

[2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenilo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan

Wykres 12. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (przy 0,7 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

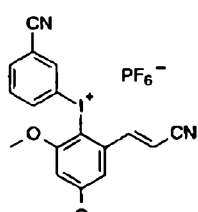


Wykres 13. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (przy 0,7 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



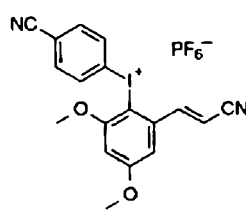
30-105

(2-cyjanofenyl)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan



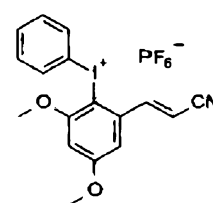
30-025

(3-cyjanofenyl)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan



30-024

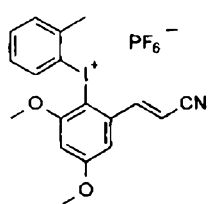
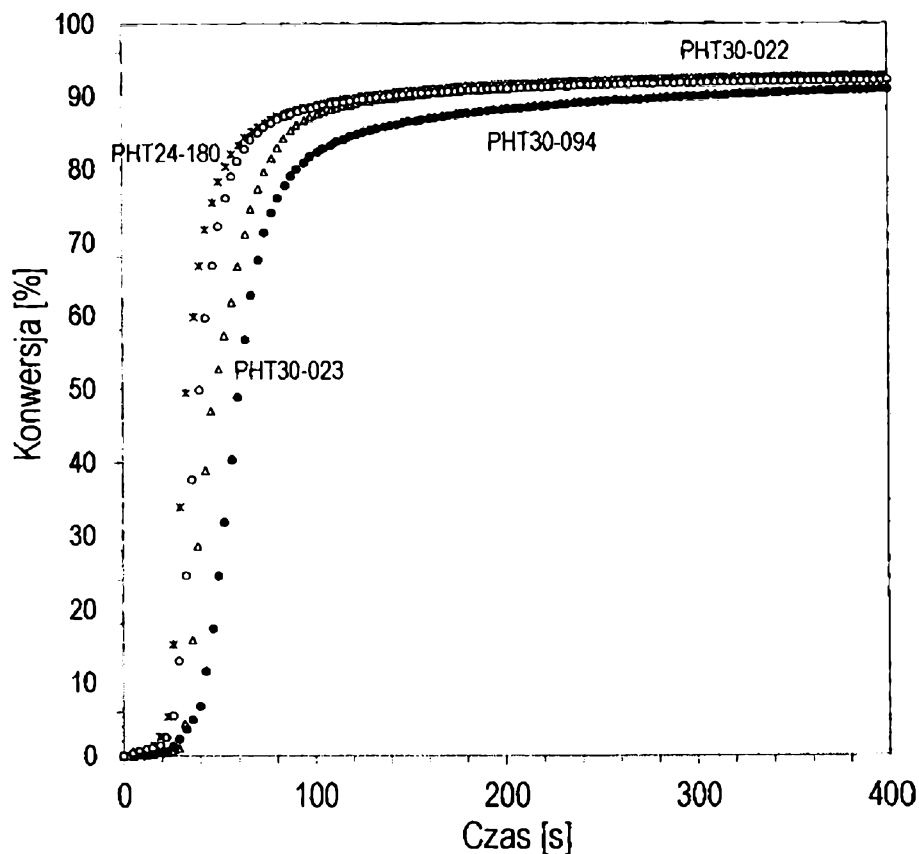
(4-cyjanofenyl)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]jodoniowy heksafluorofosforan



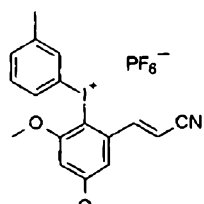
24-180

struktura podstawowa 1
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenyl]fenyljodoniowy heksafluorofosforan

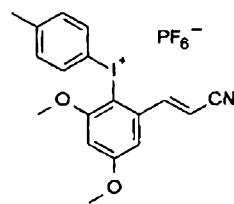
Wykres 14. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (przy 0,7 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

**30-023**

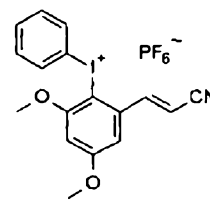
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo-(2-metylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan

**30-022**

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo-(3-metylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan

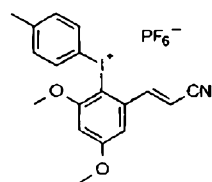
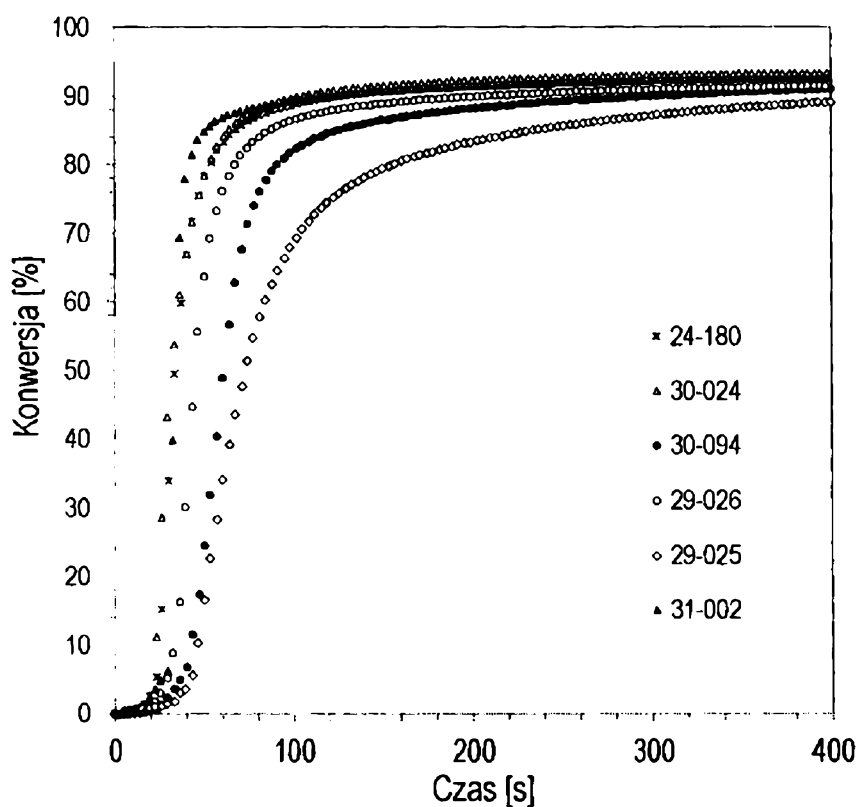
**30-094**

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo-(4-metylofenilo)jodoniowy heksafluorofosforan

**24-180**

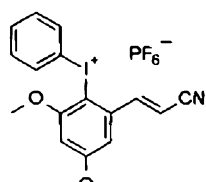
struktura podstawowa 1
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenilo-fenyljodoniowy heksafluorofosforan

Wykres 15. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (przy 0,7 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



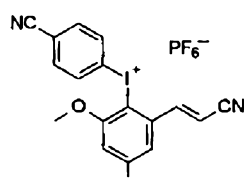
30-094

2-[(E)-2-cyjanowinylo]-
4,6-dimetoksyfenylo]-
(4-metylofenylo)-
jodoniowy
heksafluorofosforan



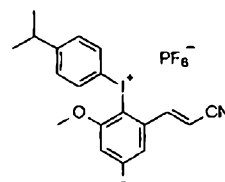
24-180
struktura
podstawowa 1

[2-[(E)-2-
cyjanowinylo]-4,6-
dimetoksyfenylo]-
fenylojodoniowy
heksafluorofosforan



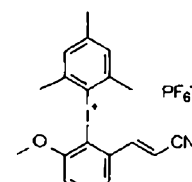
30-024

(4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-
2-cyjanowinylo]-4,6-
dimetoksyfenylo]-jodonio-
wy heksafluorofosforan



29-026

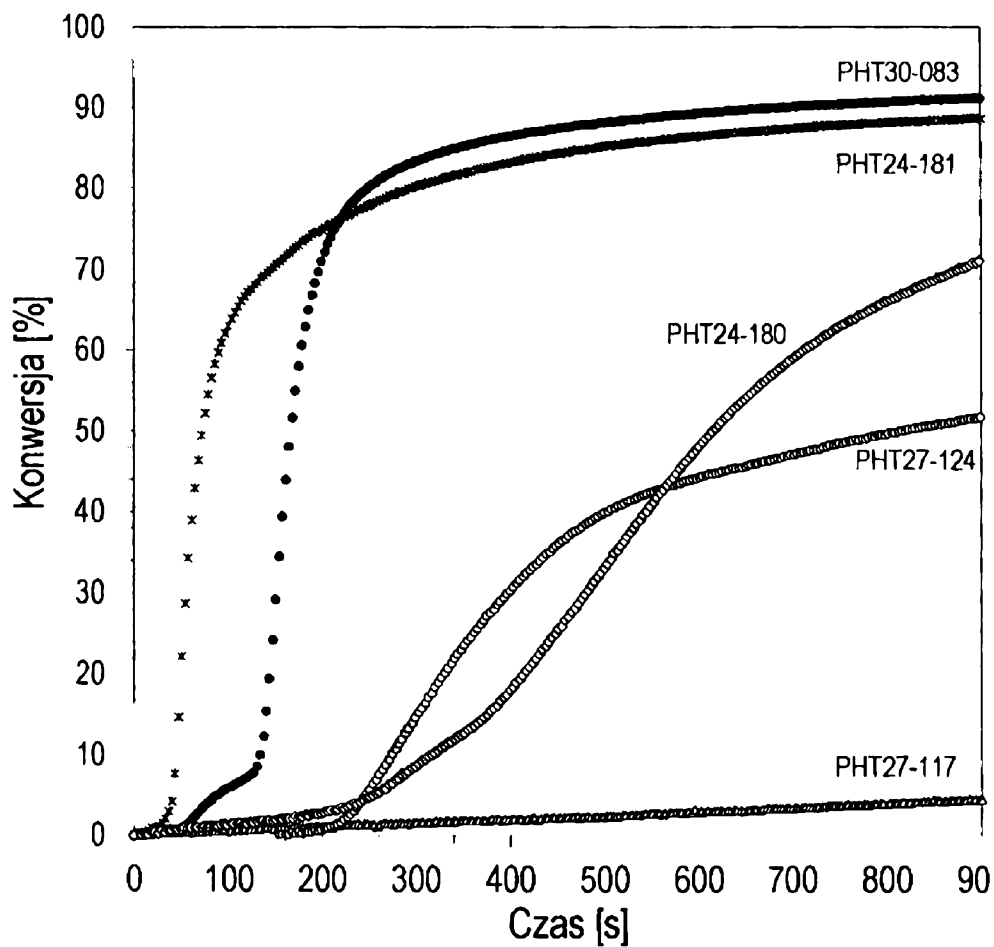
2-[(E)-2-cyjanowinylo]-
4,6-dimetoksyfenylo]-
(4-izopropylfenylo)-
jodoniowy
heksafluorofosforan



29-025

2-[(E)-2-
cyjanowinylo]-4,6-
dimetoksyfenylo]-
(2,4,6-trimetylo-
fenylo)-jodoniowy
heksafluorofosfor-
an

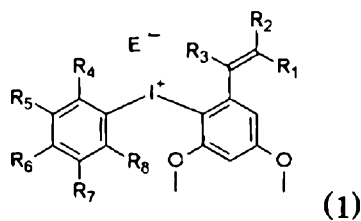
Wykres 16. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 365 nm (przy 0,7 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.



Wykres 17. Porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 405 nm (przy 1 A) dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe sole jodoniowe o wzorze ogólnym (1)



w którym

R₁ oznacza -H, -CN, -COOC₂H₅;

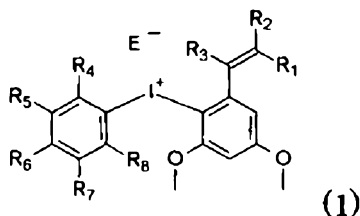
R₂ oznacza -CN, -COOC₂H₅;

R₃ oznacza -H, -OCH₃, -CH₃, -Ph;

R₄-R₈ niezależnie od siebie oznaczają -H, -CN, -CH₃, -CH(CH₃)₂;

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

2. Sole jodoniowe według zastrz. 1 wybrane z grupy obejmującej:
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkosyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 - (2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - (3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - (4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(3-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(2,2-dicyano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(2,2-dicyano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(2,2-dicyano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-oksoprop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-[(E)-2-cyano-1-metylowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan.
3. Sposób wytwarzania nowych soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1)



w którym

R_1 oznacza $-H$, $-CN$, $-COOC_2H_5$;

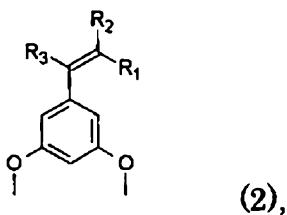
R_2 oznacza $-CN$, $-COOC_2H_5$;

R_3 oznacza $-H$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-Ph$;

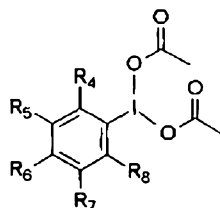
R_4-R_8 niezależnie od siebie oznaczają $-H$, $-CN$, $-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$;

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

znamienny tym, że w kwasie octowym rozpuszcza się związek o wzorze ogólnym (2)



w którym znaczenie podstawników od R_1 do R_3 jest takie jak we wzorze ogólnym (1), oraz diacetoksyjodobenzen lub jego pochodną, objęte wzorem ogólnym (3)



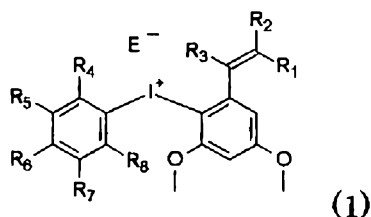
(3),

w którym znaczenie podstawników od R_4 do R_8 jest takie jak w związku o wzorze ogólnym (1), po czym dodaje się kwas nieorganiczny wybrany z grupy obejmującej kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V) i kwas fosforowy (VI) i prowadzi się reakcję, mieszając reagenty w przedziale temperatur od 20°C do 80°C, przez okres od 5 minut do 240 minut, monitorując postęp reakcji, po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną lub organiczno- nieorganiczną wybraną z grupy obejmującej KPF_6 , $NaSbF_6$, $NaBF_4$, CF_3SO_3K , $(C_6F_5)_4BNa$, $NaPF_6$, $KSbF_6$, KBF_4 , CF_3SO_3Na , $(C_6F_5)_4BLi$, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]Li$ oraz bezwodnik octowy i mieszanie kontynuuje się w temperaturze od 20°C do 80°C przez okres od 1 minuty do 60 minut, po czym dodaje się wodę i odfiltruje się produkt w postaci osadu, przemywa się go wodą i suszy się.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako związki o wzorze ogólnym (2) stosuje się związki wybrane z grupy obejmującej:
(E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)prop-2-enonitryl,
2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]propanodinitryl,
2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl,
2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)fenylometyleno]propanodinitryl,
2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metoksymetyleno]propanodinitryl,
2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metyleno]malonian dietylu,
(E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)but-2-enonitryl.
5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako związki o wzorze ogólnym (3) stosuje się związki wybrane z grupy obejmującej:
diacetoksyjodobenzen, 2'-cyjano-diacetoksyjodobenzen, 3'-cyjano-diacetoksyjodobenzen, 4'-cyjano-diacetoksyjodobenzen, 2'-metylo-diacetoksyjodobenzen, 3'-metylo-diacetoksyjodobenzen, 4'-metylo-diacetoksyjodobenzen, 4'-izopropilo-diacetoksyjodobenzen, 2',4',6'-trimetylo-diacetoksyjodobenzen.
6. 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.
7. Sposób według zastrz. 6, **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.
8. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że prowadzi się reakcję związku o wzorze ogólnym (2) oraz związku o wzorze ogólnym (3) mieszając reagenty w temperaturze 50°C, przez okres 2 h, monitorując postęp reakcji przy zastosowaniu chromatografii cienkowarstwowej, po czym po przereagowaniu substratów dodaje się do mieszaniny sól nieorganiczną lub organiczno-nieorganiczną, korzystnie heksafluorofosforan potasu, oraz bezwodnik octowy i mieszanie kontynuuje się w temperaturze do 70°C przez okres co najmniej 5 minut, po czym dodaje się wodę, a następnie odfiltrowany i przemyty produkt suszy się na powietrzu.
9. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wytwarza się nowe sole jodoniowe wybrane z grupy obejmującej:
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);

[2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyginian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 (2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(3-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylfenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 2[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo)jodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-okso-1-prop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-[(E)-2-cyano-1-metylowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan.

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



w którym

R_1 oznacza $-H$, $-CN$, $-COOC_2H_5$;

R_2 oznacza $-CN$, $-COOC_2H_5$;

R_3 oznacza $-H$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-Ph$;

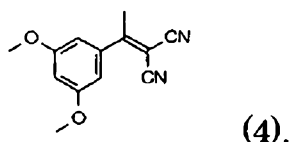
R_4-R_8 niezależnie od siebie oznaczają $-H$, $-CN$, $-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$;

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

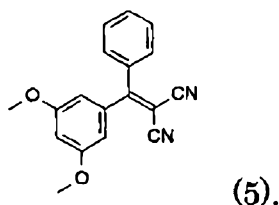
jako fotoinicjatorów do fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej monomerów dających się spolimeryzować w procesach polimeryzacji kationowej.

11. Zastosowanie według zastrz. 10, w którym polimeryzacja kationowa jest realizowana jako polimeryzacja z otwarciem pierścienia lub jako polimeryzacja łańcuchowa.
12. Zastosowanie według zastrz. 11, w którym jako monomery do polimeryzacji z otwarciem pierścienia stosuje się co najmniej jeden monomer wybrany z grupy obejmującej cykloalifatyczne monomery epoksydowe, korzystnie 3,4-epoksycykloheksanokarboksyłan-3,4-epoksycykloheksylometyl, tlenek cykloheksenu lub monomery glicydylowe wybrane spośród eteru triglicydyłu tris(4-hydroksyfenylo)metanu, eteru diglicydylowego 1,4-butanediolu, bis[4-(glicydyloksy)fenylo]metanu, eteru diglicydylowego bisphenolu A, eteru diglicydylowego bisphenolu F.
13. Zastosowanie według zastrz. 11, w którym jako monomery do polimeryzacji łańcuchowej stosuje się co najmniej jeden monomer wybrany z grupy obejmującej etery winylowe, korzystnie eter diwinyłowy glikolu trietylenowego, eter diwinyłowy glikolu diwinyłowego, eter diwinyłowy 1,4-cykloheksanedimetanolu, eter diwinyłowy 1,4-butanediolu, eter diwinyłowy glikolu polietylenowego.
14. Zastosowanie według zastrz. 10, w którym mieszanina poddawana polimeryzacji zawiera dodatkowe inicjatory, dodatkowe monomery, a ponadto sensybilizatory, stabilizatory, modyfikatory, regulatory, rozpuszczalniki, wypełniacze, barwniki, pigmenty i ich mieszaniny.

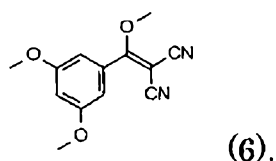
15. Zastosowanie według któregokolwiek z zastrz. od 10 do 14, w którym sole jodoniowe wybrane są z grupy obejmującej:
- [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 - [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkosyglinian ($[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$);
 - (2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - (3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - (4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(3-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(2,2-dicyjano-1-fenylowinilo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-okso-1-prop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 - [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan.
16. Nowy 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitryl o wzorze (4)



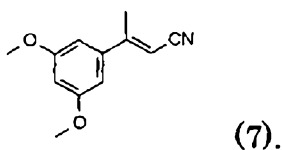
17. Nowy 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)fenylometyleno]propanodinitryl o wzorze (5)



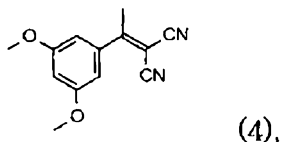
18. Nowy 2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metoksymetyleno]propanodinitryl o wzorze (6)



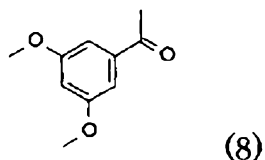
19. Nowy (E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)but-2-enonitryl o wzorze (7)



20. Sposób wytwarzania nowego 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)etylideno]propanodinitrylu o wzorze (4)

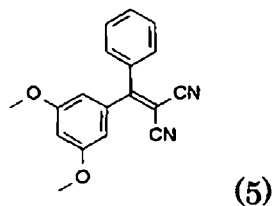


znamienny tym, że do reaktora wprowadza się 3',5'-dimetoksyacetofenon o wzorze (8)

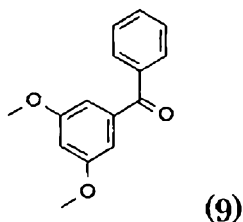


i malonodinitryl, które rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy obejmującej chloroform, aceton, dichlorometan i octan etylu, po czym do powstałej mieszaniny wkrapla się chlorek tytanu(IV) i czynnik zasadowy wybrany z grupy obejmującej pirydynę, piperydynę, morfolinę i trietyloaminę, a następnie zawartość reaktora miesza się przez okres od 1 h do 6 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji, po zakończeniu której do reaktora dozuje się rozcieńczony kwas w formie 10%-wego wodnego roztworu kwasu solnego lub 10%-wego wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) i prowadzi się ekstrakcję zawartości reaktora rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z grupy obejmującej octan etylu, eter dietylowy, toluen i tetrahydrofuran, po czym połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), środek suszący odfiltruje się, filtrat zatęża się na wyparce obrotowej, a pozostałość stanowiącą surowy produkt oczyszcza się.

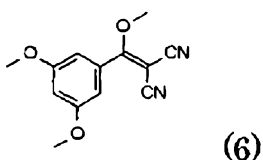
21. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że 3',5'-dimetoksyacetofenon i malonodinitryl rozpuszcza się w dichlorometanie, do powstałej mieszaniny wkrapla się chlorek tytanu(IV) i pirydynę, po czym zawartość reaktora miesza się przez 4h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po zakończeniu reakcji dodaje się 10%-wy wodny roztwór kwasu solnego i zawartość reaktora ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, a po odfiltrowaniu środka suszącego i zatężeniu filtratu surowy produkt oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.
22. Sposób wytwarzania nowego 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)fenylometyleno]propanodinitrylu o wzorze (5)



znamienny tym, że do reaktora wprowadza dimetoksyfenylo)fenylometanon o wzorze (9)



- i malonodinitryl, które rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy obejmującej chloroform, aceton, dichlorometan i octan etylu, po czym do powstałej mieszaniny wkrapla się chlorek tytanu(IV) i czynnik zasadowy wybrany z grupy obejmującej pirydynę, piperydynę, morfolinę i tri etyloaminę, a następnie zawartość reaktora miesza się przez okres od 1 h do 6 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji, po zakończeniu której do reaktora dozuje się rozcieńczony kwas w formie 10%-wego wodnego roztworu kwasu solnego lub 10%-wego wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) i prowadzi się ekstrakcję zawartości reaktora rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z grupy obejmującej octan etylu, eter dietylowy, toluen i tetrahydrofuran, po czym połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), środek suszący odfiltruje się, filtrat zatęża się na wyparce obrotowej, a pozostałość stanowiącą surowy produkt oczyszcza się.
23. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że 2-[1-(3,5-dimetoksyfenylo)fenylometyleno]propanodinitryl i malonodinitryl rozpuszcza się w dichlorometanie, do powstałej mieszaniny wkrapla się chlorek tytanu(IV) i pirydynę, po czym zawartość reaktora miesza się przez 4 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po zakończeniu reakcji dodaje się 10%-wy wodny roztwór kwasu solnego i zawartość reaktora ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, a po odfiltrowaniu środka suszącego i zatężeniu filtratu surowy produkt oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.
24. Sposób wytwarzania nowego 2-[(3,5-dimetoksyfenylo)metoksymetyleno]propanodinitrylu o wzorze (6)

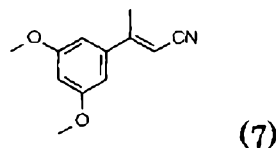


charakteryzuje się tym, że obejmuje następujące etapy:

- etap A), w którym do reaktora wprowadza się w temperaturze 0°C 60%-wą (m/m) zawiesinę wodoru sodu w tetrahydrofuranie, dodaje się roztwór malonodinitrylu w tetrahydrofuranie, a po 15 min. mieszania dodaje się roztwór chlorku 3,5-dimetoksybenzoilu w tetrahydrofuranie, i kontynuuje się mieszanie reagentów przez okres od 10 minut do 120 minut w temperaturze 0°C, po czym zawartość reaktora miesza się nadal przez okres do 6 h do 18 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji, a po jej zakończeniu do reaktora dodaje się wodę i kwas solny do uzyskania odczynu mieszaniny poreakcyjnej pH = 3, następnie mieszaninę ekstrahuje się rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z grupy obejmującej octan etylu, eter dietylowy, toluen i tetrahydrofuran, połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), następnie środek suszący odsącza się, filtrat zatęża się, a pozostałość oczyszcza się, otrzymując 2-(3,5-dimetoksybenzoilo)propanodinitryl, który stosuje się jako substrat w etapie B);
- etap B), w którym do reaktora wprowadza się mieszaninę 1,4-dioksanu i wody, do której dodano 2-(3,5-dimetoksybenzoilo)propanodinitryl, następnie dodaje się wodo-

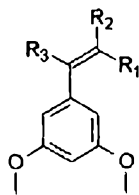
rowęglań sodu i siarczanu metylu i zawartość reaktora ogrzewa się do wrzenia przez okres od 1 h do 5 h, monitorując postęp reakcji, a po jej zakończeniu i ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury pokojowej dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z grupy obejmującej octan etylu, eter dietylowy, toluen i tetrahydrofuran, połączone warstwy organiczne przemycia się solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), po czym odsącza się środek suszący, filtrat zatęża się na wyparce obrotowej, a pozostałość stanowiącą surowy produkt końcowy oczyszcza się.

25. Sposób według zastrz. 24, **znamienny tym**, że w etapie A) po dodaniu do zawartości reaktora roztworu chlorku 3,5-dimetoksybenzoilu w tetrahydrofuranie kontynuuje się mieszanie reagentów przez 1 h w temperaturze 0°C i 12 h w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po dodaniu wody i kwasu solnego i ustaleniu odczynu mieszaniny poreakcyjnej pH = 3, mieszaninę tę ekstrahuje się octanem etylu, a po przemyciu połączonych warstw organicznych suszy się je nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, po czym po odsączeniu środka suszącego i zatężeniu filtratu pozostałość oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej; w etapie B) reagenty ogrzewa się do wrzenia przez 2 h, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po jej zakończeniu i ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, połączone warstwy organiczne po przemyciu solanką suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, a po odsączeniu środka suszącego i zatężeniu filtratu pozostałość oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.
26. Sposób wytwarzania nowego (E)-3-(3,5-dimetoksyfenylo)but-2-enonitrylu o wzorze (7)



charakteryzuje się tym, że do reaktora wprowadza się w temperaturze 0°C 60%-wą (m/m) zawiesinę wodorku sodu w tetrahydrofuranie, dodaje się roztwór cyjanometylofosforanu dietylu w tetrahydrofuranie i miesza się zawartość reaktora przez okres od 5 minut do 60 minut, po czym dodaje się roztwór 3',5'-dimetoksyacetofenonu w tetrahydrofuranie i kontynuuje się mieszanie w temperaturze pokojowej przez okres od 1 h do 6 h monitorując postęp reakcji, a po jej zakończeniu dodaje się wodny nasycony roztwór chlorku amonu i prowadzi się ekstrakcję zawartości reaktora octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemycia się solanką, suszy się nad środkiem suszącym wybranym spośród bezwodnego siarczanu(VI) sodu i bezwodnego siarczanu magnezu(VI), po czym środek suszący odsącza się, filtrat zatęża się na wyparce obrotowej, a pozostałość stanowiącą surowy produkt oczyszcza się.

27. Sposób według zastrz. 26, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w temperaturze 0°C 60%-wą (m/m) zawiesinę wodorku sodu w tetrahydrofuranie, dodaje się roztwór cyjanometylofosforanu dietylu w tetrahydrofuranie i miesza się zawartość reaktora przez okres 15 minut, po czym dodaje się roztwór 3',5'-dimetoksyacetofenonu w tetrahydrofuranie i kontynuuje się mieszanie w temperaturze pokojowej przez okres 3 h, monitorując postęp reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, a po jej zakończeniu, przeprowadzeniu ekstrakcji, przemyciu połączonych warstw organicznych solanką, suszy się je nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, a po odsączeniu środka suszącego i zatężeniu filtratu pozostałość oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.
28. Zastosowanie związków o wzorze ogólnym (2)

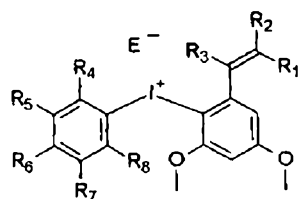


(2),

w którym

R₁ oznacza –H, –CN, –COOC₂H₅;R₂ oznacza –CN, –COOC₂H₅;R₃ oznacza –H, –OCH₃, –CH₃, –Ph;

do wytwarzania soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1)



(1)

w którym

R₁ oznacza –H, –CN, –COOC₂H₅;R₂ oznacza –CN, –COOC₂H₅;R₃ oznacza –H, –OCH₃, –CH₃, –Ph;R₄–R₈ niezależnie od siebie oznaczają –H, –CN, –CH₃, –CH(CH₃)₂;E[–] oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF₆[–], SbF₆[–], BF₄[–], CF₃SO₃[–], B(C₆F₅)₄[–], [Al(OC(CF₃)₃)₄][–].

29. Zastosowanie według zastrz. 28, w którym związki o wzorze ogólnym (2) stosuje się do wytwarzania soli jodoniowych wybranych z grupy obejmującej:

[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkoksyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₄][–]);
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluoroantymonian;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrafluoroboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy triflat;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy tetrapentafluorofenyloboran;
 [2-(2,2-dicyjanowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy alkosyglinian ([Al(OC(CF₃)₃)₃][–]);
 (2-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (3-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 (4-cyjanofenylo)-[2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-metylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(4-izopropylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 2[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]-(2,4,6-trimetylofenylo]jodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-metylowinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-fenyloinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(2,2-dicyjano-1-metoksywinylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-(3-etoksy-2-etoksykarbonylo-3-okso-1-prop-1-enylo)-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan;
 [2-[(E)-2-cyjanowinylo]-4,6-dimetoksyfenylo]fenylojodoniowy heksafluorofosforan.