

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 441157 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441157**(22) Data zgłoszenia: **2022.05.12**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.13 BUP 46/2023**

(51) MKP:

C07D 295/155 (2006.01)**C07D 207/327** (2006.01)**C07C 255/58** (2006.01)**C08F 2/50** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL

(72) Twórca(-y):

EMILIA HOLA, Brzeście, PL
JOANNA AGNIESZKA ORTYL, Złotniki, PL

(74) Pełnomocnik:

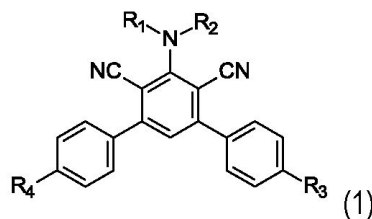
rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka,
Kraków, PL

(54) Tytuł:

Nowe pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu, sposoby wytwarzania pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu oraz zastosowanie pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu

(57) Skrót opisu:

Zgłoszenie dotyczy nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1), w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅; albo podstawniki R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą: pięcioczłonowy nienasycony pierścień stanowiący grupę pirolilową pięcioczłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę pirolidynilową, sześcioczłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę piperidylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, z wyjątkiem następujących związków: 2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzono-1,3-dikarbonitryl, 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl, 2-amino-4,6-bis-(4-bromofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl, 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzono-1,3-dikarbonitryl, 2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-benzono-1,3-dikarbonitryl, 2-amino-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl, 2-amino-4,6-bis(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl, 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl. Przedmiotem zgłoszenia są również sposoby wytwarzania pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu i zastosowanie 2-amino-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu.



Nowe pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu, sposoby wytwarzania pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu oraz zastosowanie pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu

Dziedzina techniki

Wynalazek dotyczy nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu, sposobów wytwarzania pochodnych 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu oraz zastosowania pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu.

Pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu według wynalazku mogą mieć zastosowanie do fotoinicjowania światłem z zakresu widzialnego procesów fotopolimeryzacji rodnikowej potencjalnie dla potrzeb poligrafii, stereolitografii, druku 3D oraz produkcji lakierów, farb i klejów fotoutwardzalnych.

Stan techniki

Procesy fotopolimeryzacji znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu oraz nauki. Są wykorzystywane głównie w przemyśle powłokotwórczym, np. w lakiernictwie do produkcji bezrozpuszczalnikowych farb i lakierów dla przemysłu meblarskiego oraz samochodowego. Co więcej, w przemyśle poligraficznym również coraz częściej mamy do czynienia z zastosowaniem fotoindukowanych procesów do wykonywania nadruków na materiałach z tworzyw sztucznych lub metalu. Fotopolimeryzacja odgrywa również ważną rolę w produkcji trójwymiarowych modeli przy wykorzystaniu stereolitografii, a także technologii druku 3D. Wynika to z faktu, iż fotoindukowane procesy posiadają wiele zalet w porównaniu z klasycznymi – termicznymi procesami. Fotopolimeryzacja postrzegana jest jako łatwa, energooszczędna i nieszkodliwa dla środowiska metoda otrzymywania usieciowanych polimerów.¹

Doskonała wydajność fotoinicjatora jest niezbędnym warunkiem wstępnym do przygotowania wysokowydajnych polimerów w procesie fotopolimeryzacji. Coraz większe zainteresowanie procesami fotopolimeryzacją zachęca do poszukiwań nowych typów wysokowydajnych fotoinicjatorów, ponieważ to właśnie od ich właściwości zależy efektywność i szybkość polimeryzacji.

Aktualnie niezwykle istotne jest aby nowe systemy inicjujące lub fotoinicjatory pozwalały na pracę przy wykorzystaniu światła widzialnego (Vis) w zakresie emisji diod Vis-LED emitujących w zakresie widzialnym, w szczególności przy długości fali 405 nm lub 420 nm. Aktualnie diody LED z zakresu widzialnego stają się proekologicznymi i alternatywnymi zamiennikami lamp rtęciowych, które są używane jako źródła światła w przemyśle fotochemicznym. Dlatego też możliwość zastosowania opracowanych fotoinicjatorów przy wykorzystaniu promienników światła zaopatrzonych w diody Vis LED jest dodatkowym aspektem motywującym niniejsze prace badawcze. Niemniej jednak technologia fotoindukowanego utwardzania powierzchni przy wykorzystaniu diod typu Vis LED posiada także zasadnicze ograniczenia. Mianowicie głównym czynnikiem hamującym ekspansywny rozwój tej techniki jest nadal brak efektywnych układów fotoinicjujących, które wykazywałyby kompatybilność z emisją dostępnych handlowo promienników Vis LED.

Procesy fotopolimeryzacji możemy zróżnicować ze względu na mechanizm, według którego zachodzi reakcja, wyróżniamy fotopolimeryzację kationową oraz rodnikową, w związku z czym w zależności od typu procesu, różnić się będzie również rodzaj monomeru oraz inicjatora. Rola fotoinicjatora ma ogromne znaczenie w odniesieniu do

efektywności proces fotoinicjacji. Inicjatory absorbują światło w odpowiednim zakresie spektralnym (dostosowanym do właściwości absorpcyjnych fotoinicjatora oraz do właściwości emisyjnych źródła światła) i zamieniają energię świetlną na energię chemiczną w wyniku czego powstają reaktywne produkty pośrednie, takie jak wolne rodniki ($R^\bullet$) lub reaktywne kationy (R^+), które są zdolne do zainicjowania polimeryzacji monomerów. Fotopolimeryzacja rodnikowa jest zdecydowanie bardziej rozpowszechniona w przemyśle.ⁱⁱ

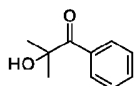
Fotopolimeryzacja rodnikowa jest najczęściej inicjowana przez bezpośrednią fotolizę inicjatora, wolne rodniki powstają wówczas poprzez homolityczne rozszczępienie wiązania. Rozpatrując reakcje fotochemiczne, możemy wyróżnić reakcje jednocząsteczkowe (Typ I), obejmujące bezpośrednią fragmentację fotoinicjatora oraz reakcje dwucząsteczkowe (Typ II), gdzie fotoinicjator jest zdolny do reagowania z innymi cząsteczkami, tzw. ko-inicjatorami, w celu wytworzenia czynników odpowiedzialnych za zainicjowanie reakcji.ⁱⁱ

Fotoinicjatory typu I ulegają fragmentacji pod wpływem światła, w wyniku czego powstają rodniki. Większość inicjatorów typu I to aromatyczne związki karbonylowe, z odpowiednimi podstawnikami, ułatwiającymi bezpośrednią fragmentację.ⁱⁱⁱ

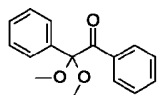
Fotoinicjatory typu II ulegają reakcjom według jednej z dwóch możliwych ścieżek:

- oderwanie atomu wodoru poprzez wzbudzony stan inicjatora - niezbędna jest obecność drugiej molekuly będącej „donorem” atomu wodoru
- fotoindukowane przeniesienie elektronu i fragmentacja, niezbędna jest obecność drugiej molekuly, ko-inicjatora lub sensybilizatora, który może być „donorem” bądź „akceptorem” elektronów.

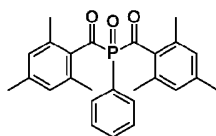
Poniżej przedstawiono struktury najpopularniejszych fotoinicjatorów używanych do polimeryzacji rodnikowej, 2-hydroksy-2-metylo-1-fenylpropan-1-on (1) należy do grupy α -hydroksyalkilofenonów, 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (2), należy do grupy benziketali, fenylobis(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfanu (3) oraz difenyl(2,4,6-trimetylobenzoilo)-tlenek fosfiny (4) są pochodnymi tlenku acylofosfiny.



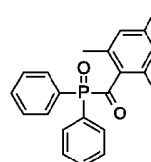
(1)
(2-hydroksy-2-metylo-1-fenylpropan-1-on,
Darocur® 1173



(2)
2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon,
DMPA



(3)
fenylobis(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfanu,
Irgacure® 819, BAPO



(4)
difenyl(2,4,6-trimetylobenzoilo)-
fosfiny TPO

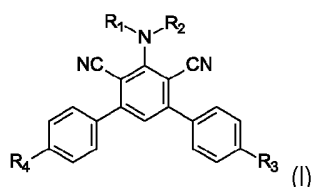
Wszystkie przedstawione inicjatory pod wpływem naświetlania ulegają rozpadowi typu α , są nazywane fotoinicjatorami α -fotodysocjującymi, gdyż następuje zerwanie wiązania przy atomie węgla α w stosunku do grupy karbonylowej, generowane są tym samym rodniki odpowiedzialne za inicjację reakcji fotopolimeryzacji.ⁱⁱ

Fotoinicjatory Darocur® 1173 (1) i DMPA (2) wykazują właściwości absorpcyjne tylko w zakresie UV^{iv,v}, w związku z czym nie nadają się do użycia przy procesach prowadzonych z wykorzystaniem promienników typu LED emitujących promieniowanie z zakresu widzialnego. Fotoinicjatory BAPO (3) i TPO (4), wykazują

właściwości absorpcyjne do około 420 nm,^v jednak współczynniki ekstynkcji w zakresie widzialnym są bardzo niskie. Co więcej, głównym problemem tlenków acylofosfin jest ich wrażliwość na nukleofilowe ataki czynników takich jak woda, alkohole lub aminy, gdyż prowadzi to do rozszczepienia wiązania węgiel-fosfor. Stanowi to poważny problem, ponieważ wiele dodatków stosowanych w preparatach utwardzanych zawierają nukleofilowe grupy funkcyjne.ⁱⁱ Kolejną wadą, struktur opartych na fosfinie jest ich toksyczność, potwierdzono, że inicjator TPO może działać szkodliwie na płodność oraz lub nienarodzone dziecko oraz jest toksyczny dla organizmów wodnych, może również powodować reakcję alergiczną skóry.^{vii}

W związku z powyższym istnieje zapotrzebowanie na projektowanie i rozwijanie nowych fotoinicjatorów do polimeryzacji rodnikowej o doskonałych właściwościach absorpcyjnych w zakresie światła widzialnego, aby dostosować je do źródeł światła z zakresu widzialnego – promienników typu LED.

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



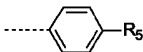
w którym

podstawnik R₁ oznacza atom wodoru -H, grupę fenylową -C₆H₅, grupę -C₂H₅;

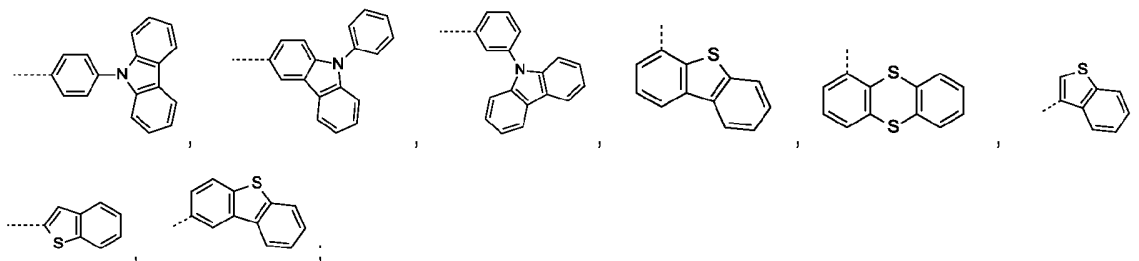
podstawnik R₂ oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅;

albo podstawniki R₁ i R₂ wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą pięcioczłonowy nienasycony pierścień stanowiący grupę pirolilową;

podstawnik R₃ oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, grupę metylosulfanylową -SCH₃, grupę fenylową -C₆H₅,

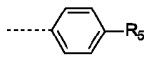
podstawioną grupę fenylową , w której podstawnik R₅ oznacza ugrupowanie: -OCH₃, -N(C₆H₅)₂, -CN, -SCH₃,

albo podstawnik R₃ oznacza grupę wybraną spośród następujących:



podstawnik R₄ oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, grupę metylosulfanylową -SCH₃, podstawioną grupę fenylową -C₆H₄-SCH₃,

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

atomu wodoru -H, od atomu bromu -Br i od podstawionej grupy fenylovej , w której podstawnik R_5 oznacza ugrupowanie: -OCH₃, -CN, -SCH₃.

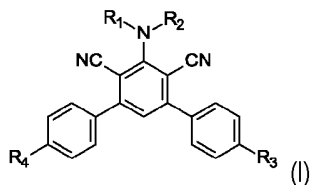
Przedmiotem wynalazku według patentu Pat.238050^{viii} są także sposoby wytwarzania związków o wzorze ogólnym (I), jak również nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierające sole oniowe i ko-inicjator, charakteryzujące się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

a) co najmniej jedną sól oniową, w ilości 1% wag. w stosunku do masy kompozycji zawierającej monomer i system fotoinicjujący, przy czym sól oniowa wybrana jest spośród następujących:

- sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego;
- sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu triarylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu triarylosulfoniowego;

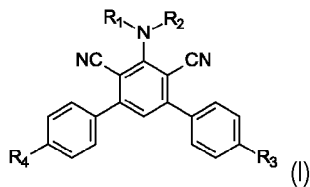
oraz

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



w którym znaczenie podstawników od R_1 do R_4 określono powyżej.

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

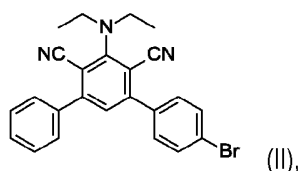


w którym znaczenie podstawników od R_1 do R_4 określono powyżej, jako ko-inicjatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierających sole oniowe wybrane z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,

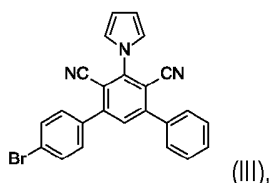
sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu tryfenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu tryfenylosulfoniowego, w których to systemach fotoinicjujących zawartość soli onionych wynosi 1% wag., a zawartość ko-inicjatora wynosi 0,1% wag., w stosunku do masy kompozycji monomeru z systemem fotoinicjującym, poddawanej fotopolimeryzacji.

Związkami, które otrzymano sposobami według patentu Pat.238050^{viii} były, między innymi:

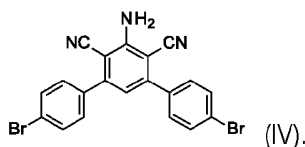
2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenilo)-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl o wzorze (II)



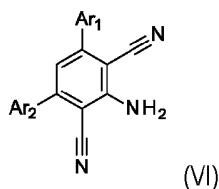
4-(4-bromofenilo)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl o wzorze (III)



2-amino-4,6-bis-(4-bromofenilo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl o wzorze (IV)

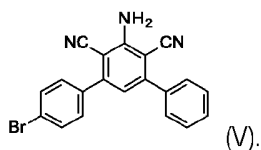


Z publikacji L. Rong i współpracowników (L. Rong, H. Han, F. Yang, H. Yao, H. Jiang i S. Tu, „Efficient One-Pot Synthesis of 2-Amino-4,6-diarylbenzene-1,3-dicarbonitrile under Solvent-Free Conditions”, *Synthetic Communications*, **2007**, 37, 3767 – 3772)^{ix} znany jest sposób jednoetapowej syntezy związków z grupy pochodnych m – terfenyli, konkretnie 2 – amino – 4,6 – diarylobenzeno – 1,3 – dikarbonitryli o wzorze ogólnym (VI)



w którym podstawniki Ar₁ i Ar₂ oznaczają grupę fenyłową lub grupę fenyłową podstawioną atomem fluorowca, grupą metylową lub grupą metoksyłową, przy czym autorzy artykułu^{ix} przytoczyli dane spektralne 12 związków posiadających różne kombinacje podstawników Ar₁ i Ar₂, które to związki wytwarzali w warunkach bezrozpuszczalnikowych z aromatycznych aldehydów posiadających podstawnik Ar₁, aromatycznych ketonów posiadających podstawnik Ar₂, malononitrylu i NaOH. Substraty umieszczono w moździerzu i ucierano pistelem w temperaturze pokojowej, po czym po upływie 3-5 minut mieszaninę reakcyjną wylewano na wodę. Produkty

odfiltrowywano, suszono i rekrytalizowano z 95%-wego etanolu. Jednym z wytwarzanych związków był 2-amino-4-(4-bromofenilo)-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl, o wzorze (V)

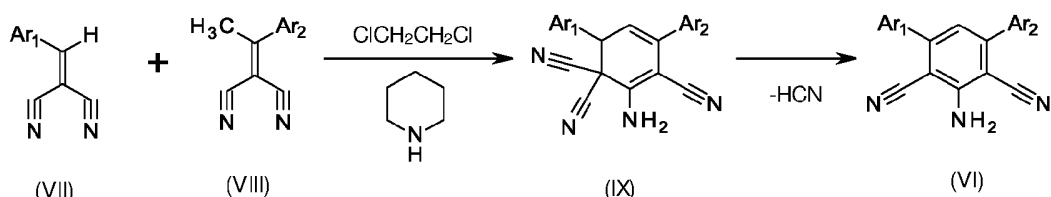


W publikacji (ix) wzmiankowano, że m-terfenyle są użytecznymi związkami pośrednimi w syntezie cyklofanów.

Z publikacji autorstwa Janusza Sepiła i Piotra Milarta (J. Sepiło, P. Milart, Tetrahedron **1985**, Vol. 41, No. 22, 5261-5265)* znany jest sposób syntezy amin aromatycznych, które trudno otrzymać innymi metodami. Opisany sposób polega na tym, że o-aminonitryle o wzorze ogólnym (VI), mające strukturę podstawionych m-terfenyli,



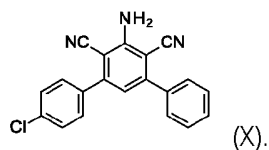
ogrzewa się w autoklawie w etanolowym roztworze wodorotlenku sodu, co prowadzi do eliminacji grup cyjanowych i otrzymania amin aromatycznych z doskonałą wydajnością. Wyjściowe o-aminonitryle o wzorze ogólnym (VI) wytwarzano w konwencjonalny sposób z aryldenomalonodinitryli (VII) oraz 1-arylo-etyldenomalonodinitryli (VIII), poprzez stadium związku pośredniego o wzorze ogólnym (IX), według reakcji zilustrowanej poniższym schematem:



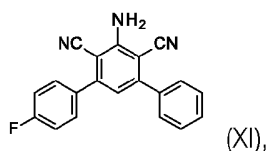
Podstawniki Ar₁ oraz Ar₂ w związkach (VI), (VII), (VIII) i (IX) miały znaczenie jak pokazano w poniższym zestawieniu:

	Ar ₁	Ar ₂
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄
d	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄
e	p-H ₃ CO-C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄
f	C ₆ H ₅	1-naftył
g	C ₆ H ₅	2-naftył

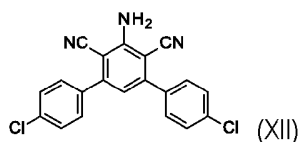
W publikacji (x) ujawniono, między innymi, związek o nazwie 2-amino-4-(4-chlorofenilo)-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl, o wzorze (X)



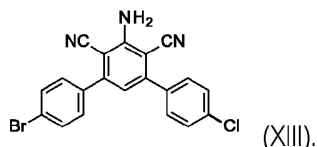
Związki o wzorach (V) i (X) ujawniono także w publikacji ^(ix), w której ponadto ujawniono 2-amino-4-fenyl-6-(4-fluorofenyl)-benzeno-1,3-dikarbonitryl o wzorze (XI)



2-amino-4,6-bis(4-chlorofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl o wzorze (XII)



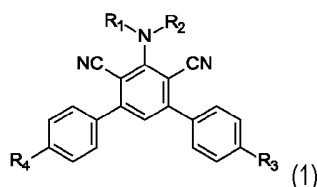
oraz 2-amino-4-(4-bromofenyl)-6-(4-chlorofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl o wzorze (XIII)



Związki o wzorach (V), (X), (XI), (XII) i (XIII) ujawniono także w publikacji (Hamid Reza Shaterian, Moones Honarmand, Ali Reza Oveisi; „Multicomponent synthesis of 3,5-diaryl-2,6-dicyanoanilines under thermal solvent-free conditions” Monatsh Chem (2010) **141**, 557–560)^{xi}. Związki te wytwarzano w warunkach bezrozpuszczalnikowych.

ISTOTA WYNAŁAZKU

Przedmiotem wynalazku są nowe pochodne 2-amino-4,6-difenylbenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym

podstawnik R₁ oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅;

podstawnik R₂ oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅;

albo podstawniki R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą: pięcioczłonowy nienasycony pierścień stanowiący grupę pirolilową, pięcioczłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę pirolidynową, sześcioczłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę piperidynową;

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

z wyjątkiem następujących związków:

- 2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-amino-4,6-bis(4-bromofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-amino-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-amino-4,6-bis(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl.

Korzystnie pochodne 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu wybrane są z grupy obejmującej:

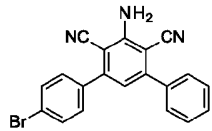
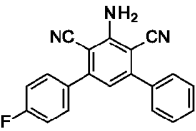
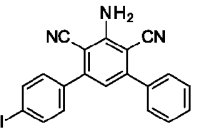
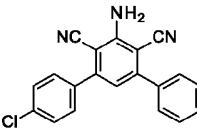
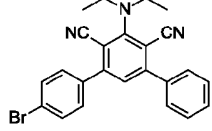
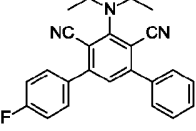
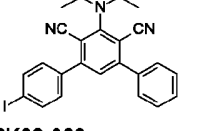
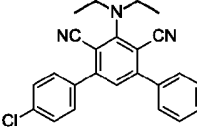
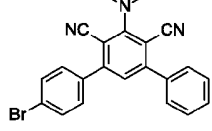
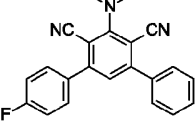
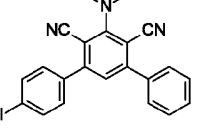
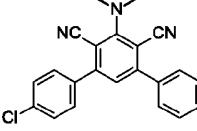
- 4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-(dimetyloamino)-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-amino-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 2-(dimetyloamino)-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-(4-fluorofenilo)-6-(4-jodofenilo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4-(4-fluorofenilo)-6-(4-jodofenilo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4-(4-fluorofenilo)-6-(4-jodofenilo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenilo)-6-(4-jodofenilo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenilo)-6-(4-jodofenilo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenilo)-6-(4-jodofenilo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-chlorofenilo)-6-(4-fluorofenilo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-2-(dietyloamino)-6-(4-fluorofenilo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-fluorofenilo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-6-(4-fluorofenilo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-6-(4-fluorofenilo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-6-(4-fluorofenilo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-chlorofenilo)-6-(4-jodofenilo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-2-(dietyloamino)-6-(4-jodofenilo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenilo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-6-(4-jodofenilo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-6-(4-jodofenilo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenilo)-6-(4-jodofenilo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl.

Wzory i akronimy pochodnych 2-amino-4,6-difenilobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1) zamieszczone są w poniższych tabelach 1 – 3.

Tabela 1 Związki mono-podstawione atomem halogenu.

	Br, H	F, H	I, H	Cl, H
-NH ₂	 PK02-071/PK05-164 znany związek	 PK08-062 znany związek	 PK08-068	 PK08-074 znany związek
-NEt ₂	 PK02-114 znany związek	 PK08-063	 PK08-069	 PK08-075
-NMe ₂	 PK08-060	 PK08-064	 PK08-070	 PK08-076

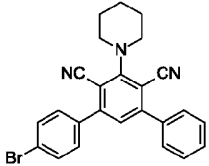
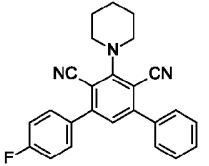
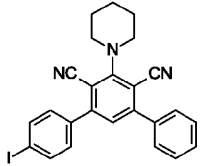
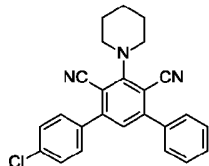
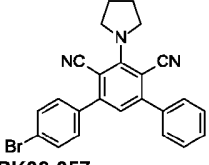
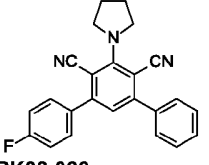
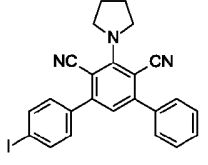
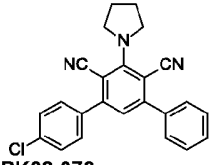
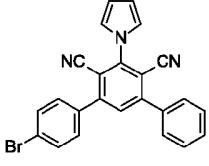
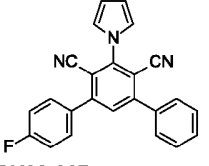
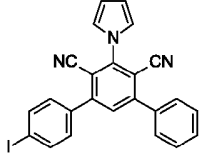
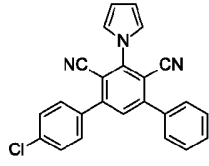
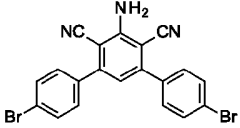
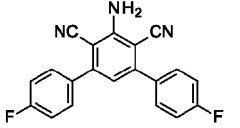
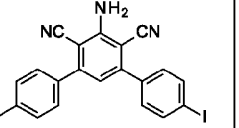
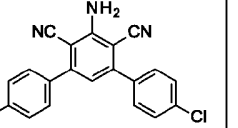
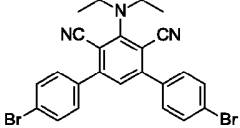
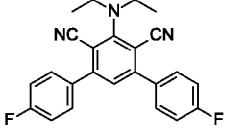
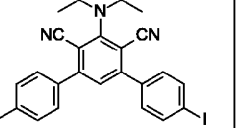
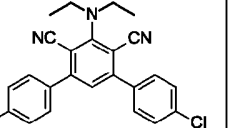
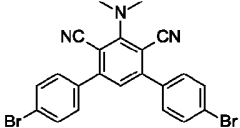
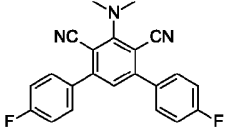
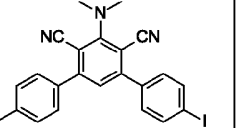
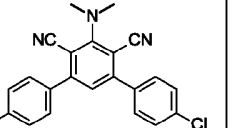
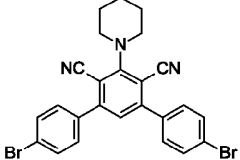
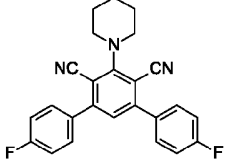
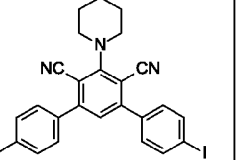
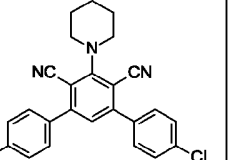
	 PK08-055	 PK08-065	 PK08-071	 PK08-077
	 PK08-057	 PK08-066	 PK08-072	 PK08-078
	 PK02-016/PK08-061 znany związek	 PK08-067	 PK08-073	 PK08-079

Tabela 2 Związki di-podstawione atomem halogenu - symetryczne.

	Br, Br	F, F	I, I	Cl, Cl
-NH ₂	 PK05-037 znany związek	 PK08-082	 PK08-088	 PK08-094 znany związek
-NEt ₂	 PK08-016	 PK08-083	 PK08-089	 PK08-095
-NMe ₂	 PK08-080	 PK08-084	 PK08-090	 PK08-096
				

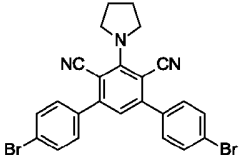
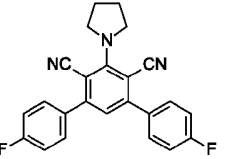
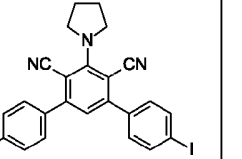
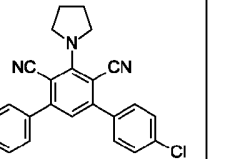
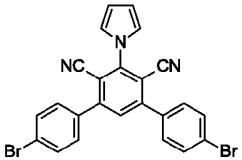
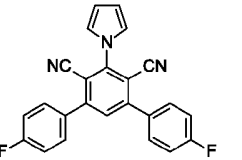
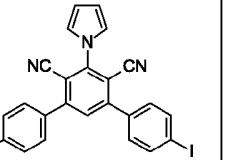
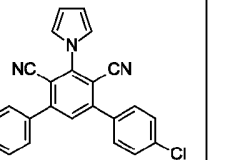
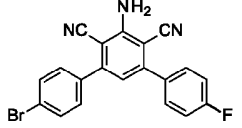
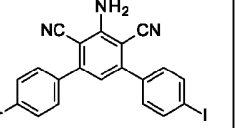
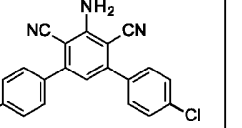
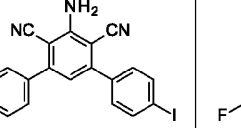
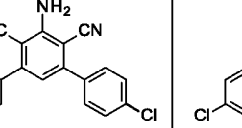
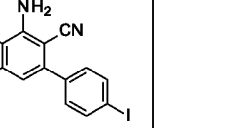
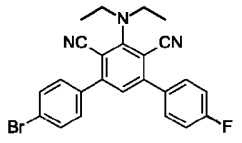
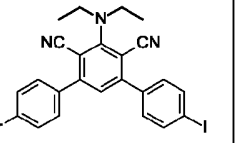
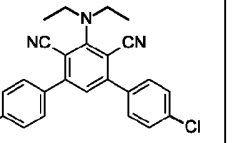
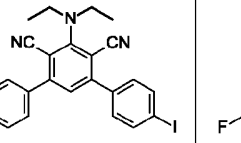
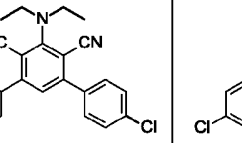
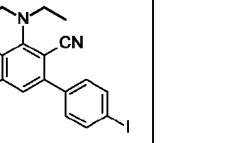
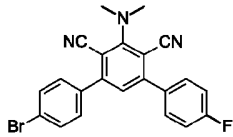
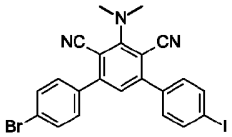
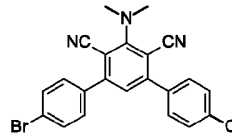
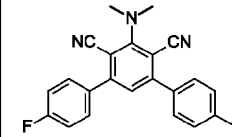
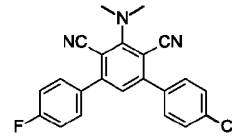
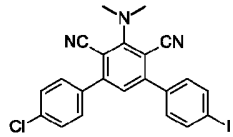
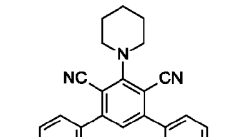
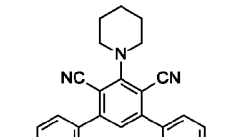
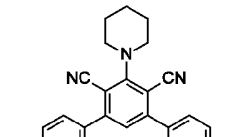
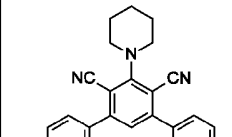
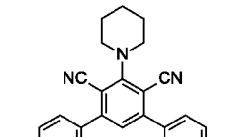
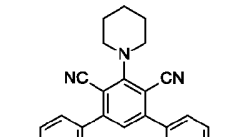
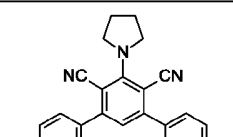
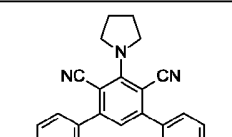
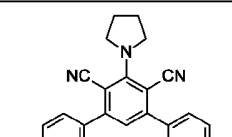
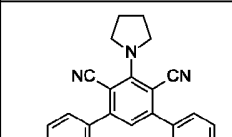
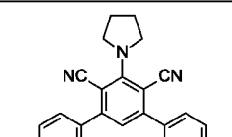
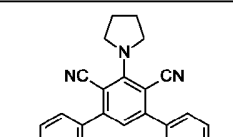
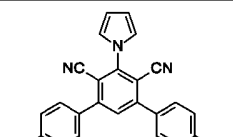
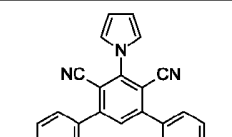
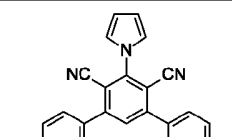
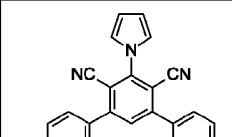
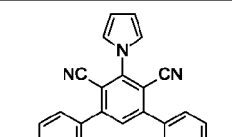
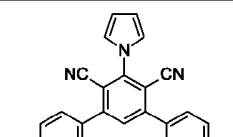
	PK08-056	PK08-085	PK08-091	PK08-097
	 PK08-058	 PK08-086	 PK08-092	 PK08-097
	 PK08-081	 PK08-087	 PK08-093	 PK08-099

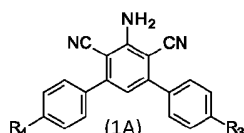
Tabela 3 Związki di-podstawione atomem halogenu - niesymetryczne.

	Br, F	Br, I	Br, Cl	F, I	F, Cl	Cl, I
-NH ₂	 PK08-100	 PK08-106	 PK08-112 znany związek	 PK08-118	 PK08-124	 PK08-130
-NEt ₂	 PK08-107	 PK08-107	 PK08-112	 PK08-118	 PK08-124	 PK08-131

	PK08-101		PK08-113	PK08-119	PK08-125	
-NMe ₂	 PK08-102	 PK08-108	 PK08-114	 PK08-120	 PK08-126	 PK08-132
	 PK08-103	 PK08-109	 PK08-115	 PK08-121	 PK08-127	 PK08-133
	 PK08-104	 PK08-110	 PK08-116	 PK08-122	 PK08-128	 PK08-134
	 PK08-105	 PK08-111	 PK08-117	 PK08-123	 PK08-129	 PK08-135

Przedmiotem wynalazku są sposoby wytwarzania związków według wynalazku, jak również znanych związków użytecznych w niniejszym wynalazku.

Różnorodność podstawników obecnych w związkach o wzorze ogólnym (1) sprawia, że wytwarzane są one różnymi sposobami. Ponadto, jedna z podgrup związków o wzorze ogólnym (1), w którym podstawniki R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru -H, wytworzona sposobem według wynalazku, stanowi półprodukt do wytwarzania innych grup związków według wynalazku. Celem łatwego odwołania się do tej grupy związków została ona objęta wzorem ogólnym (1A)

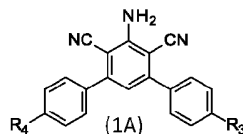


w którym

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl.

Sposób wytwarzania pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1A)



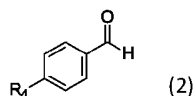
w którym

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

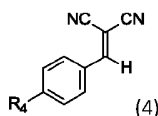
z wyjątkiem wytwarzania 2-amino-4-(4-chlorofenilo)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu i 2-amino-4,6-bis-(4-bromofenilo)-benzeno-1,3-dikarbonitrylu, charakteryzuje się tym, że obejmuje następujące etapy:

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



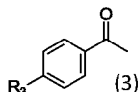
w którym podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

poddaje się działaniu malononitrylu, w środowisku metanolu lub etanolu w obecności NaOH lub KOH, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej przez okres godziny, po czym uzyskany w postaci osadu produkt o wzorze ogólnym (4)

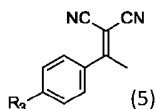


w którym znaczenie podstawnika R_4 jest takie jak we wzorze ogólnym (2), oczyszcza się przez krystalizację z metanolu i suszy się;

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



w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, poddaje się działaniu malononitrylu, w środowisku toluenu, w obecności octanu amonu i kwasu octowego, ogrzewając mieszaninę reakcyjną do wrzenia przez 4 godziny, po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a do pozostałości dodaje się wodę i całość ekstrahuje się octanem etylu uzyskując produkt o wzorze ogólnym (5)

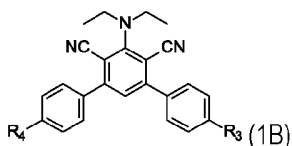


w którym znaczenie podstawnika R_3 jest takie jak we wzorze ogólnym (3), który to produkt po odparowaniu rozpuszczalnika oczyszcza się przez krystalizację z metanolu;

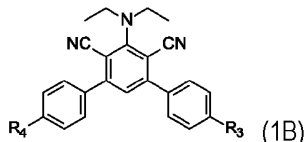
- etap C, w którym produkt z etapu A poddaje się reakcji z produktem z etapu B, prowadząc reakcję w rozpuszczalniku organicznym wybranym spośród acetonitrylu i dichloroetanu, w obecności piperydyny, w temperaturze pokojowej w ciągu godziny, a następnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w ciągu godziny, po czym po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wydziela się uzyskany produkt w postaci osadu, przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem i suszy się.

Kolejną podgrupą związków objętych wzorem ogólnym (1) jest podgrupa, w której podstawniki R_1 i R_2 oznaczają grupy etylowe, podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, a podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl.

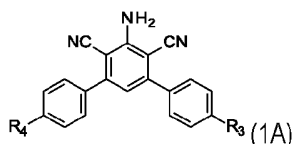
Celem łatwego odwołania się do tej grupy związków została ona objęta wzorem ogólnym (1B)



Sposób wytwarzania pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B)



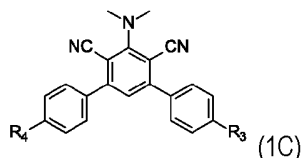
w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, a podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, z wyjątkiem wytwarzania 2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenilo)-6-fenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu, charakteryzuje się tym, że związek o wzorze ogólnym (1A)



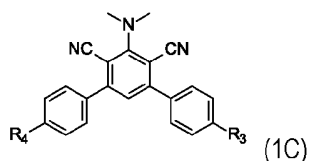
w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1B), poddaje się reakcji z jodoetanem, prowadząc reakcję w N,N-dimetyloformamidzie, w środowisku zasadowym w temperaturze 60°C w ciągu 5 godzin, po czym dodaje się wodę i całość ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad Na_2SO_4 , uzyskując produkt, który oczyszcza się chromatograficznie.

Inną podgrupą związków objętych wzorem ogólnym (1) jest podgrupa, w której podstawniki R_1 i R_2 oznaczają grupy metylowe, podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, a podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl.

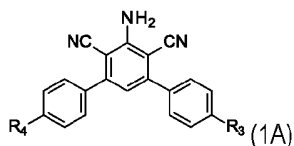
Celem łatwego odwołania się do tej grupy związków została ona objęta wzorem ogólnym (1C).



Sposób wytwarzania pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1C)



w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, a podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, charakteryzuje się tym, że związek o wzorze ogólnym (1A)



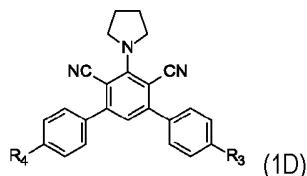
w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1C), poddaje się reakcji z jodometanem, prowadząc reakcję w N,N-dimetyloformamidzie, w środowisku zasadowym w temperaturze 60°C w ciągu 5 godzin, po czym dodaje się wodę i całość ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad Na_2SO_4 , uzyskując produkt, który oczyszcza się chromatograficznie.

Jeszcze inną podgrupę związków stanowią pochodne 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1), w którym podstawniki R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą pięciocłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę pirolidynylową,

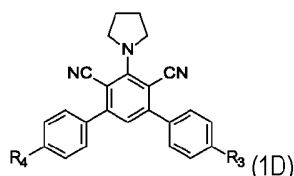
podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl.

Celem łatwego odwołania się do tej grupy związków została ona objęta wzorem ogólnym (1D).



Sposób wytwarzania nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1D)

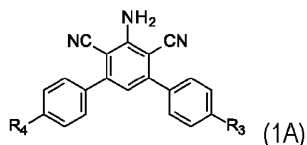


w którym

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

charakteryzuje się tym, że związek o wzorze ogólnym (1A)



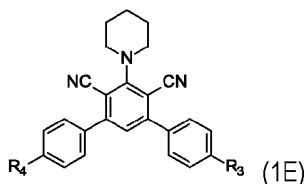
w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1D), poddaje się reakcji z 1,4-dibromobutanem w rozpuszczalniku N,N - dimetyloformamidzie, w obecności NaOH, ogrzewając mieszaninę reakcyjną w ciągu 5 godzin w temperaturze 60°C, po czym do mieszaniny dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na_2SO_4), a końcowy produkt oczyszcza się chromatograficznie.

Następną podgrupą związków objętych wzorem ogólnym (1) jest podgrupa, w której podstawniki R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą sześciocłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę piperydylową;

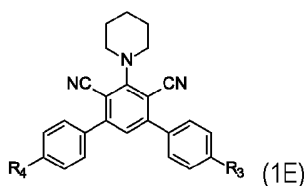
podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl.

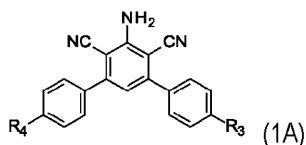
Celem łatwego odwołania się do tej grupy związków została ona objęta wzorem ogólnym (1E).



Sposób wytwarzania nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1E)



w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, charakteryzuje się tym, że związek o wzorze ogólnym (1A)

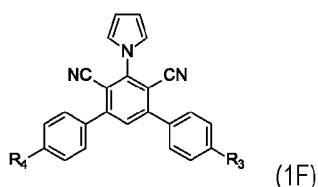


w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1E), poddaje się reakcji z 1,5-dibromopentanem w rozpuszczalniku N,N - dimetyloformamidzie, w obecności NaOH, ogrzewając mieszaninę reakcyjną w ciągu 5 godzin w temperaturze 60°C, po czym do mieszaniny dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na_2SO_4), a końcowy produkt oczyszcza się chromatograficznie.

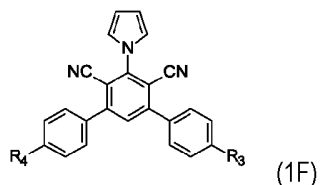
Kolejną podgrupą związków objętych wzorem ogólnym (1) jest podgrupa, w której podstawniki R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą pięcioczłonowy nienasycony pierścień stanowiący grupę pirolilową,

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl.

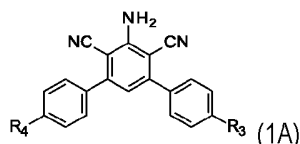
Celem łatwego odwołania się do tej grupy związków została ona objęta wzorem ogólnym (1F).



Sposób wytwarzania nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1F)

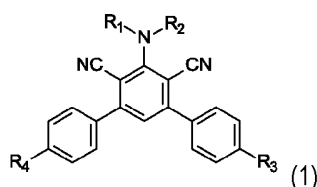


w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, z wyjątkiem wytwarzania 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu, charakteryzuje się tym, że związek o wzorze ogólnym (1A)



w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1F), poddaje się reakcji z 2,5-dimetoksytetrahydrofuranem, w obecności kwasu octowego mieszając reagenty w temperaturze 100 °C przez 12 godzin, a następnie dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, po czym połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na_2SO_4), odpędza się rozpuszczalnik, a powstały produkt krystalizuje się z mieszaniny octan etylu/heksan.

Kolejnym aspektem wynalazku jest zastosowanie pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym

podstawnik R_1 oznacza atom wodoru -H, grupę $-\text{CH}_3$, grupę $-\text{C}_2\text{H}_5$;

podstawnik R_2 oznacza atom wodoru -H, grupę $-\text{CH}_3$, grupę $-\text{C}_2\text{H}_5$;

albo podstawniki R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą: pięcioczłonowy nienasycony pierścień stanowiący grupę pirolilową, pięcioczłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę pirolidynilową, sześcioczłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę piperidylową;

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

jako jednoskładnikowych fotoinicjatorów do fotoinicjowania światłem z zakresu widzialnego procesów fotopolimeryzacji rodnikowej.

Korzystnie pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu stosuje się jako jednoskładnikowe fotoinicjatory do procesów polimeryzacji rodnikowej w laminatach.

Korzystnie pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu stosuje się jako jednoskładnikowe fotoinicjatory do procesów polimeryzacji rodnikowej w grubych warstwach.

Korzystnie pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu stosuje się jako jednoskładnikowe fotoinicjatory do procesów polimeryzacji rodnikowej do wytwarzania żywic przeznaczonych do druku 3D.

Korzystnie jako jednoskładnikowe fotoinicjatory do procesów polimeryzacji rodnikowej stosuje się pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu wybrane z grupy obejmującej:

2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzono-1,3-dikarbonitryl,

4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4,6-bis-(4-bromofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

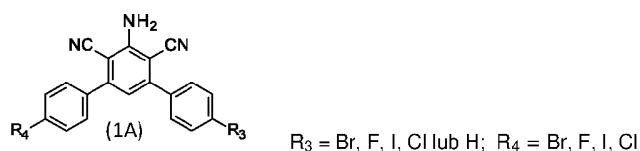
2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4,6-bis(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-(dimetyloamino)-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

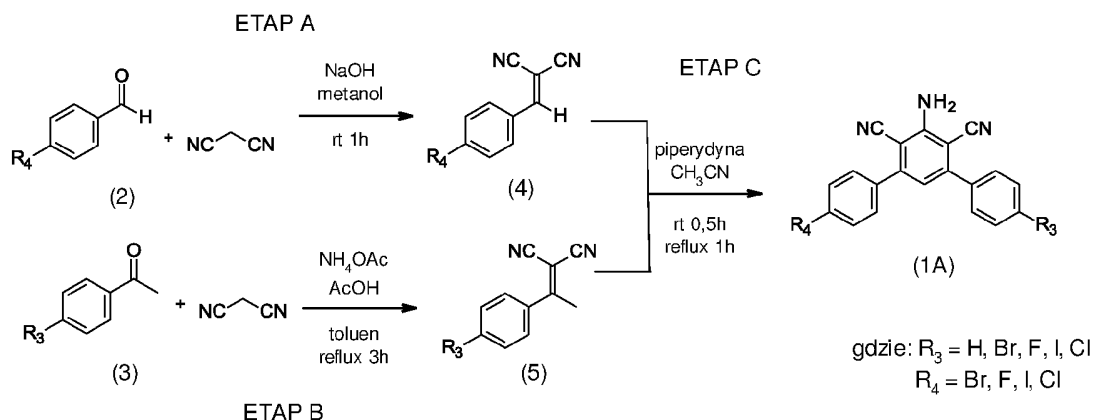
4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-pierydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl.

Przykład 1. Synteza

Przykład 1A. Synteza podstawowego *m*-terfenylu – podstawionego 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu:



została opracowana w oparciu o syntezę pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu ujawnioną w opisie patentowym nr 238050 oraz w zgłoszeniu P.434741.



Etap A:

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

Etap B:

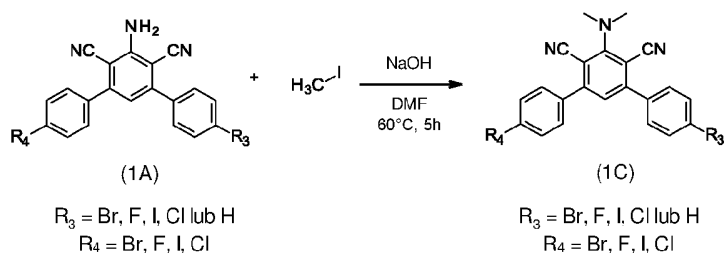
Odpowiednio podstawiony acetofenon (83 mmol, 1eq) i malononitryl (166 mmol, 2 eq) rozpuszczono w toluenie (200ml), dodano octan amonu (17 mmol, 0,2 eq) oraz kwas octowy (20ml). Otrzymaną mieszaninę ogrzewano do wrzenia od nasadką Deana-Starka przez 4 godziny. Odparowano rozpuszczalnik, a do pozostałego oleju dodano wodę i całość ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką,

wysuszono nad Na_2SO_4 . Po odparowaniu rozpuszczalnika przeprowadzono krystalizację z metanolu, otrzymany osad odsączono i suszono na powietrzu.

Etap C:

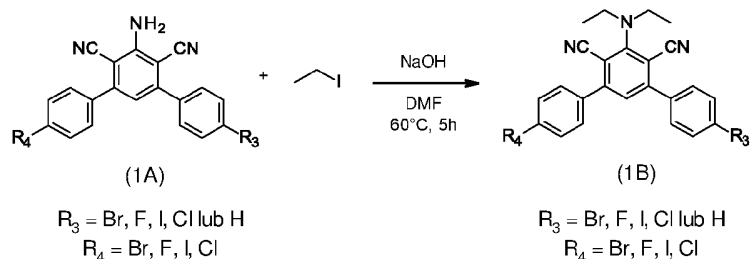
Kondensat odpowiednio podstawionego benzaldehydu z malonitrylem otrzymany w etapie A (43 mmol, 1 eq), kondensat odpowiedniego acetofenonu z malonitrylem otrzymany w etapie B (43 mmol, 1 eq) i acetonitryl (90 ml) zmieszano razem oraz dodano piperydynę (6,25 ml). Całość mieszało w temperaturze pokojowej przez godzinę następnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (reflux) przez godzinę. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną, otrzymany osad odsączono i przemyto zimnym acetonitrylem, suszono na powietrzu.

Przykład 1B.



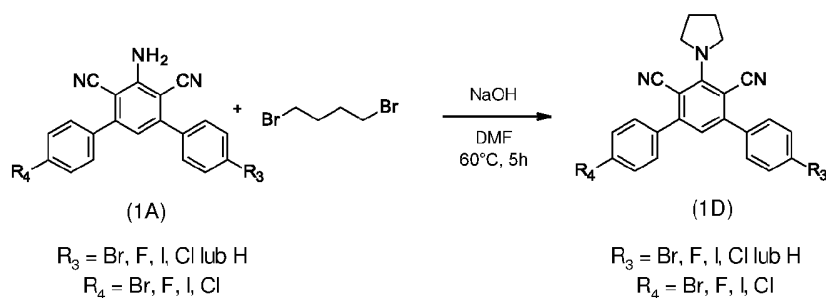
Substrat *m*-terfenyl z odpowiednimi podstawnikami (1eq) rozpuszczono w *N,N*-dimetyloformamidzie (66 ml), dodano NaOH (3,3 eq), a następnie jodometan (4,2 eq), mieszaninę ogrzewano 5h w 60°C. Następnie dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad Na_2SO_4 . Produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO_2 , heksan/ octan etylu), czystość potwierdzono analizą TLC przy wykorzystaniu eluentu heksan/octan etylu.

Przykład 1C.



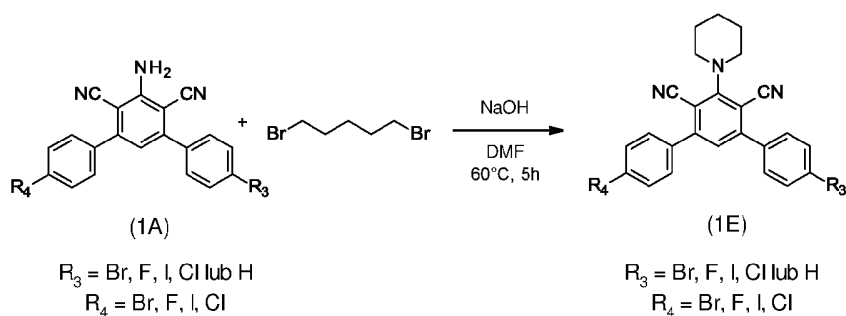
Substrat *m*-terfenyl z odpowiednimi podstawnikami (1eq) rozpuszczono w *N,N*-dimetyloformamidzie (66 ml), dodano NaOH (3,3 eq), a następnie jodoetan (4,2 eq), mieszaninę ogrzewano 5h w 60°C. Następnie dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad Na_2SO_4 . Produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO_2 , heksan/ octan etylu), czystość potwierdzono analizą TLC przy wykorzystaniu eluentu heksan/octan etylu.

Przykład 1D.



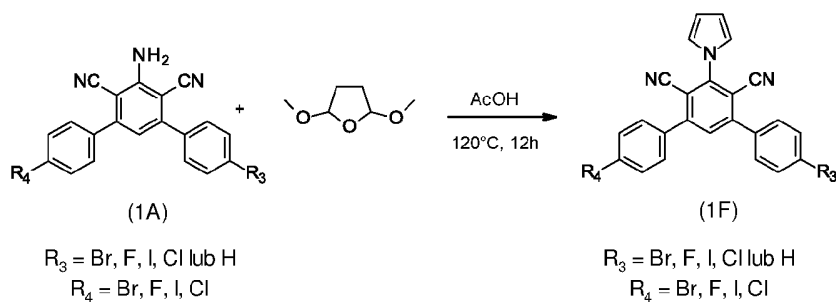
Substrat *m*-terfenyl z odpowiednimi podstawnikami (1eq) rozpuszczono w *N,N*-dimetyloformamidzie (3,3 ml), dodano NaOH (3,0 eq) NaOH, a następnie 1,4-dibromobutan (1,4 eq), mieszaninę ogrzewano 5h w 60°C. Następnie dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na₂SO₄). Produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO₂, heksan/ octan etylu), czystość potwierdzono analizą TLC przy wykorzystaniu eluentu heksan/octan etylu.

Przykład 1E.



Substrat *m*-terfenyl z odpowiednimi podstawnikami (1eq) rozpuszczono w *N,N*-dimetyloformamidzie (3,3 ml), dodano NaOH (3,0 eq) NaOH, a następnie 1,5-dibromopentan (1,4 eq), mieszaninę ogrzewano 5h w 60°C. Następnie dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na₂SO₄). Produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO₂, heksan/ octan etylu), czystość potwierdzono analizą TLC przy wykorzystaniu eluentu heksan/octan etylu.

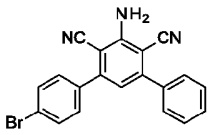
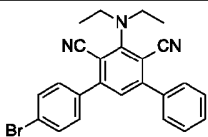
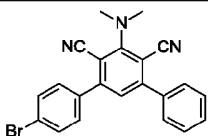
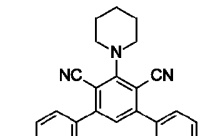
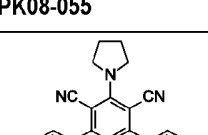
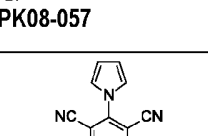
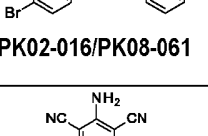
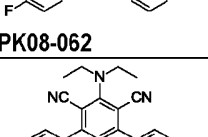
Przykład 1F

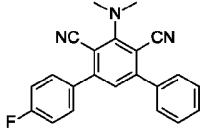
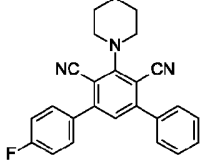
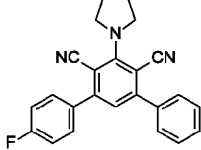
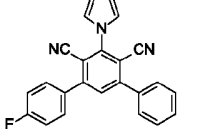
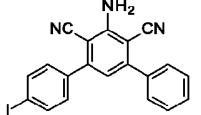
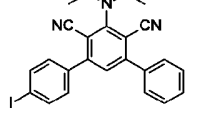
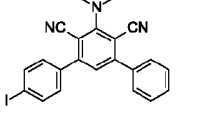
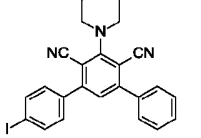
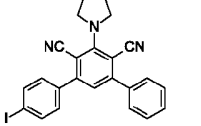


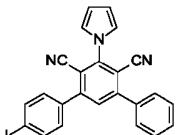
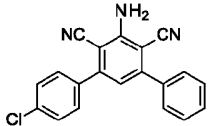
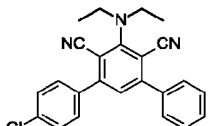
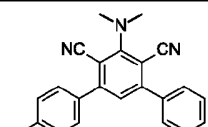
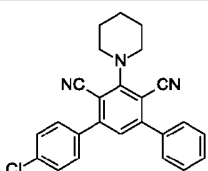
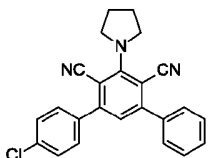
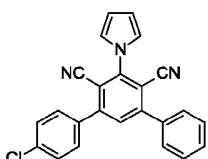
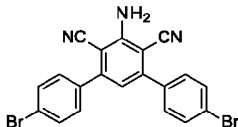
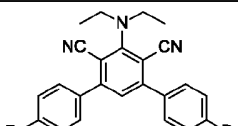
Substrat *m*-terfenyl z odpowiednimi podstawnikami (1 eq) zmieszano z kwasem octowym (1,1 ml), następnie dodano 2,5-dimetoksytetrahydrofuran (2 eq) i mieszano w temperaturze 100 °C przez 12 godzin. Następnie

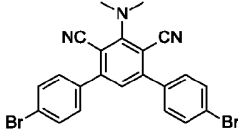
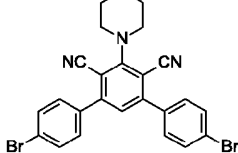
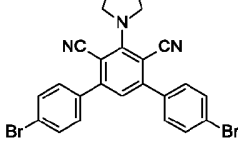
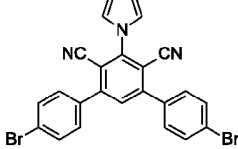
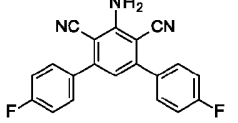
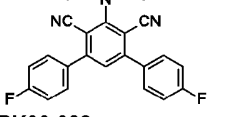
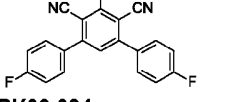
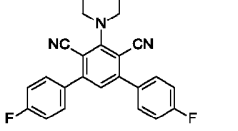
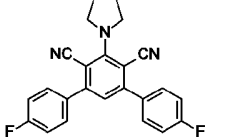
dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na_2SO_4), odpędzono rozpuszczalnik, powstały produkt krystalizowano z mieszaniny octan etylu/heksan.

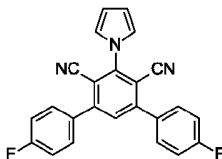
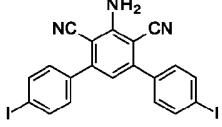
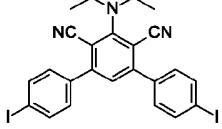
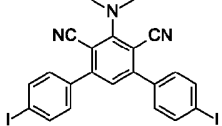
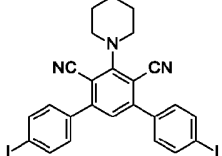
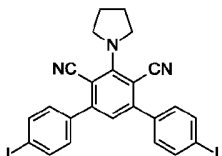
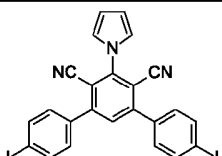
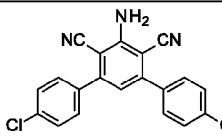
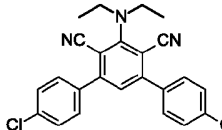
Tabela 4 Dane Spektroskopowe otrzymanych związków

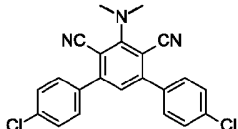
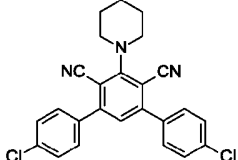
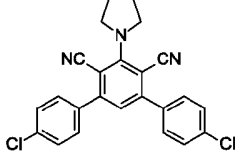
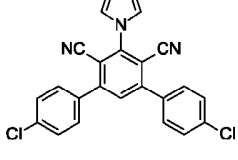
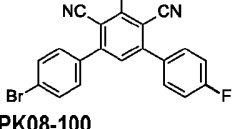
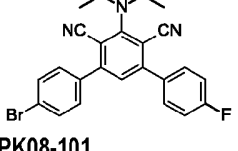
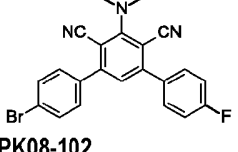
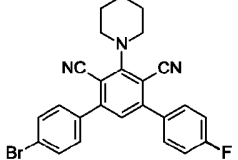
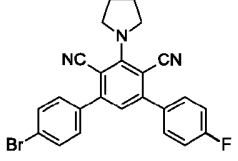
Struktura i akronim	Dane spektroskopowe
 PK02-071/PK05-164	2-amino-4-(4-bromofenyl)-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.63 (m, 3H), 7.60 – 7.59 (m, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 3H), 6.88 (s, 2H), 6.81 (s, 1H)
 PK02-114	2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenyl)-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.78-7.73 (dt, 2H), 7.70-7.64 (m, 4H), 7.58-7.52 (m, 3H), 7.42-7.39 (s, 1H), 3.67-3.55 (q, 4H), 1.19-1.10 (t, 6H)
 PK08-060	4-(4-bromofenyl)-2-(dimetyloamino)-6-fenyl-benzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.78-7.73 (dt, 2H), 7.70-7.64 (m, 4H), 7.58-7.52 (m, 3H), 7.42-7.39 (s, 1H), 3.67 (s, 6H)
 PK08-055	4-(4-bromofenyl)-6-fenyl-2-(1-piperidylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.77 – 7.72 (m, 2H), 7.71 – 7.63 (m, 4H), 7.58 – 7.50 (m, 3H), 7.28 (s, 1H), 3.69 – 3.47 (m, 4H), 1.69 (t, 6H)
 PK08-057	4-(4-bromofenyl)-6-fenyl-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.76 – 7.69 (m, 2H), 7.66 – 7.58 (m, 4H), 7.56 – 7.49 (m, 3H), 6.96 (s, 1H), 3.94 (t, 4H), 1.99 (t, 4H)
 PK02-016/PK08-061	4-(4-bromofenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.91 (s, 1H), 7.85 – 7.73 (m, 6H), 7.64 – 7.54 (m, 3H), 7.39 – 7.34 (m, 2H), 6.44 – 6.37 (m, 2H)
 PK08-062	2-amino-4-fenyl-6-(4-fluorofenyl)-benzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.63 (m, 3H), 7.60 – 7.59 (m, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 3H), 6.86 (s, 2H), 6.78 (s, 1H).
 PK08-063	2-(dietyloamino)-4-fenyl-6-(4-fluorofenyl)-benzeno-1,3-dikarbonitryl ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.77-7.71 (dt, 2H), 7.70-7.64 (m, 4H), 7.58-7.51 (m, 3H), 7.42-7.39 (s, 1H), 3.65-3.54 (q, 4H), 1.16-1.09 (t, 6H)

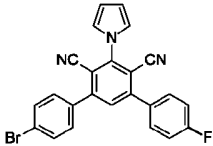
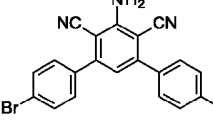
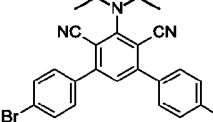
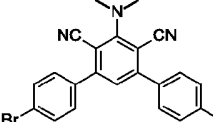
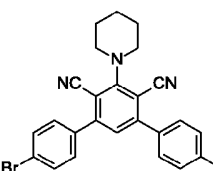
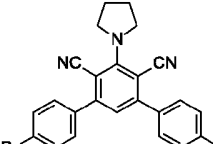
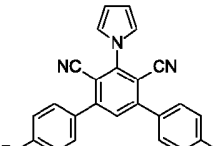
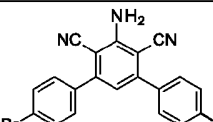
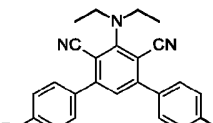
 PK08-064	2-(dimetyloamino)-4-fenilo-6-(4-fluorofenilo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,74 (dt, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,56 (m, 3H), 7,44-7,40 (s, 1H), 3,65 (s, 6H)
 PK08-065	4-fenilo-6-(4-fluorofenilo)-2-(1-piperidylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.77 – 7.72 (m, 2H), 7.70 – 7.63 (m, 4H), 7.58 – 7.50 (m, 3H), 7.28 (s, 1H), 3.69 – 3.47 (m, 4H), 1.69 (t, 6H)
 PK08-066	4-fenilo-6-(4-fluorofenilo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.77 – 7.69 (m, 2H), 7.66 – 7.57 (m, 4H), 7.54 – 7.49 (m, 3H), 6.98 (s, 1H), 3.96 (t, 4H), 2,01 (t, 4H)
 PK08-067	4-fenilo-6-(4-fluorofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.91 (s, 1H), 7.85 – 7.73 (m, 6H), 7.64 – 7.54 (m, 3H), 7.39 – 7.34 (m, 2H), 6.44 – 6.37 (m, 2H)
 PK08-068	2-amino-4-fenilo-6-(4-jodofenilo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.78 – 7.75 (m, 2H), 7.65 (m, 3H), 7.62 – 7.58 (m, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 3H), 6.91 (s, 2H), 6.83 (s, 1H)
 PK08-069	2-(dietyloamino)-4-fenilo-6-(4-jodofenilo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,78-7,73 (dt, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,58-7,51 (m, 3H), 7,44-7,40 (s, 1H), 3,65-3,54 (q, 4H), 1,17-1,10 (t, 6H)
 PK08-070	2-(dimetyloamino)-4-fenilo-6-(4-jodofenilo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,79 (dt, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,56 (m, 3H), 7,46-7,41 (s, 1H), 3,64 (s, 6H)
 PK08-071	4-fenilo-6-(4-jodofenilo)-2-(1-piperidylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.69 – 7.63 (m, 4H), 7.58 – 7.52 (m, 3H), 7.28 (s, 1H), 3.69 – 3.47 (m, 4H), 1.72 (t, 6H)
 PK08-072	4-fenilo-6-(4-jodofenilo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.66 – 7.57 (m, 4H), 7.54 – 7.49 (m, 3H), 7.00 (s, 1H), 3.97 (t, 4H), 2,02 (t, 4H)

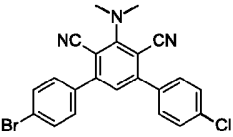
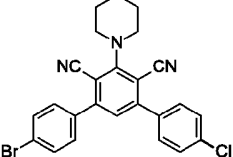
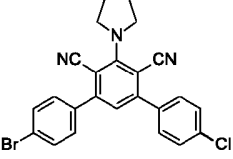
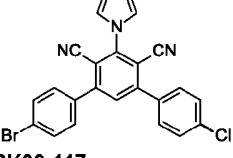
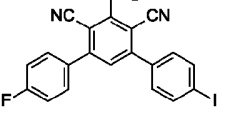
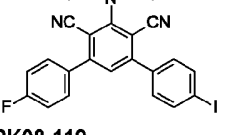
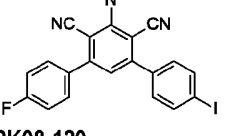
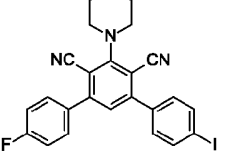
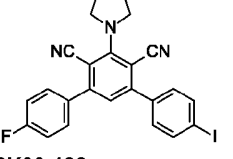
 PK08-073	4-fenyl-6-(4-jodofenyl)-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.92 (s, 1H), 7.85 – 7.75 (m, 6H), 7.64 – 7.54 (m, 3H), 7.40 – 7.38 (m, 2H), 6.44 – 6.39 (m, 2H)
 PK08-074	2-amino-4-(4-chlorofenyl)-6-fenyl-benzono-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,78-7,73 (dt, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,58-7,52 (m, 3H), 7,42-7,39 (s, 1H), 3,65-3,54 (q, 4H), 1,15-1,10 (t, 6H)
 PK08-075	4-(4-chlorofenyl)-2-(dietyloamino)-6-fenyl-benzono-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,77-7,71 (dt, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,58-7,51 (m, 3H), 7,42-7,39 (s, 1H), 3,65-3,54 (q, 4H), 1,16-1,09 (t, 6H)
 PK08-076	4-(4-chlorofenyl)-2-(dimetyloamino)-6-fenyl-benzono-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,80 (dt, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,56 (m, 3H), 7,48-7,43 (s, 1H), 3,67 (s, 6H)
 PK08-077	4-(4-chlorofenyl)-6-fenyl-2-(1-pierydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.70 – 7.63 (m, 4H), 7.58 – 7.52 (m, 3H), 7.28 (s, 1H), 3.69 – 3.47 (m, 4H), 1.73 (t, 6H)
 PK08-078	4-(4-chlorofenyl)-6-fenyl-2-pirolidyn-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.78 – 7.71 (m, 2H), 7.66 – 7.57 (m, 4H), 7.56 – 7.50 (m, 3H), 7.00 (s, 1H), 3.97 (t, 4H), 2,01 (t, 4H)
 PK08-079	4-(4-chlorofenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.92 (s, 1H), 7.86 – 7.78 (m, 6H), 7.64 – 7.54 (m, 3H), 7.41 – 7.38 (m, 2H), 6.45 – 6.40 (m, 2H)
 PK05-037	2-(dietyloamino)-4,6-bis-(4-bromofenyl)-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,73 (dt, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 6,90-6,83 (s, 2H)
 PK08-016/PK05-181	4,6-bis(4-bromofenyl)-2-(dietyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,73 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,67-3,55 (q, 4H), 1,19-1,10 (t, 6H)

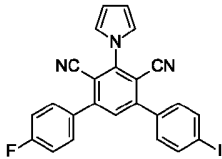
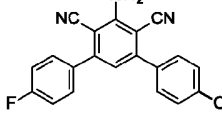
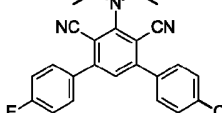
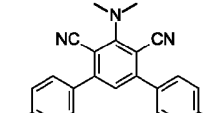
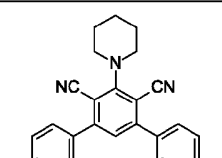
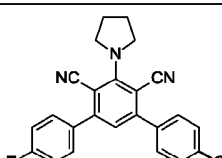
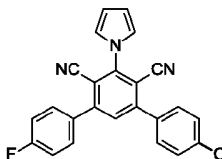
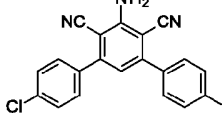
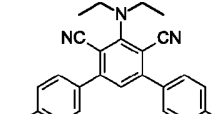
 PK08-080	4,6-bis(4-bromofenyl)-2-(dimetyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,78-7,72 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,65 (s, 6H)
 PK08-056	4,6-bis(4-bromofenyl)-2-(1-piperidylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.80 – 7.71 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.29 (s, 1H), 3.63 – 3.51 (m, 4H), 1.82 – 1.56 (m, 6H)
 PK08-058	4,6-bis(4-bromofenyl)-2-pirolidin-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.76 – 7.70 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.96 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.03 – 1.95 (m, 4H)
 PK08-081	4,6-bis(4-bromofenyl)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,78 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,56 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H)
 PK08-082	2-amino-4,6-bis(4-fluorofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,75 (dt, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 6,91-6,85 (s, 2H)
 PK08-083	2-(dietyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,74 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,69-3,60 (q, 4H), 1,19-1,11 (t, 6H)
 PK08-084	2-(dimetyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,78 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,34 (m, 3H), 3,67 (s, 6H)
 PK08-085	4,6-bis(4-fluorofenyl)-2-(1-piperidylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.81 – 7.75 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.29 (s, 1H), 3.63 – 3.51 (m, 4H), 1.80 – 1.62 (m, 6H)
 PK08-086	4,6-bis(4-fluorofenyl)-2-pirolidin-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.77 – 7.72 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.97 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.04 – 1.97 (m, 4H)

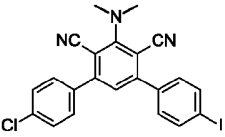
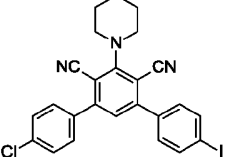
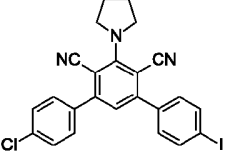
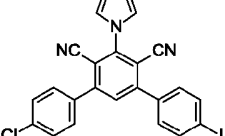
 PK08-087	4,6-bis(4-fluorophenyl)-2-pyridyl-benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,78 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,57 (m, 4H), 7,45-7,38 (m, 3H)
 PK08-088	2-amino-4,6-bis(4-iodophenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,76 (dt, 2H), 7,70-7,65 (m, 4H), 7,44-7,39 (m, 3H), 6,91-6,85 (s, 2H)
 PK08-089	2-(diethylamino)-4,6-bis(4-iodophenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,76 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,45-7,38 (m, 3H), 3,69-3,60 (q, 4H), 1,20-1,15 (t, 6H)
 PK08-090	2-(dimethylamino)-4,6-bis(4-iodophenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,78 (m, 2H), 7,70-7,62 (m, 4H), 7,44-7,34 (m, 3H), 3,69 (s, 6H)
 PK08-091	4,6-bis(4-iodophenyl)-2-(1-piperidyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.82 – 7.77 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.30 (s, 1H), 3.63 – 3.51 (m, 4H), 1.80 – 1.72 (m, 6H)
 PK08-092	4,6-bis(4-iodophenyl)-2-pyrrolidinyl-benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.77 – 7.72 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.97 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.04 – 1.97 (m, 4H)
 PK08-093	4,6-bis(4-iodophenyl)-2-pyridyl-benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,78 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,57 (m, 4H), 7,45-7,40 (m, 3H)
 PK08-094	2-amino-4,6-bis(4-chlorophenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,82-7,76 (dt, 2H), 7,70-7,65 (m, 4H), 7,45-7,40 (m, 3H), 6,89-6,83 (s, 2H)
 PK08-095	4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-(diethylamino)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,75 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,45-7,38 (m, 3H), 3,70-3,64 (q, 4H), 1,20-1,18 (t, 6H)

 PK08-096	4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,80 (m, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,70 (s, 6H)
 PK08-097	4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.84 – 7.79 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.32 (s, 1H), 3.65 – 3.51 (m, 4H), 1.80 – 1.75 (m, 6H)
 PK08-098	4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.78 – 7.75 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.99 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.05 – 1.98 (m, 4H)
 PK08-099	4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,77 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,57 (m, 4H), 7,44-7,41 (m, 3H)
 PK08-100	2-amino-4-(4-bromofenyl)-6-(4-fluorofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,73 (dt, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 6,90-6,83 (s, 2H)
 PK08-101	4-(4-bromofenyl)-2-(dietyloamino)-6-(4-fluorofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,73 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,67-3,55 (q, 4H), 1,19-1,10 (t, 6H)
 PK08-102	4-(4-bromofenyl)-2-(dimetyloamino)-6-(4-fluorofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,78-7,72 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,65 (s, 6H)
 PK08-103	4-(4-bromofenyl)-6-(4-fluorofenyl)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.80 – 7.71 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.29 (s, 1H), 3.63 – 3.51 (m, 4H), 1.82 – 1.56 (m, 6H)
 PK08-104	4-(4-bromofenyl)-6-(4-fluorofenyl)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.76 – 7.70 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.96 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.03 – 1.95 (m, 4H)

 PK08-105	4-(4-bromofenyl)-6-(4-fluorofenyl)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,78 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,56 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H)
 PK08-106	2-amino-4-(4-bromofenyl)-6-(4-jodofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,82-7,76 (dt, 2H), 7,70-7,65 (m, 4H), 7,45-7,40 (m, 3H), 6,89-6,83 (s, 2H)
 PK08-107	4-(4-bromofenyl)-2-(dietyloamino)-6-(4-jodofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,75 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,45-7,38 (m, 3H), 3,70-3,64 (q, 4H), 1,20-1,18 (t, 6H)
 PK08-108	4-(4-bromofenyl)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,80 (m, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,70 (s, 6H)
 PK08-109	4-(4-bromofenyl)-6-(4-iodofenyl)-2-(1-piperidyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.84 – 7.79 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.32 (s, 1H), 3.65 – 3.51 (m, 4H), 1.80 – 1.75 (m, 6H)
 PK08-110	4-(4-bromofenyl)-6-(4-jodofenyl)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.78 – 7.75 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.99 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.05 – 1.98 (m, 4H)
 PK08-111	4-(4-bromofenyl)-6-(4-jodofenyl)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,77 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,57 (m, 4H), 7,44-7,41 (m, 3H)
 PK08-112	2-amino-4-(4-bromofenyl)-6-(4-chlorofenyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,82-7,76 (dt, 2H), 7,70-7,65 (m, 4H), 7,45-7,40 (m, 3H), 6,89-6,83 (s, 2H)
 PK08-113	4-(4-bromofenyl)-6-(4-chlorofenyl)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,75 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,45-7,38 (m, 3H), 3,70-3,64 (q, 4H), 1,20-1,18 (t, 6H)

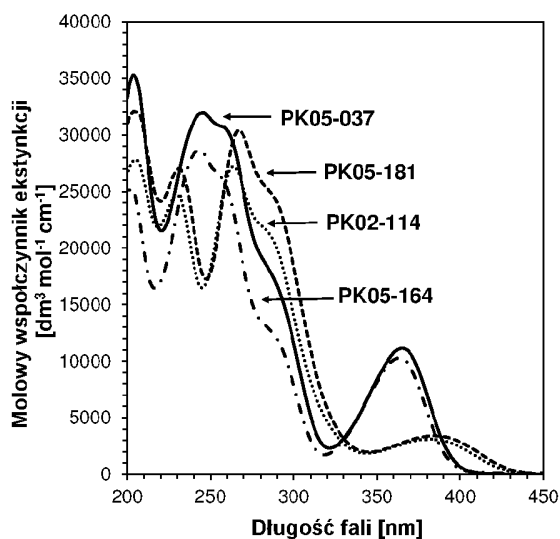
 PK08-114	4-(4-bromophenyl)-6-(4-chlorophenyl)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,80 (m, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,70 (s, 6H)
 PK08-115	4-(4-bromophenyl)-6-(4-chlorophenyl)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.84 – 7.79 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.32 (s, 1H), 3.65 – 3.51 (m, 4H), 1.80 – 1.75 (m, 6H)
 PK08-116	4-(4-bromophenyl)-6-(4-chlorophenyl)-2-pyrrolidin-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.78 – 7.75 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.99 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.05 – 1.98 (m, 4H)
 PK08-117	4-(4-bromophenyl)-6-(4-chlorophenyl)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,77 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,57 (m, 4H), 7,44-7,41 (m, 3H)
 PK08-118	2-amino-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,73 (dt, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 6,90-6,83 (s, 2H)
 PK08-119	2-(dietyloamino)-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,73 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,67-3,55 (q, 4H), 1,19-1,10 (t, 6H)
 PK08-120	2-(dimetyloamino)-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,78-7,72 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,65 (s, 6H)
 PK08-121	4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.80 – 7.71 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.29 (s, 1H), 3.63 – 3.51 (m, 4H), 1.82 – 1.56 (m, 6H)
 PK08-122	4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.76 – 7.70 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.96 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.03 – 1.95 (m, 4H)

 PK08-123	4-(4-fluorophenyl)-6-(4-iodophenyl)-2-pyrrol-1-yl-benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,78 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,56 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H)
 PK08-124	2-amino-4-(4-chlorophenyl)-6-(4-fluorophenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,75 (dt, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 6,91-6,85 (s, 2H)
 PK08-125	4-(4-chlorophenyl)-2-(diethylamino)-6-(4-fluorophenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,74 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,69-3,60 (q, 4H), 1,19-1,11 (t, 6H)
 PK08-126	4-(4-chlorophenyl)-2-(dimethylamino)-6-(4-fluorophenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,78 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,44-7,34 (m, 3H), 3,67 (s, 6H)
 PK08-127	4-(4-chlorophenyl)-6-(4-fluorophenyl)-2-(1-piperidyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.81 – 7.75 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.29 (s, 1H), 3.63 – 3.51 (m, 4H), 1.80 – 1.62 (m, 6H)
 PK08-128	4-(4-chlorophenyl)-6-(4-fluorophenyl)-2-pyrrolidin-1-yl-benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.77 – 7.72 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.97 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.04 – 1.97 (m, 4H)
 PK08-129	4-(4-chlorophenyl)-6-(4-fluorophenyl)-2-pyrrol-1-yl-benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,78 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,57 (m, 4H), 7,45-7,38 (m, 3H)
 PK08-130	2-amino-4-(4-chlorophenyl)-6-(4-iodophenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,82-7,76 (dt, 2H), 7,70-7,65 (m, 4H), 7,45-7,40 (m, 3H), 6,89-6,83 (s, 2H)
 PK08-131	4-(4-chlorophenyl)-2-(diethylamino)-6-(4-iodophenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,80-7,75 (m, 2H), 7,69-7,62 (m, 4H), 7,45-7,38 (m, 3H), 3,70-3,64 (q, 4H), 1,20-1,18 (t, 6H)

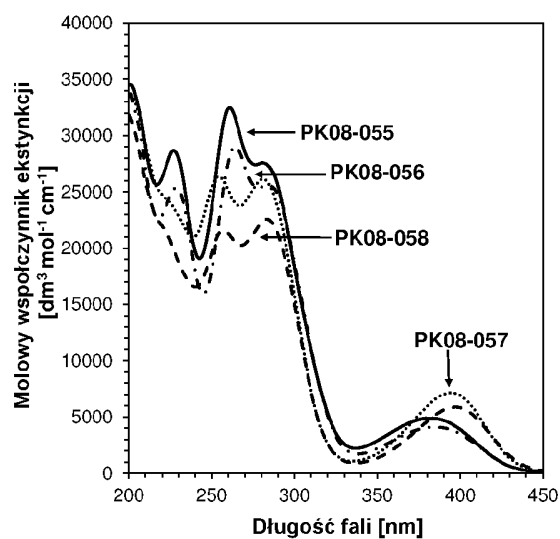
 PK08-132	4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,81-7,80 (m, 2H), 7,70-7,64 (m, 4H), 7,44-7,35 (m, 3H), 3,70 (s, 6H)
 PK08-133	4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.84 – 7.79 (m, 4H), 7.69 – 7.61 (m, 4H), 7.32 (s, 1H), 3.65 – 3.51 (m, 4H), 1.80 – 1.75 (m, 6H)
 PK08-134	4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.78 – 7.75 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 6.99 (s, 1H), 3.99 – 3.89 (m, 4H), 2.05 – 1.98 (m, 4H)
 PK08-135	4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,79-7,77 (m, 2H), 7,72-7,65 (m, 4H), 7,64-7,57 (m, 4H), 7,44-7,41 (m, 3H)

Przykład 2. Właściwości spektroskopowe otrzymanych pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu

Zarejestrowano widma absorpcji otrzymanych pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w acetonitrylu (o czystości spektroskopowej), zastosowano spektrometr Silver Nova firmy StellarNet Inc. (USA), który posiada zakres widmowy 190-1100 nm. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej. Przykładowe widma absorpcji otrzymanych pochodnych przedstawiono na Wykresie 1. Wartości odpowiadające maksimum absorpcji ($\lambda_{\max}$) oraz wartości molowych współczynników ekstynkcji ($\epsilon_{\max}$) zestawiono w Tabeli 5. Można zauważyć, że badane związki terfenylowe posiadają pasmo absorpcyjne w długofalowym zakresie 300-450nm. W zależności od rodzaju podstawników występujących w strukturze terfenylu, maksimum absorpcji ulega przesunięciu. Dla związków z ugrupowaniem aminowym NH₂, maksimum absorpcji jest zlokalizowane przy ok. 365nm, dla związków z ugrupowaniem dietyloaminowym NEt₂ oraz piperydylowym maksimum absorpcji obserwujemy przy ok. 385nm. Związki zawierające w swojej strukturze grupę pirolidylową charakteryzują się pasmem absorpcji z maksimum ~395nm.



Wykres 1. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu.



Wykres 2. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu.

W celu poznania charakterystyki fluorescencji badanych pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu, wyznaczono wydajność kwantową fluorescencji w acetonitrylu, wykorzystując metodę porównawczą. Jako substancję wzorcową zastosowano Kumarynę 1 w bezwodnym etanolu ($\lambda_{\text{ex}}=366\text{nm}$, $\Phi_{\text{ref}}=0,64$). Ten parametr (Φ_f) został obliczony zgodnie z równaniem:

$$\Phi_f = \Phi_{\text{ref}} \cdot I_f \cdot A_{\text{ref}} \cdot n_f^2 / I_{\text{ref}} \cdot A_f \cdot n_{\text{ref}}^2$$

gdzie: Φ_{ref} – wydajność kwantowa fluorescencji wzorca, I_f , I_{ref} – całkowana intensywność fluorescencji fluoroforu (próbki) i wzorca, A_f , A_{ref} – absorbancja próbki i odniesienia przy długości fali wzbudzenia, n_f , n_{ref} – współczynnik załamania dla rozpuszczalników użytych do próbki i wzorca.

Wartości wyznaczonych wydajności kwantowych fluorescencji dla otrzymanych pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu zestawiono w tabeli 5. Związki z ugrupowaniem aminowym charakteryzują się większymi wartościami Φ_f w porównaniu do związków z ugrupowaniem dietyloaminowym.

Tabela 5 Charakterystyka absorpcji i fluorescencji pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu.

	Związek	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Φ_f
Br, H	PK05-164	363	10276	0,054
	PK02-114	382	3110	0,033
	PK08-060	380	4250	0,030
	PK08-055	382	4913	0,038
	PK08-057	395	7149	0,054
	PK08-061	360	12361	0,060
F, H	PK08-062	362	9582	0,050
	PK08-063	380	4024	0,030
	PK08-064	378	4500	0,031
	PK08-065	383	5030	0,032
	PK08-066	398	8230	0,052
	PK08-067	358	13154	0,058
I, H	PK08-068	369	13350	0,058

	PK08-069	388	5236	0,036
	PK08-070	386	5632	0,032
	PK08-071	388	6320	0,034
	PK08-072	401	9430	0,052
	PK08-073	366	16400	0,057
Cl, H	PK08-074	359	12300	0,061
	PK08-075	378	4250	0,035
	PK08-076	376	4580	0,032
	PK08-077	378	5234	0,040
	PK08-078	391	8250	0,058
	PK08-079	356	15380	0,062
Br, Br	PK05-037	365	11136	0,032
	PK08-016	385	3410	0,026
	PK08-080	380	3230	0,024
	PK08-056	386	4112	0,033
	PK08-058	397	5889	0,038
	PK08-081	360	12340	0,040
F, F	PK08-082	353	12466	0,048
	PK08-083	373	4250	0,031
	PK08-084	370	3148	0,030
	PK08-085	374	5234	0,029
	PK08-086	385	6984	0,049
	PK08-087	349	11250	0,055
I, I	PK08-088	371	10622	0,051
	PK08-089	391	5150	0,028
	PK08-090	387	3985	0,032
	PK08-091	392	6145	0,030
	PK08-092	403	9100	0,041
	PK08-093	367	15236	0,052
Cl, Cl	PK08-094	361	12301	0,050
	PK08-095	381	6254	0,030
	PK08-096	377	4128	0,031
	PK08-097	382	8542	0,042
	PK08-098	393	10315	0,038
	PK08-099	357	16318	0,049
	PK08-100	365	13231	-
	PK08-101	380	9582	-
	PK08-102	379	7321	-
	PK08-103	378	4321	-
	PK08-104	388	5030	-
	PK08-105	349	8230	-
	PK08-106	371	13154	-
	PK08-107	385	9582	-
	PK08-108	369	4024	-
	PK08-109	380	4500	-
	PK08-110	382	12466	-
	PK08-111	352	4250	-
	PK08-112	369	3148	-
	PK08-113	380	5234	-
	PK08-114	372	6984	-
	PK08-115	381	11250	-
	PK08-116	378	4024	-

	PK08-117	361	14128	-
	PK08-118	370	10032	-
	PK08-119	385	5150	-
	PK08-120	382	10301	-
	PK08-121	378	17281	-
	PK08-122	392	3225	-
	PK08-123	368	6538	-
	PK08-124	363	12548	-
	PK08-125	382	6321	-
	PK08-126	379	4821	-
	PK08-127	380	5669	-
	PK08-128	390	9300	-
	PK08-129	359	15231	-
	PK08-130	370	10321	-
	PK08-131	386	4523	-
	PK08-132	382	3525	-
	PK08-133	385	5568	-
	PK08-134	392	8295	-
	PK08-135	360	14250	-
λ_{max} [nm] – maksimum absorpcji ϵ_{max} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹] – molowy współczynnik absorpcji przy maksimum absorpcji Φ_f – wydajność kwantowa fluorescencji (wyznaczona metodą porównawczą, jako wzorzec zastosowano Kumarynę 1 w etanolu - nie wyznaczono				

Przykład 3. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji rodnikowej metodą real time FT-IR w celu określenia przydatności opracowanych pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu do roli jednoskładnikowych fotoinicjatorów do polimeryzacji rodnikowej w laminacie.

Podstawowym celem podjętych badań było ustalenie przydatności nowo opracowanych fotoinicjatorów do inicjowania procesów fotopolimeryzacji monomeru akrylanowego TMPTA. Metodą wykorzystaną do monitorowania stopnia konwersji monomeru w trakcie procesów fotopolimeryzacji była metoda real-time FT-IR, zastosowano spektrofotometr FTIR – i10 NICOLET™ produkcji Thermo Scientific wyposażony w przystawkę horyzontalną. Jako źródło światła zastosowano diodę z zakresu widzialnego 405nm mocy nominalnej 1000mW emitującą światło prostopadle do powierzchni próbki o długości fali $\lambda_{\text{max}} = 405$ nm. Pomiar przeprowadzano w czasie 400 sekund, otrzymane dane były zapisywane w programie OMNIC, dedykowanym do obróbki widm FT-IR.

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

Próbki do badań z wykorzystaniem metody real time FT-IR przygotowano w fiolkach z ciemnego, oranżowego szkła. Każda kompozycja zawierała monomer triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) oraz fotoinicjator w ilości ~ 0,5% wag. Kroplę przygotowanej kompozycji nakładano pomiędzy dwoma foliami polipropylenowymi, tak przygotowaną próbkę umieszczano na metalowy uchwyt przystawki horyzontalnej spektrometru. Pomiar wykonywano zachowując takie same grubości nałożonej warstwy kompozycji wynoszące odpowiednio 25 μm . Po 10 sekundach od uruchomienia oprogramowania OMNIC rejestrującego widmo IR włączano diodę UV-LED

emitującą światło o długości fali $\lambda_{\max} = 405$ nm. Zmiana intensywności pasma przy liczbie 1634 cm^{-1} wskazuje na efektywny przebieg procesu fotopolimeryzacji. Konwersję grup funkcyjnych można obliczyć z następującego wzoru:

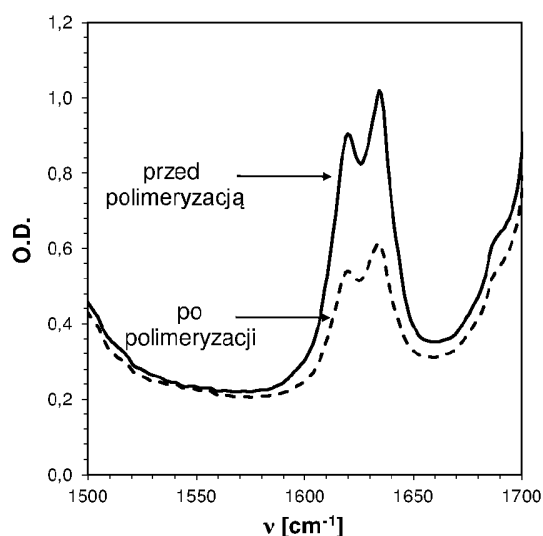
$$K = (1 - (A/A_0)) \cdot 100\%$$

gdzie:

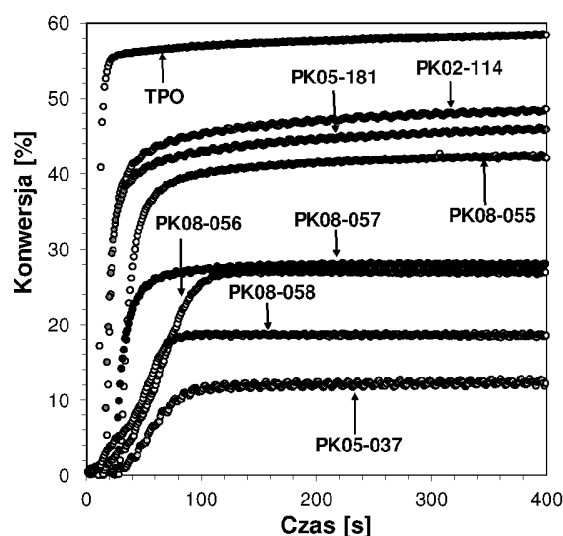
K - konwersja

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

A_0 – początkowa wartość powierzchni pasma przy monitorowanej liczbie falowej



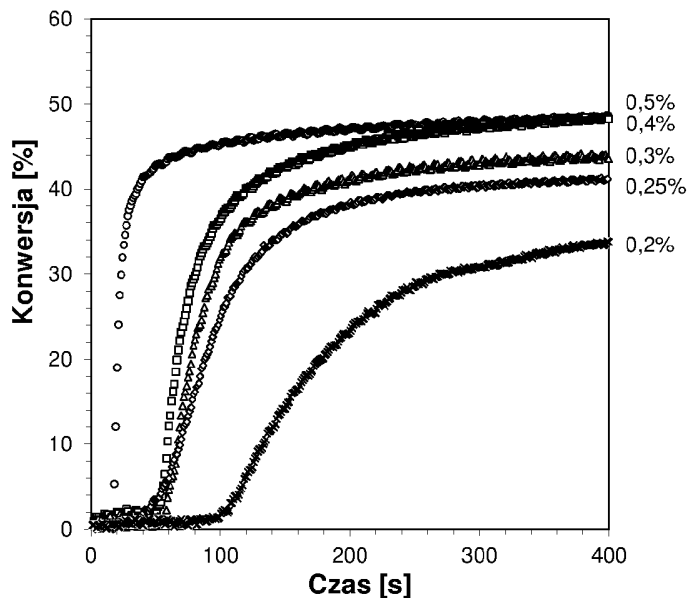
Wykres 3 Zmiana widma FT-IR dla monomeru akrylanowego TMPTA przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 405 nm w obecności związku PK02-071 (0,5%).



Wykres 4 Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA w obecności inicjatorów terfenylowych podczas naświetlania diodą LED 405 nm.

Przykładowe widma przed oraz po procesie fotopolimeryzacji monomeru TMPTA przedstawiono na Wykresie 3. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przedstawiono na Wykresie 4. Badane związki są wydajnymi fotoinicjatorami, końcowe wartości konwersji są niewiele niższe niż dla komercyjnie dostępnego inicjatora TPO (0,5%).

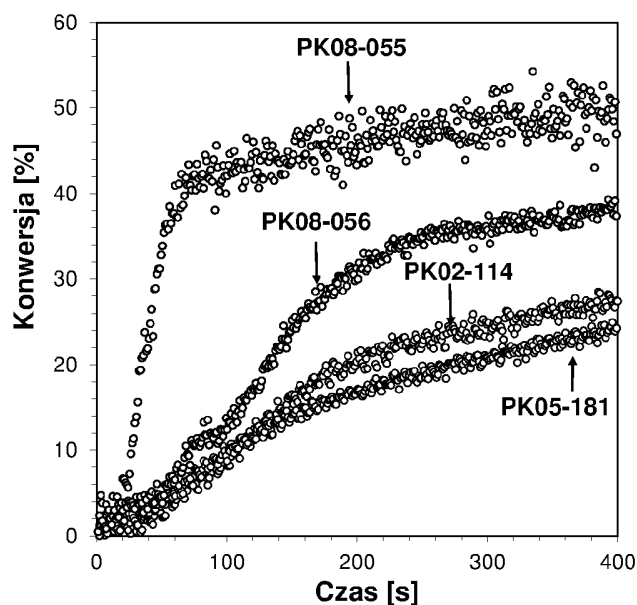
Sprawdzono również, czy mniejsza zawartość fotoinicjatora będzie wystarczająca do przeprowadzenia efektywnego procesu fotopolimeryzacji. Dla przykładowego fotoinicjatora PK08-060 przygotowano próbki o stężeniach 0,2% - 0,5% i monitorowano procesy fotopolimeryzacji Wykres 5. Zaobserwowano, że wraz ze zwiększającym się stężeniem fotoinicjatora, efektywność fotopolimeryzacji również rośnie (czas indukcji ulega skróceniu, a wartości konwersji są większe).



Wykres 5 Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA w obecności różnych zawartości inicjatora PK08-060 podczas naświetlania diodą LED 405 nm.

Przykład 4. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji rodnikowej metodą real time FT-IR w celu określenia przydatności opracowanych pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu do roli jednoskładnikowych fotoinicjatorów do polimeryzacji rodnikowej w grubych warstwach.

Kolejnym etapem badań było ustalenie przydatności nowo opracowanych fotoinicjatorów do inicjowania procesów fotopolimeryzacji mieszaniny monomerów BisGMA/TEGDMA (7:3). Badane próbki zawierały mieszaninę monomerów BisGMA/TEGDMA (7:3) oraz 0,5% wag. pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu. Grubość badanej próbki wynosiła 1,4 mm. Zmiana intensywności pasma przy liczbie 6160 cm^{-1} wskazuje na efektywny przebieg procesu fotopolimeryzacji, na podstawie tej zmiany obliczono końcowe wartości konwersji.



Wykres 6 Przykładowe profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji monomerów BisGMA/TEGDMA(7:3) w obecności inicjatorów terfenylowych podczas naświetlania diodą LED 405 nm.

Tabela 6 Wartości konwersji otrzymanych podczas fotopolimeryzacji monomerów TMPTA oraz mieszaniny BisGMA/TEGDMA(7:3) w obecności inicjatorów pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu (0,5%).

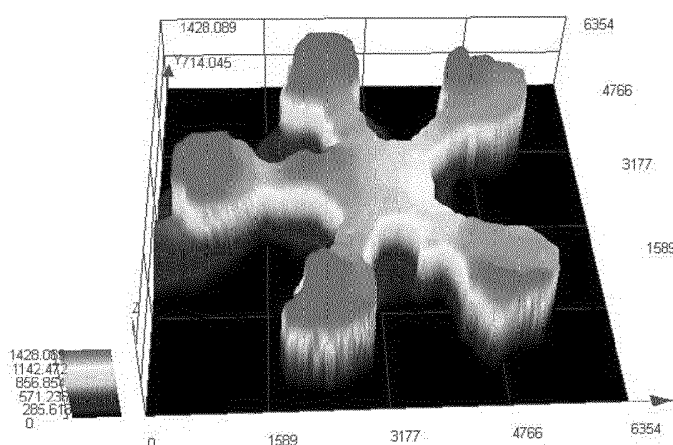
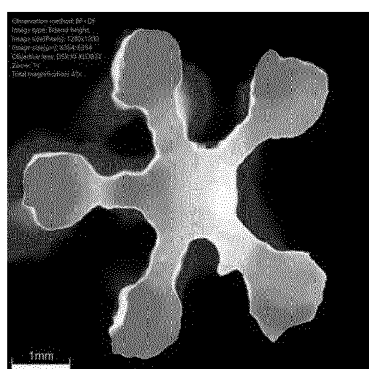
	Związek	Konwersja	
		TMPTA	BisGMA/TEGDMA(7:3)
Br, H	PK05-164	np	Np.
	PK02-114	48	27
	PK08-060	47	31
	PK08-055	42	49
	PK08-057	28	29
	PK08-061	25	35
F, H	PK08-062	21	8
	PK08-063	40	31
	PK08-064	47	32
	PK08-065	18	32
	PK08-066	20	22
	PK08-067	23	26
I, H		24	30
	PK08-068	14	16
	PK08-069	24	12
	PK08-070	44	30
	PK08-071	14	25
	PK08-072	39	16
Cl, H	PK08-073	39	28
		30	12
	PK08-074	42	22
	PK08-075	36	10
	PK08-076	23	27
	PK08-077	32	30
	PK08-078	40	21
	PK08-079	48	8

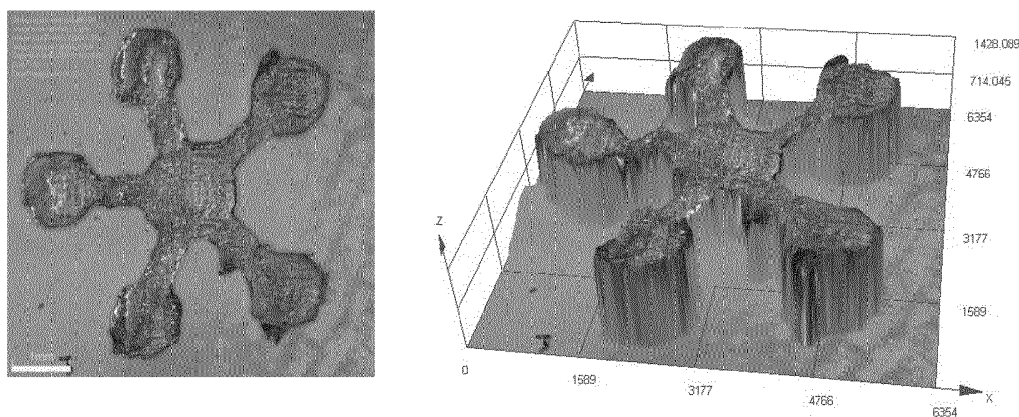
Br, Br	PK05-037	13	np
	PK08-016	46	24
	PK08-080	42	21
	PK08-056	27	38
	PK08-058	18	np
	PK08-081	15	26
F, F	PK08-082	37	27
	PK08-083	29	15
	PK08-084	11	20
	PK08-085	38	14
	PK08-086	45	26
	PK08-087	25	19
I, I	PK08-088	28	18
	PK08-089	12	19
	PK08-090	45	14
	PK08-091	44	27
	PK08-092	15	12
	PK08-093	30	25
Cl, Cl	PK08-094	16	18
	PK08-095	28	20
	PK08-096	20	30
	PK08-097	24	20
	PK08-098	15	28
	PK08-099	20	30
	PK08-100	33	31
	PK08-101	35	19
	PK08-102	34	25
	PK08-103	21	24
	PK08-104	28	19
	PK08-105	21	11
	PK08-106	43	20
	PK08-107	34	13
	PK08-108	10	25
	PK08-109	32	15
	PK08-110	40	13
	PK08-111	20	19
	PK08-112	37	30
	PK08-113	25	13
	PK08-114	26	20
	PK08-115	29	31
	PK08-116	14	11
	PK08-117	31	16
	PK08-118	21	26
	PK08-119	13	18
	PK08-120	22	27
	PK08-121	35	12
	PK08-122	15	11
	PK08-123	37	25

	PK08-124	11	26
	PK08-125	28	17
	PK08-126	37	28
	PK08-127	16	24
	PK08-128	20	21
	PK08-129	14	12
	PK08-130	42	20
	PK08-131	41	15
	PK08-132	21	15
	PK08-133	19	30
	PK08-134	23	31
	PK08-135	20	12

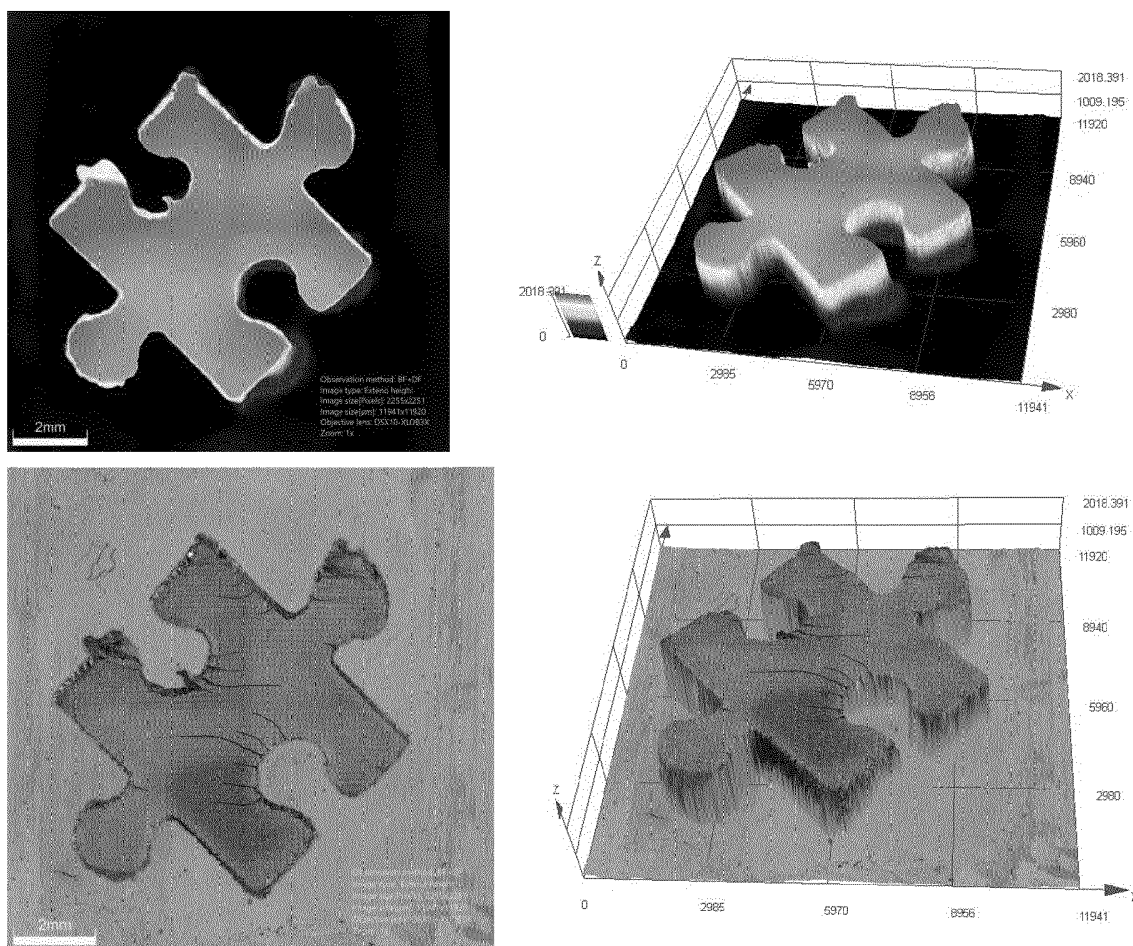
Przykład 5. Zastosowanie pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu jako jednoskładnikowych fotoinicjatorów do żywic wykorzystywanych do druku 3D

Eksperymenty druku 3D przeprowadzono przy użyciu drukarki laserowej NEJE DK-8-KZ 1000 mW z diodą laserową 405 nm o intensywności $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Przygotowane kompozycje składające się z monomeru TMPTA oraz inicjatora terfenyloвого (0,1%) nałożono na szkło mikroskopowe z prostokątną lub okrągłą formą i polimeryzowano na powietrzu. Otrzymane obiekty 3D obserwowano przy użyciu mikroskopu cyfrowego OLYMPUS. Pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu, bez żadnego dodatku zostały zastosowane podczas fotopolimeryzacji monomeru akrylanowego TMPTA. W zależności od grubości użytej „formy”, uzyskano obiekty o różnej grubości, charakteryzujące się wysoką rozdzielczością przestrzenną, w bardzo krótkim czasie (mniej niż 1 minuta). Ważne jest to, że dla próbek z wykorzystaniem monomeru TMPTA, nie obserwuje się inhibicji tlenowej, co czyni je przydatnymi w otrzymywaniu fotoutwardzalnych powłok i wytwarzaniu dodatków indukowanych światłem widzialnym. Otrzymane próbki poddano analizie mikroskopowej – Rysunek 1 – 3.

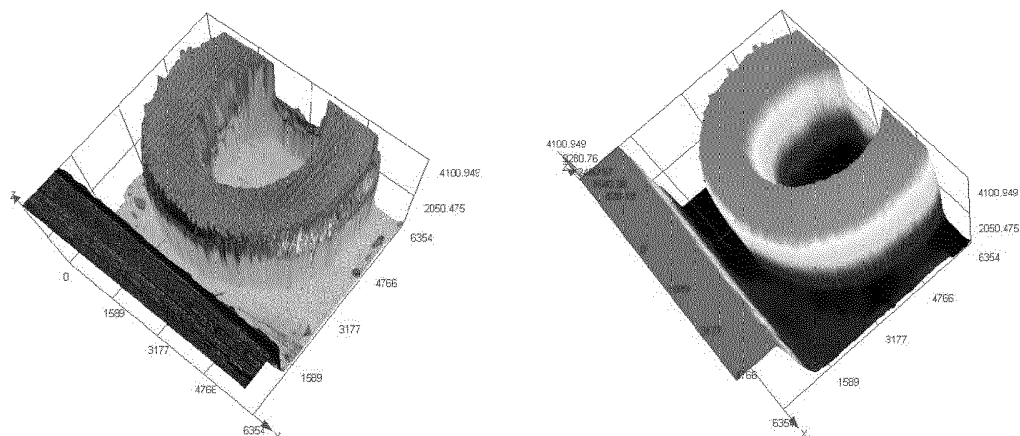




Rysunek 1 Mikroskopowy obraz obiektu otrzymanego w wyniku eksperymentu druku 3d, z wykorzystaniem inicjatora PK02-114 (0,1%) oraz monomeru TMPTA, grubość otrzymanego obiektu 1428 μm .



Rysunek 2 Mikroskopowy obraz obiektu otrzymanego w wyniku eksperymentu druku 3d, z wykorzystaniem inicjatora PK02-114 (0,1%) oraz monomeru TMPTA, grubość otrzymanego obiektu 2018 μm .



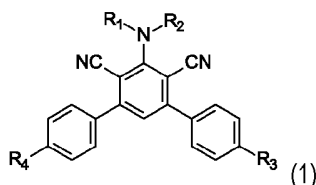
Rysunek 2 Mikroskopowy obraz obiektu otrzymanego w wyniku eksperymentu druku 3d, z wykorzystaniem inicjatora PK02-114 (0,1%) oraz monomeru TMPTA, grubość otrzymanego obiektu 4100 µm.

Bibliografia

- ⁱ J. Ortyl, R. Popielarz, New photoinitiators for cationic polymerization, *POLIMERY* 2012, 57, 7—8, 510
- ⁱⁱ H. F. Gruber, Photoinitiators for free radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 1992, 17, 953-1044
- ⁱⁱⁱ C. S. Colley, D. C. Grills, N. A. Besley, S. Jockusch, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, N. J. Turro, P. M. W. Gill, M. W. George, Probing the Reactivity of Photoinitiators for Free Radical Polymerization: Time-Resolved Infrared Spectroscopic Study of Benzoyl Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14952-14958
- ^{iv} E. Hola, A. Gruchala, R. Popielarz, J. Ortyl, Non-destructive visual inspection of photocurable coatings based on fluorescent response of naked-eye visible colorimetric and fluorescent sensors, *European Polymer Journal*, 2021, 160, 110802
- ^v A. Eibel, D. E. Fast, G. Gescheidt, Choosing the ideal photoinitiator for free radical photopolymerizations: predictions based on simulations using established data, *Polym. Chem.*, 2018, 9, 5107-5115
- ^{vi} C. Dietlin, T. Tam Trinh, S. Schweizer, B. Graff, F. Morlet-Savary, P.-A. Noirot, J. Lalevée, New Phosphine Oxides as High Performance Near-UV Type I Photoinitiators of Radical Polymerization, *Molecules*, 2020, 25, 1671
- ^{vii} <https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.071.211>
- ^{viii} Pat. 238050
- ^{ix} L. Rong, H. Han, F. Yang, H. Yao, H. Jiang i S. Tu, „Efficient One-Pot Synthesis of 2-Amino-4,6-diarylbenzene-1,3-dicarbonitrile under Solvent-Free Conditions”, *Synthetic Communications*, **2007**, 37, 3767 – 3772
- ^x J. Sepiol, P. Milart, *Tetrahedron* **1985**, Vol. 41, No. 22, 5261-5265
- ^{xi} Hamid Reza Shaterian, Moones Honarmand, Ali Reza Oveisi; „Multicomponent synthesis of 3,5-diaryl-2,6-dicyanoanilines under thermal solvent-free conditions” *Monatsh Chem* (2010) **141**, 557–560

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe pochodne 2-amino-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym

podstawnik R_1 oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅;

podstawnik R_2 oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅;

albo podstawniki R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą: pięciocłonowy nienasycony pierścień stanowiący grupę pirolilową, pięciocłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę pirolidynylową, sześciocłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę piperidylową;

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

z wyjątkiem następujących związków:

2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzono-1,3-dikarbonitryl,

4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4,6-bis-(4-bromofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzono-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4,6-bis(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl.

2. Nowe pochodne 2-amino-4,6-difenylobenzono-1,3-dikarbonitrylu wybrane z grupy obejmującej:

4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-(1-piperidyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-(dimetyloamino)-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperidyl)benzeno-1,3-dikarbonitryl,

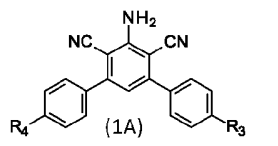
4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl.

3. Sposób wytwarzania pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1A)



w którym

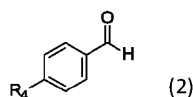
podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

z wyjątkiem wytwarzania 2-amino-4-(4-chlorofenilo)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu i 2-amino-4,6-bis-(4-bromofenilo)-benzeno-1,3-dikarbonitrylu,

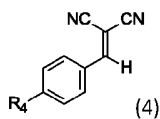
znamienny tym, że obejmuje następujące etapy:

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



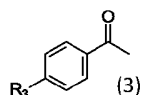
w którym podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

poddaje się działaniu malononitrylu, w środowisku metanolu lub etanolu w obecności NaOH lub KOH, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej przez okres godziny, po czym uzyskany w postaci osadu produkt o wzorze ogólnym (4)

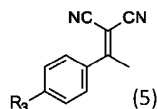


w którym znaczenie podstawnika R_4 jest takie jak we wzorze ogólnym (2), oczyszcza się przez krystalizację z metanolu i suszy się;

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



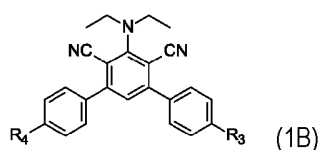
w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, poddaje się działaniu malononitrylu, w środowisku toluenu, w obecności octanu amonu i kwasu octowego, ogrzewając mieszaninę reakcyjną do wrzenia przez 4 godziny, po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a do pozostałości dodaje się wodę i całość ekstrahuje się octanem etylu uzyskując produkt o wzorze ogólnym (5)



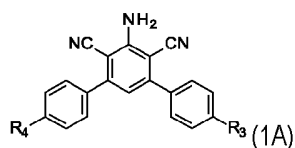
w którym znaczenie podstawnika R_3 jest takie jak we wzorze ogólnym (3), który to produkt po odparowaniu rozpuszczalnika oczyszcza się przez krystalizację z metanolu;

- etap C, w którym produkt z etapu A poddaje się reakcji z produktem z etapu B, prowadząc reakcję w rozpuszczalniku organicznym wybranym spośród acetonitrylu i dichloroetanu, w obecności piperydyny, w temperaturze pokojowej w ciągu godziny, a następnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w ciągu godziny, po czym po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wydziela się uzyskany produkt w postaci osadu, przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem i suszy się.

4. Sposób wytwarzania pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B)

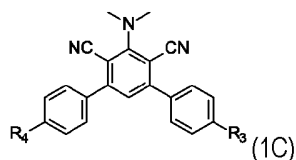


w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, a podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, z wyjątkiem wytwarzania 2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu, **znamienny tym**, że związek o wzorze ogólnym (1A)

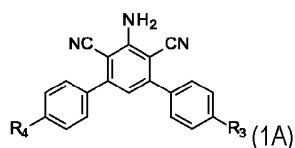


w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1B), poddaje się reakcji z jodoetanem, prowadząc reakcję w N,N-dimetyloformamidzie, w środowisku zasadowym w temperaturze 60°C w ciągu 5 godzin, po czym dodaje się wodę i całość ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad Na_2SO_4 , uzyskując produkt, który oczyszcza się chromatograficznie.

5. Sposób wytwarzania pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1C)

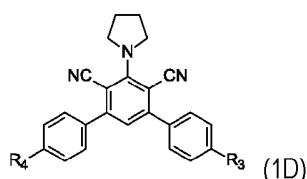


w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, a podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, **znamienny tym**, że związek o wzorze ogólnym (1A)



w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1C), poddaje się reakcji z jodometanem, prowadząc reakcję w N,N-dimetyloformamidzie, w środowisku zasadowym w temperaturze 60°C w ciągu 5 godzin, po czym dodaje się wodę i całość ekstrahuje się octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad Na_2SO_4 , uzyskując produkt, który oczyszcza się chromatograficznie.

6. Sposób wytwarzania nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1D)

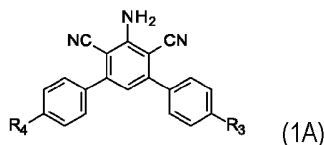


w którym

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

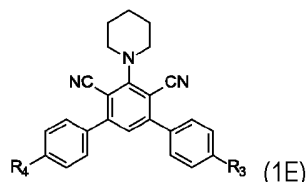
podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

znamienny tym, że związek o wzorze ogólnym (1A)



w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1D), poddaje się reakcji z 1,4-dibromobutanem w rozpuszczalniku N,N - dimetyloformamidzie, w obecności NaOH, ogrzewając mieszaninę reakcyjną w ciągu 5 godzin w temperaturze 60°C, po czym do mieszaniny dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na_2SO_4), a końcowy produkt oczyszcza się chromatograficznie.

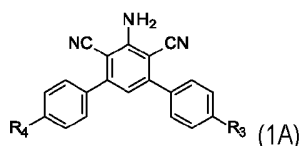
7. Sposób wytwarzania nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1E)



w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

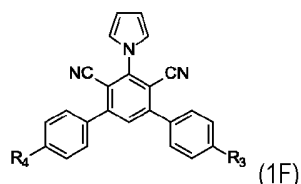
podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

znamienny tym, że związek o wzorze ogólnym (1A)

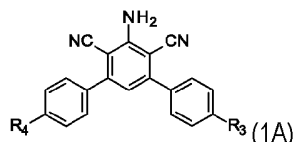


w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1E), poddaje się reakcji z 1,5-dibromopentanem w rozpuszczalniku N,N - dimetyloformamidzie, w obecności NaOH, ogrzewając mieszaninę reakcyjną w ciągu 5 godzin w temperaturze 60°C, po czym do mieszaniny dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na_2SO_4), a końcowy produkt oczyszcza się chromatograficznie.

8. Sposób wytwarzania nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylobenzo-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1F)

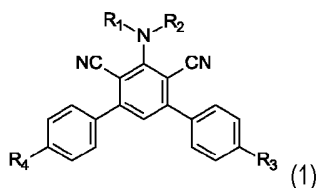


w którym podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl, z wyjątkiem wytwarzania 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitrylu, **znamienny tym**, że związek o wzorze ogólnym (1A)



w którym znaczenie podstawników R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (1F), poddaje się reakcji z 2,5-dimetoksytetrahydrofuranem, w obecności kwasu octowego mieszając reagenty w temperaturze 100 °C przez 12 godzin, a następnie dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, po czym połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na_2SO_4), odpędza się rozpuszczalnik, a powstały produkt krystalizuje się z mieszaniny octan etylu/heksan.

9. Zastosowanie pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-benzo-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



w którym

podstawnik R_1 oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅;

podstawnik R_2 oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅;

albo podstawniki R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą: pięcioczłonowy nienasycony pierścień stanowiący grupę pirolilową, pięcioczłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę pirolidynylową, sześcioczłonowy nasycony pierścień stanowiący grupę piperidylową;

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl

podstawnik R_4 oznacza atom bromu -Br, atom fluoru -F, atom jodu -I, atom chloru -Cl,

jako jednoskładnikowych fotoinicjatorów do fotoinicjowania światłem z zakresu widzialnego procesów fotopolimeryzacji rodnikowej.

10. Zastosowanie według zastrz. 9, **znamiennie tym**, że pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu stosuje się jako jednoskładnikowe fotoinicjatory do procesów polimeryzacji rodnikowej w laminatach.

11. Zastosowanie według zastrz. 9, **znamiennie tym**, że pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu stosuje się jako jednoskładnikowe fotoinicjatory do procesów polimeryzacji rodnikowej w grubych warstwach.

12. Zastosowanie według zastrz. 9, **znamiennie tym**, że pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu stosuje się jako jednoskładnikowe fotoinicjatory do procesów polimeryzacji rodnikowej do wytwarzania żywic przeznaczonych do druku 3D.

13. Zastosowanie według zastrz. 9 albo 10 albo 11 albo 12, **znamiennie tym**, że jako jednoskładnikowe fotoinicjatory do procesów polimeryzacji rodnikowej stosuje się pochodne 2-amino-4,6-difenylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu wybrane z grupy obejmującej:

2-(dietyloamino)-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4,6-bis-(4-bromofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-fenylobenzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4,6-bis(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,

2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-fenylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino) benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-bromofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4,6-bis(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4,6-bis(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4,6-bis(4-chlorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-bromofenylo)-6-(4-chlorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dietyloamino)-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-(dimetyloamino)-4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-fluorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-fluorofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-(4-chlorofenylo)-6-(4-fluorofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 2-amino-4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-(4-chlorofenylo)-2-(dietyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-(4-chlorofenylo)-2-(dimetyloamino)-6-(4-jodofenylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-(1-piperydylo)benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirolidyn-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-(4-chlorofenylo)-6-(4-jodofenylo)-2-pirol-1-ilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl.



URZĄD PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

al. Niepodległości 188/192
00-950 Warszawa, skr. poczt. 203
tel.: (+48) 22 579 05 55 | fax: (+48) 22 579 00 01
e-mail: kontakt@uprp.gov.pl | www.uprp.gov.pl

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.441157

Klasyfikacja zgłoszenia: C07D 295/155 (2006.01) C07D 207/327 (2006.01) C07C 255/58 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C07D 295, C07D 207, C07C 255, C08F 2		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI (via EPOQUENET), STNext, bazy UPRP, zasoby Internetu (via google.com)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
X	PL228289 B1 (POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI) 2018-03-30	1-13
X	PL228596 B1 (POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI) 2018-04-30	1-13
X	PL434741 A1 (POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI) 2022-01-24	1-13
X	PL238050 B1 (POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI) 2021-06-28	1-13
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a: mgr inż. Jolanta Gajewska

data 30.09.2022r.

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 12 maja 2022 roku.