

sposób wytwarzania nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu o wzorze ogólnym (1), nowe systemy fotoinicjujące z udziałem nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu o wzorze ogólnym (1) oraz zastosowania nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu o wzorze ogólnym (1).

Nowe pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu, sposób wytwarzania nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikabonitrylu, nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej oraz zastosowania nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikabonitrylu

DZIEDZINA TECHNIKI

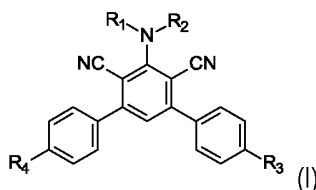
Wynalazek dotyczy nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu, sposobu wytwarzania nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu, nowych systemów fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej i hybrydowej oraz zastosowań nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikabonitrylu.

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

Nowe systemy fotoinicjujące według wynalazku mogą mieć zastosowanie do fotoinicjowania światłem z zakresu ultrafioletu oraz z zakresu widzialnego procesów kontrolowanej fotopolimeryzacji żyjącej (CRP - Controlled Radical Polymerization), w szczególności fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (photo-ATRP – photo- Atom Transfer Radical Polymerization).

STAN TECHNIKI

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



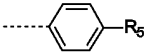
w którym

podstawnik R_1 oznacza atom wodoru -H, grupę fenylową -C₆H₅, grupę -C₂H₅;

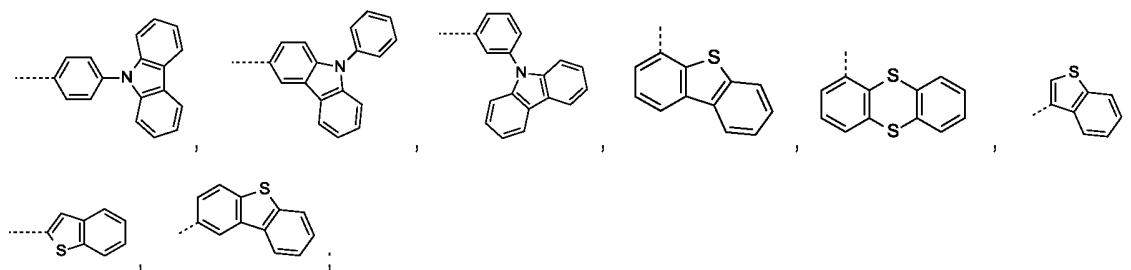
podstawnik R_2 oznacza atom wodoru -H, grupę -CH₃, grupę -C₂H₅;

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

podstawnik R_3 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, grupę metylosulfanylową -SCH₃, grupę fenylową -C₆H₅,

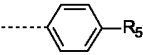
podstawioną grupę fenylową , w której podstawnik R_5 oznacza ugrupowanie: -OCH₃, -N(C₆H₅)₂, -CN, -SCH₃,

albo podstawnik R_3 oznacza grupę wybraną spośród następujących:



podstawnik R_4 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 fenylowej , w której podstawnik R_5 oznacza ugrupowanie: -OCH₃, -CN, -SCH₃.

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

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

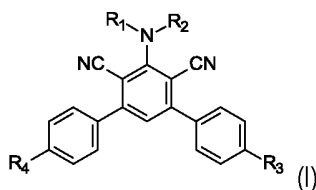
- sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylo-jodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego;

- sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu triarylosulfoniowego

i heksafluoroantymonianu triarylosulfoniowego;

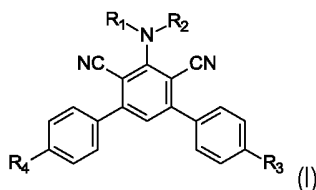
oraz

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



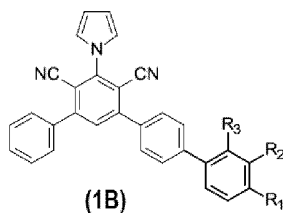
w którym znaczenie podstawników od R₁ do R₄ określono powyżej.

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



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

Wynalazek według zgłoszenia P.434741 dotyczy nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B),



w którym R_1 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-CN$;

R_2 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$;

R_3 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$,

to jest następujących związków:

4-fenilo-6-(4-fenilofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-metoksyfenilo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjanofenilo)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-[4-(N-feniloanilino)fenilo]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(3-metoksyfenilo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(2-metoksyfenilo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(3-metylosulfanylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(2-metylosulfanylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

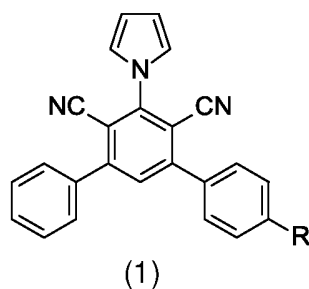
4-fenilo-6-[4-[3-(N-feniloanilino)fenilo]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-[2-(N-feniloanilino)fenilo]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl.

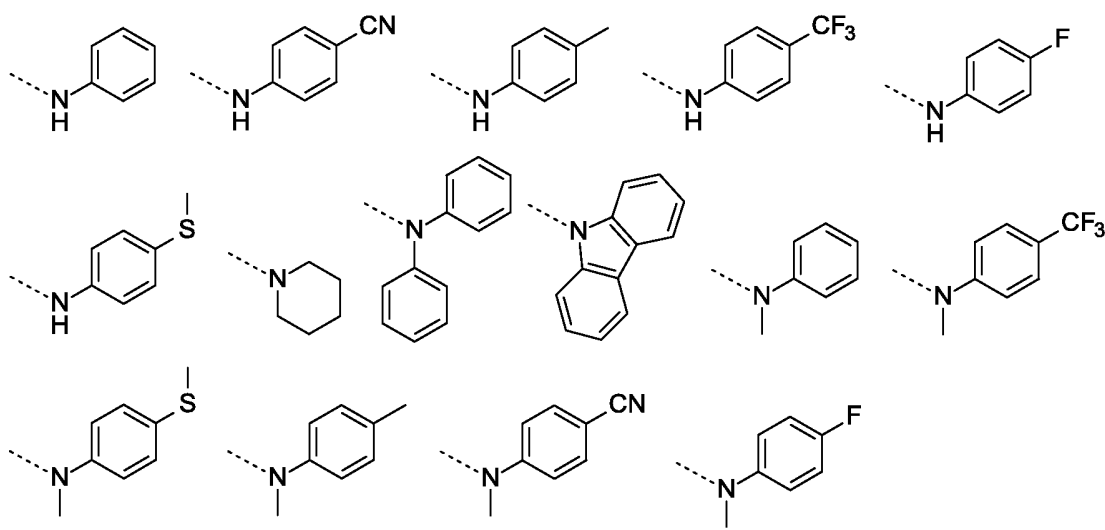
Ponadto przedmiotem wynalazku według zgłoszenia P.434741 jest sposób wytwarzania nowych pochodnych 4,6-difenilo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B), nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, oraz zastosowania nowych pochodnych 4,6-difenilo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B) jako fotosensybilizatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierających sole oniove;

ISTOTA WYNAŁAZKU

Przedmiotem wynalazku są nowe pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związki wybrane z grupy obejmującej:

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

4-fenyl-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjanoanilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

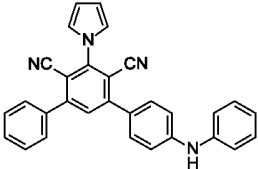
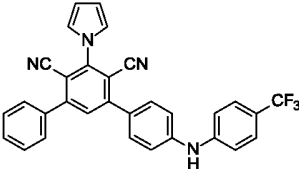
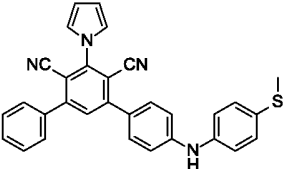
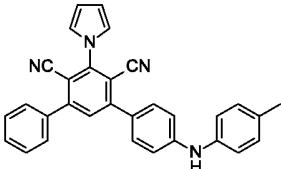
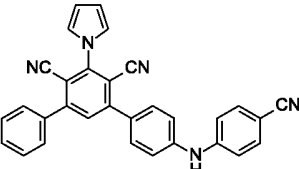
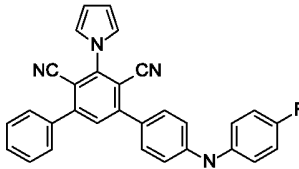
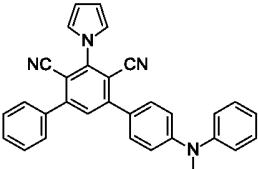
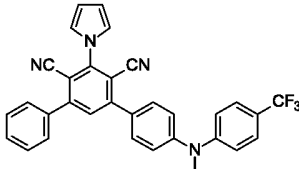
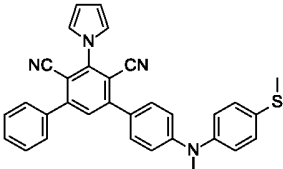
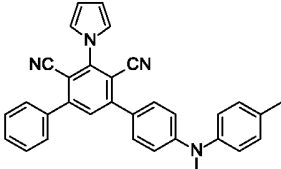
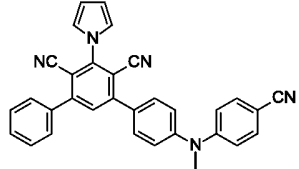
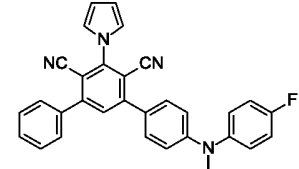
4-fenyl-6-[4-(4-fluoroanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

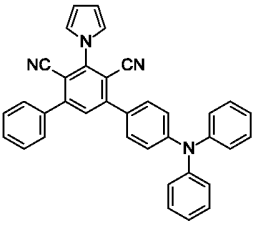
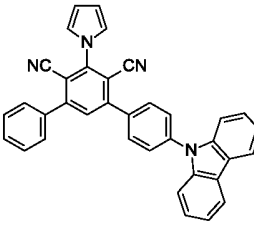
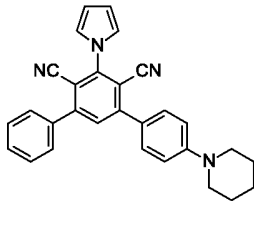
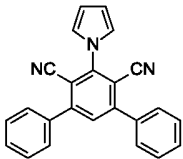
4-fenyl-6-[4-(N-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
4-fenylo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
4-fenylo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
4-fenylo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
4-fenylo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
4-fenylo-6-(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl.

Korzystne związki według wynalazku oraz ich nazwy chemiczne i akronimy zamieszczone są w poniższej tabeli 1.

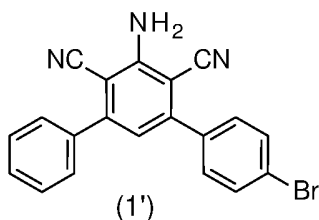
Tabela 1. Korzystne związki według wynalazku

SERIA numer 1		
		
PHT07-142	PK02-017	PK05-158
4-(4-anilino-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl	4-fenylo-2-pirol-1-ylo-6-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl	4-fenylo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
		
PK02-009	PK02-008	PK02-018
4-fenylo-6-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl	4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl	4-fenylo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
SERIA numer 2		
		
PHT07-147	PK02-017-Me	PK05-158-Me
4-fenylo-6-[4-(N-metyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl	4-fenylo-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl	4-fenylo-6-[4-(N-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
		
PK02-009-Me	PK02-008-Me	PK02-018-Me
4-fenylo-6-[4-(N,4-dimetyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl	4-[4-(4-cyano-N-metylo-anilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl	4-fenylo-6-[4-(4-fluoro-N-metylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
Seria numer 3		

		
PHT07-154	PHT07-181	PHT07-155
4-fenyl-6-[4-(N-fenylanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl	4-fenyl-6-(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl	4-fenyl-6-[4-(1-piperidyl)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl
Referencja - struktura znana z Pat.238050		
		PHT07-129 referencja 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl

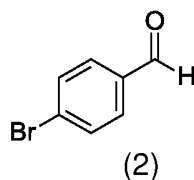
Aby otrzymać związki według wynalazku przeprowadzano, znanymi sposobami, syntezy potrzebnych do tego celu znanych półproduktów.

Na początku wytwarzano związek o wzorze (1'), to jest 2-amino-4-(4-bromofenyl)-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl

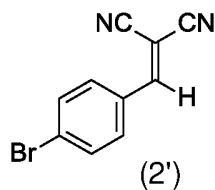


Stosowano sposób, który charakteryzował się tym, że obejmował następujące etapy:

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

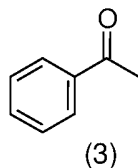


poddawano działaniu malononitrylu, w środowisku metanolu lub etanolu w obecności NaOH lub KOH jako katalizatora zasadowego, przy czym reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres godziny, po czym uzyskany w postaci osadu produkt o wzorze (2')

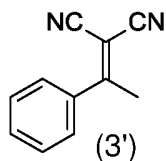


oczyszczano przez krystalizację z metanolu i suszono;

- etap B, w którym acetofenon o wzorze (3)



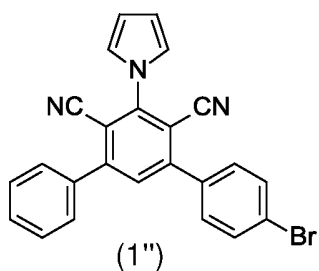
poddawano działaniu malononitrylu, w środowisku toluenu, w obecności octanu amonu i kwasu octowego, ogrzewając mieszaninę reakcyjną do wrzenia przez 4 godziny, po czym odparowywano rozpuszczalnik, a do pozostałości dodawano wodę i całość ekstrahowano octanem etylu uzyskując produkt o wzorze ogólnym (3'),



który to produkt po odparowaniu rozpuszczalnika oczyszczano przez krystalizację z metanolu;

- etap C, w którym produkt z etapu A poddawano reakcji z produktem z etapu B, prowadząc reakcję w rozpuszczalniku organicznym wybranym spośród acetonitrylu i dichloroetanu, w obecności piperydyny jako katalizatora, w temperaturze pokojowej w ciągu godziny, a następnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w ciągu godziny, po czym po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wydzielano uzyskany produkt w postaci osadu, przemywano zimnym rozpuszczalnikiem i suszono.

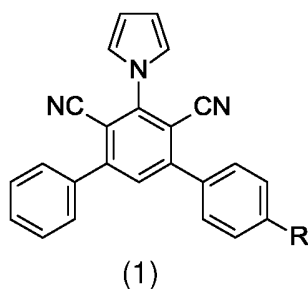
W dalszej kolejności otrzymywano 4-(4-bromofenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl o wzorze (1'').



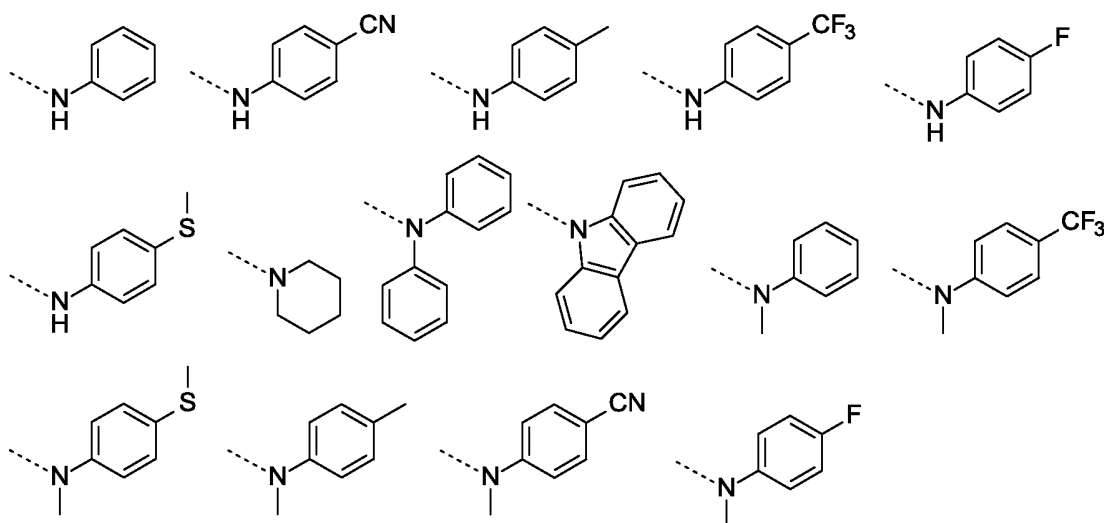
W tym celu 2-amino-4-(4-bromofenilo)-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl rozpuszczono w kwasie octowym, następnie dodano 2,5-dimetoksytetrahydrofuran i mieszano reagenty w temperaturze 100 °C przez 12 godzin. Następnie dodano wodę i prowadzono ekstrakcję octanem etylu. Reakcję monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC, z wykorzystaniem mieszaniny heksanu i octanu (w stosunku objętościowym 4:1) jako eluentu oraz płytek aluminiowych z naniesionym żelom krzemionkowym ze znacznikiem fluorescencyjnym 254nm (Al Foils, silica gel matrix, with fluorescent indicator 254nm). Postęp reakcji obserwowano w komorze UV przy 254nm. Ekstrakcję prowadzono trzykrotnie. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad środkiem suszącym w postaci siarczanu(VI) sodu, odpędzono rozpuszczalnik na wyparce obrotowej, powstały produkt krystalizowano z mieszaniny rozpuszczalników organicznych octan etylu/heksan. Uzyskany 4-(4-bromofenilo)-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl stosowano do syntezy związków według wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków według wynalazku.

Sposób wytwarzania nowych pochodnych 4,6-difenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związków wybranych z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

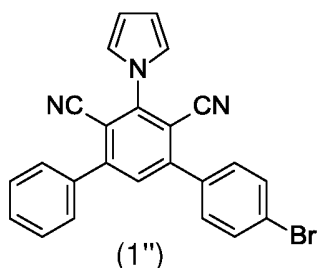
4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

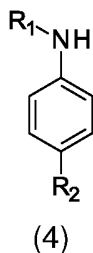
4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

charakteryzuje się tym, że 4-(4-bromofenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl o wzorze (1'')



poddaje się reakcji sprzęgania z aminą, którą jest, w zależności od otrzymywanego związku:

A1) amina o wzorze ogólnym (4)



w którym podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, grupę cyjanową, grupę metylową, grupę trifluorometylową, atom fluoru, grupę metylosulfanylową, a podstawnik R_1 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub grupę fenylową;

A2) piperydyna;

A3) karbazol,

przy czym reakcję prowadzi się w obecności następujących odczynników:

a) czynnika alkalicznego wybranego z grupy obejmującej węglan(IV) cezu Cs_2CO_3 , węglan sodu Na_2CO_3 , węglanu potasu K_2CO_3 , tertbutanolan potasu KOt-Bu , tertbutanolan sodu NaOt-Bu , piwalan cezu CsOPiv , octan potasu KOAc , trietyloaminę Et_3N , fosforan(V) potasu)

b) dwuskładnikowego katalizatora palladowego składającego się z octanu palladu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ lub Bis (dibenzylidenoaceton)palladu (0) – $\text{Pd}(\text{dba})_2$ z odpowiednim ligandem wybranym spośród następujących: 4,5-bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten – Xantphos, 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-diizopropoksybifenyl - RuPhos, (2-bifenylo)di-*tert*-butylofosfina – JohnPhos, (2-bifenylo) dicykloheksylo-fosfina – CyJohn Phos, 2-dicykloheksylofosfino-2'- (*N,N*-dimetyloamino)-bifenyl – Dave Phos, tri-*o*-tolilofosfina, tri-*tert*-butylofosfina, 2-di-*tert*-butylofosfino-2',4',6'-triizopropylobifenyl – *t*Bu XPhos, 1,1'-ferrocenodiylo-bis (difenylofosfina) – dppf, 1,1'-binaftaleno-2,2'-diylo bis (difenylofosfina) – BINAP

lub c) jednoskładnikowego katalizatora palladowego wybranego spośród następujących: chloro(2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropylo-1,1'-bifenilo)[2-(2'-amino-1,1'-bifenilo)]pallad(II) - XPhos Pd G2, chlorek (2-dicykloheksylo-fosfino-2',4',6'-triizopropylo-1,1'-bifenilo) [2-(2-aminoetylo) fenylo]] palladu(II) – Xphos Pd G1, chloro (2-dicykloheksylofosfino-2',6'-diizopropoksy-1,1'-bifenilo) [2-(2'-amino-1,1'-bifenilo)] pallad (II) - RuPhos Pd G2, metanosulfonian (2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropylo-1,1'-bifenilo)[2-(2'-amino-1,1'-bifenilo)] palladu(II) - XPhos Pd G3

i d) rozpuszczalnika wybranego spośród toluenu dioksanu, tetrahydrofuranu THF, *tert*-butanolu *t*BuOH, dimetyloformamidu DMF i izopropanolu *i*PrOH,

które to chemikalia miesza się razem w atmosferze gazu obojętnego argonu lub azotu i ogrzewa się 12h w temperaturze 120°C, monitorując reakcję przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej TLC, stosując

mieszaninę heksanu i octanu etylu jako eluent oraz płytki aluminiowe z naniesionym żelom krzemionkowym ze znacznikiem fluorescencyjnym 254nm, po czym do reaktora dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, następnie połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad Na_2SO_4 , odpędza się rozpuszczalnik i produkt reakcji oczyszcza się w kolumnie chromatograficznej.

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

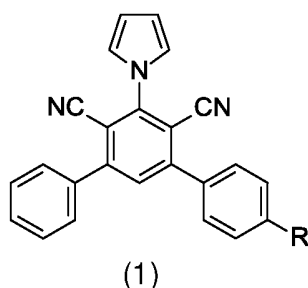
Przedmiotem niniejszego wynalazku są również nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierające sole onioowe i fotosensybilizator, które charakteryzują się tym, że zawierają

a) co najmniej jedną sól onioową wybraną spośród następujących:

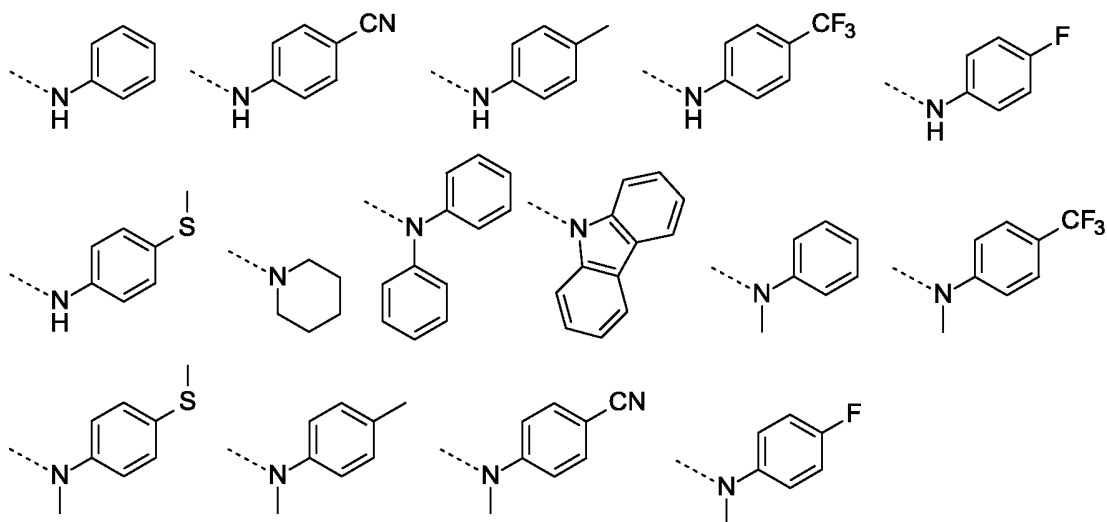
- sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylo-jodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego;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

oraz

b) co najmniej jeden fotosensybilizator wybrany z grupy nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest co najmniej jeden związek wybrany z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

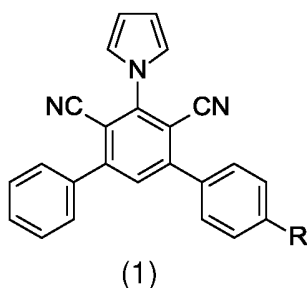
przy czym stosunek molowy fotosensybilizatora do soli oniowej zawarty jest w granicach od 2 do 0,001.

Korzystnie w systemach fotoinicjujących według wynalazku sól oniowa wybrana jest z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylo-jodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylo-difenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenylboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego.

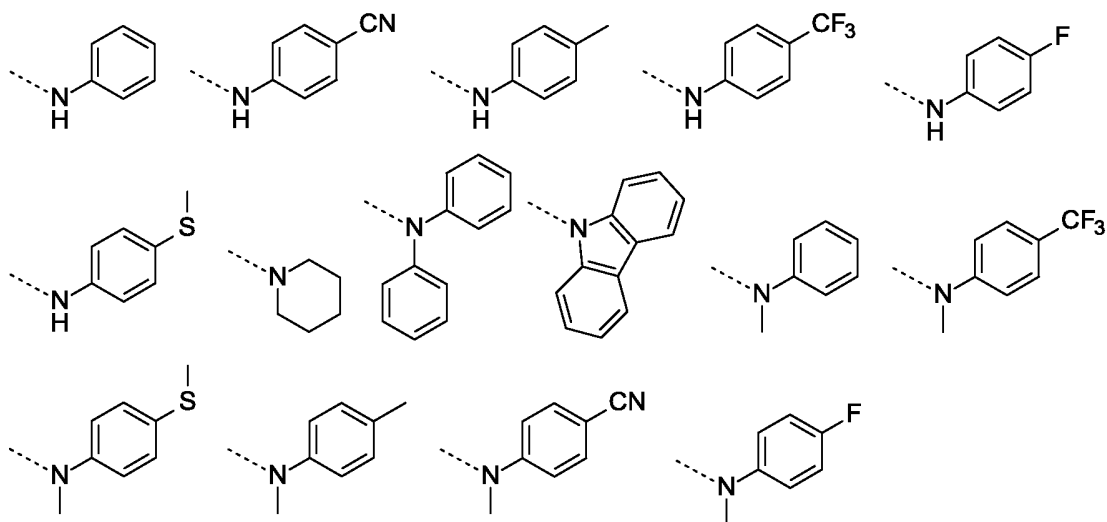
Poszczególne systemy fotoinicjujące mają zastosowanie w:

- polimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia monomeru epoksydowego (przykładowo monomeru 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan 3,4-epoksycykloheksylometylu)
- polimeryzacji kationowej łańcuchowej monomeru winylowego (przykładowo eteru diwinylowego glikolu trietylenowego)
- polimeryzacji rodnikowej dla monomeru akrylowego lub metoakrylowego (przykładowo triakrylanu trimetylopropanu, trimetakrylanu trimetylopropanu)
- polimeryzacji hybrydowej dla mieszaniny monomerów epoksydowego oraz akrylowego (lub metakrylowego)
- polimeryzacji z przeniesieniem atomu (ATRP) dla monomerów polimeryzujących według polimeryzacji rodnikowej
- polimeryzacji polimeryzacji rodnikowej z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT) dla monomerów polimeryzujących według polimeryzacji rodnikowej

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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

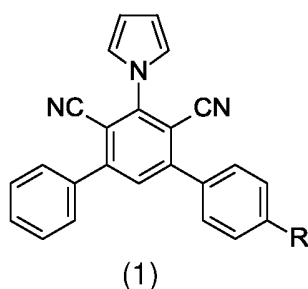


to jest związków wybranych z grupy obejmującej:

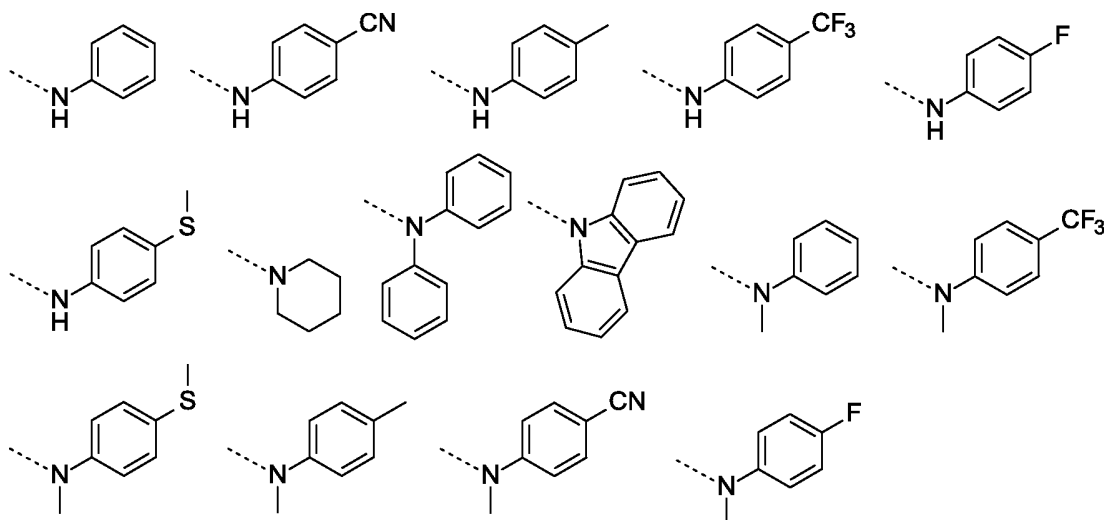
- 4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjano-N-metylo-anilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-N-metylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-feniloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotosensybilizatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierających sole oniove wybrane z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenylboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego, w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do soli oniovej zawarty jest w granicach od 2 do 0,001.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

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

4-fenyl-2-pirol-1-yl-6-[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjanoanilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-fluoroanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

4-fenyl-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

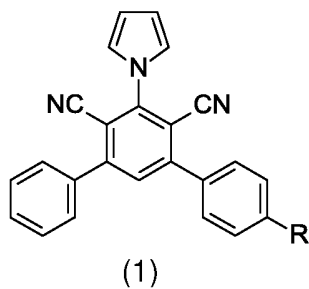
4-fenyl-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-(4-karbazol-9-yl-fenyl)-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

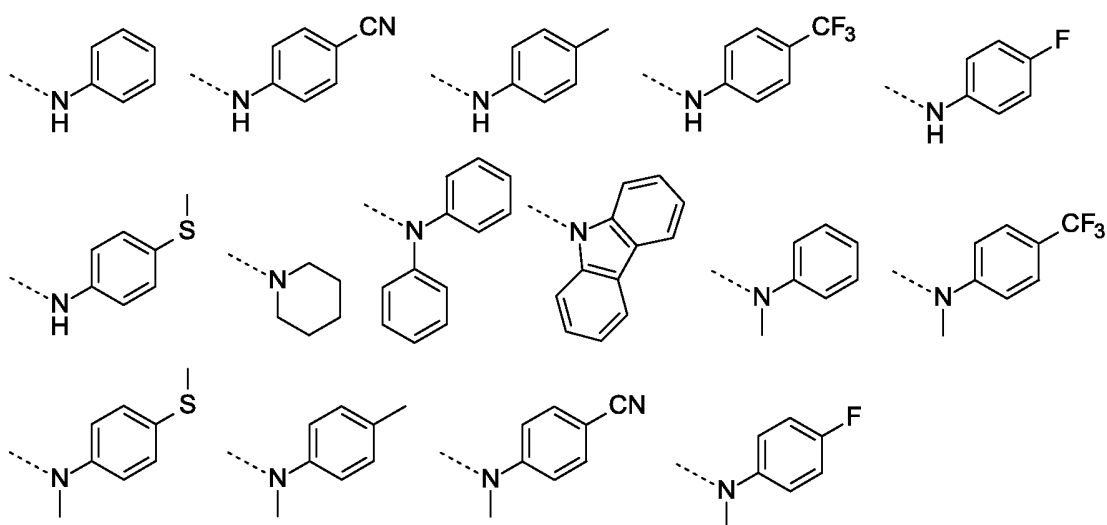
4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotosensybilizatorów stanowiących składnik w dwuskładnikowych systemach fotoinicjujących do inicjowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej w zakresie długości fal światła widzialnego, zawierających drugi składnik w postaci aminy, pełniącej rolę koinicjatora - donora protonów, w postaci 4-(dimetyloamino)benzoesu etylu, w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do aminy zawarty jest w granicach od 1 do 8.

Przedmiotem wynalazku są także nowe dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące do inicjowania fotopolimeryzacji rodnikowej, charakteryzujące się tym, że zawierają jako fotosensybilizatory nowe pochodne 4,6-difenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związki, które wybrane są z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(N-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenylo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

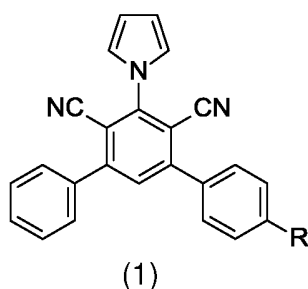
4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

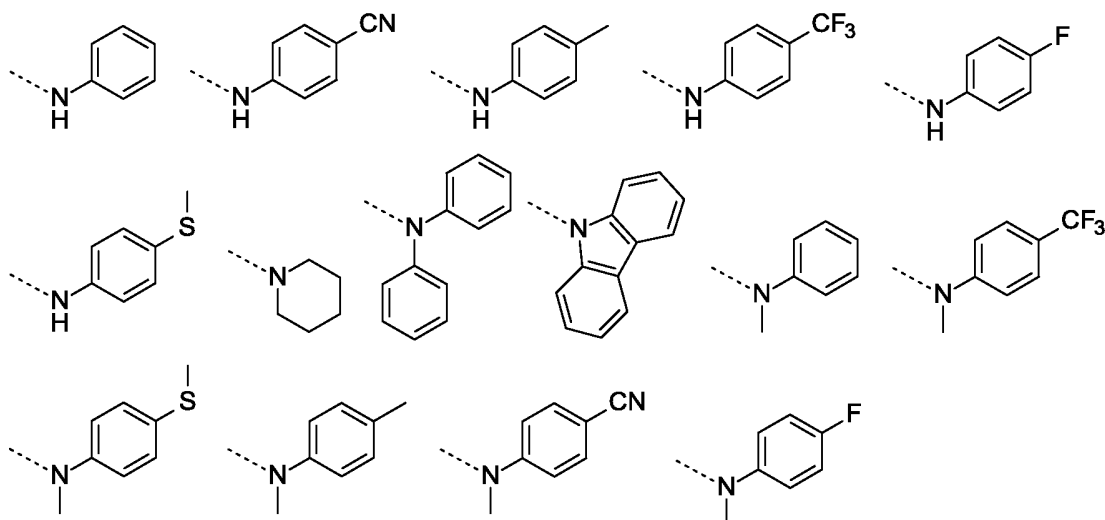
oraz zawierają aminę: 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu, pełniącą rolę koinicjatora - donora protonów,

w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do aminy zawarty jest w granicach od 1 do 8.

Kolejnym aspektem wynalazku jest zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjano-N-metylo-anilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-N-metylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-feniloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

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

oraz

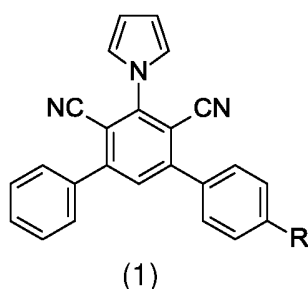
- aminę pełniącą rolę donora protonów - koinkjatora: 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu.

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

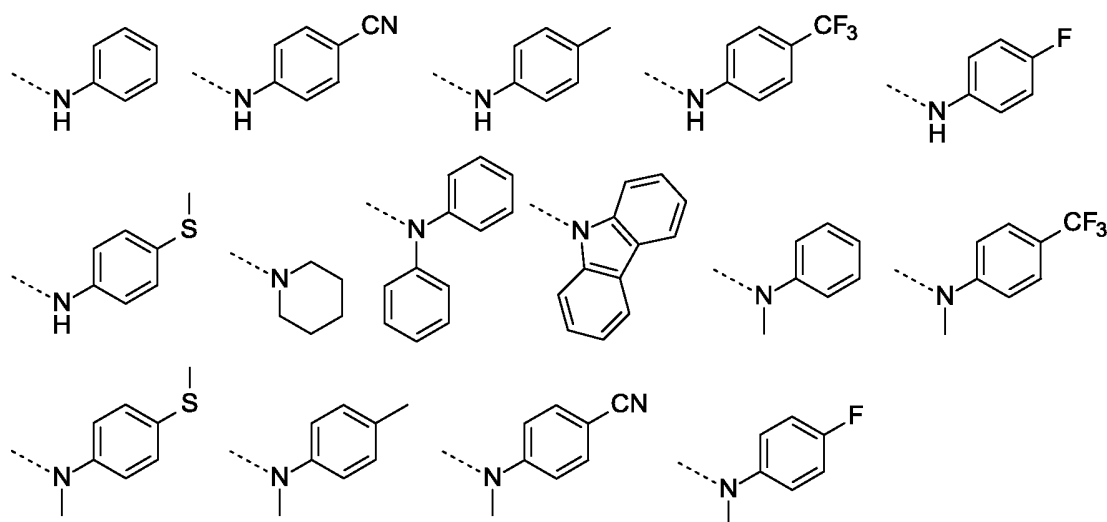
- sól oniówą wybraną spośród soli jodoniowych: heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylo-jodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego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

- aminę pełniącą rolę donora protonów - koinkjatora: 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu, oraz

- fotosensybilizator wybrany spośród nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związek, który wybrany jest z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitril,

4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitril,

4-fenyl-6-[4-[N-metil-4-(trifluorometil)anilino]fenil]-2-pirrol-1-il-benzon-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyano-*N*-metylo-anilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitril,

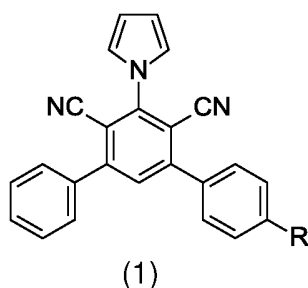
4-fenilo-6-[4-(*N*-feniloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitril,

4-fenyl-6-(4-karbazol-9-ylofenyl)-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitril,

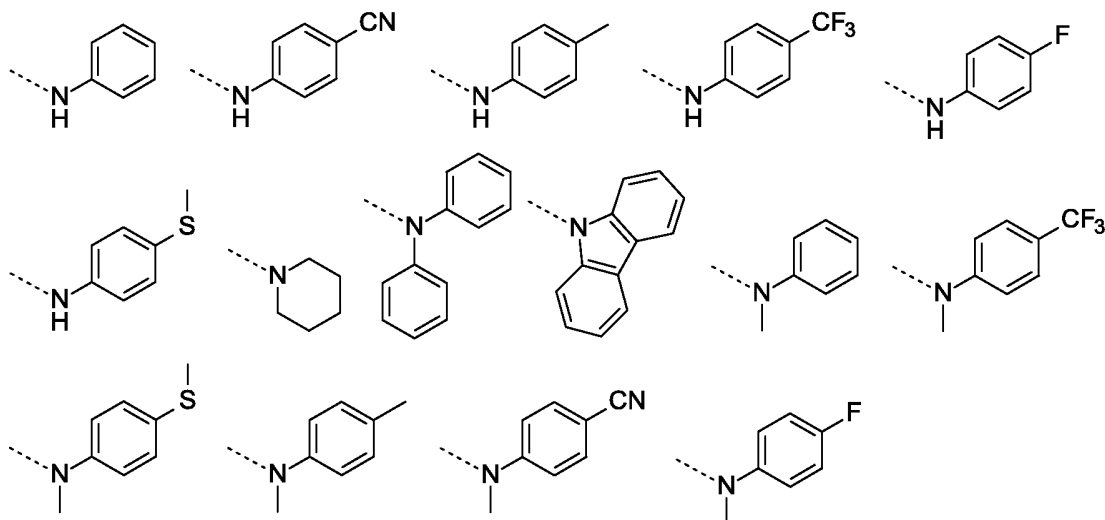
4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związków, wybranych z grupy obejmującej:

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

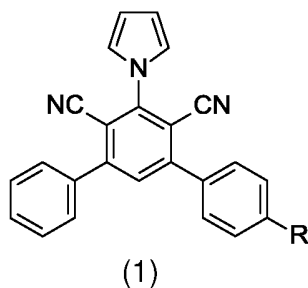
4-fenylo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotokatalizatorów w systemach do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w zakresie długości fal światła widzialnego, które zawierają inicjator polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu - α -bromofenylooctan etylu lub 2-bromoizomaślan etylu lub 2-bromopropionitryl, α -bromoizomaślan metylu, α -bromoizomaślan *tert*-butylu, bromek 2-bromoizobutyrylu, w których to systemach stosunek molowy fotokatalizatora do inicjatora zawarty jest w granicach od 1 do 10.

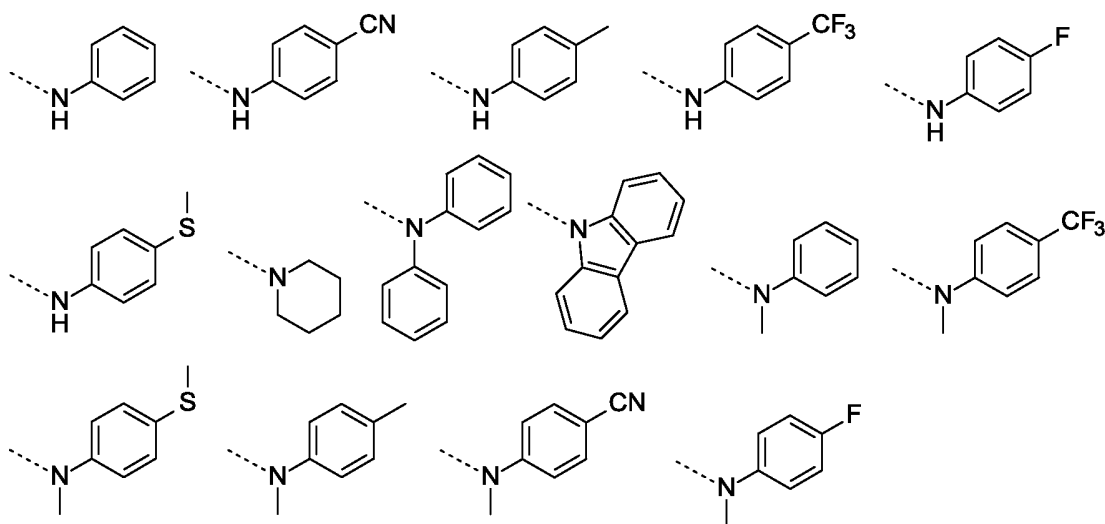
Przedmiotem wynalazku są również nowe systemy do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, w zakresie długości fal światła widzialnego, które charakteryzują się tym, że zawierają:

- inicjator polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu - α -bromofenylooctan etylu lub 2-bromoizomaślan etylu lub 2-bromopropionitryl, α -bromoizomaślan metylu, α -bromoizomaślan *tert*-butylu, bromek 2-bromoizobutyrylu,

- fotokatalizator wybrany spośród nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związek, wybrany z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjanoanilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

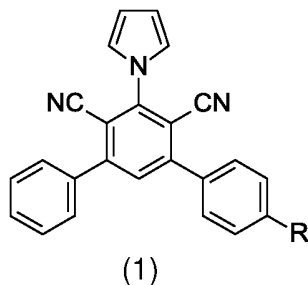
4-fenyl-6-[4-(4-fluoroanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

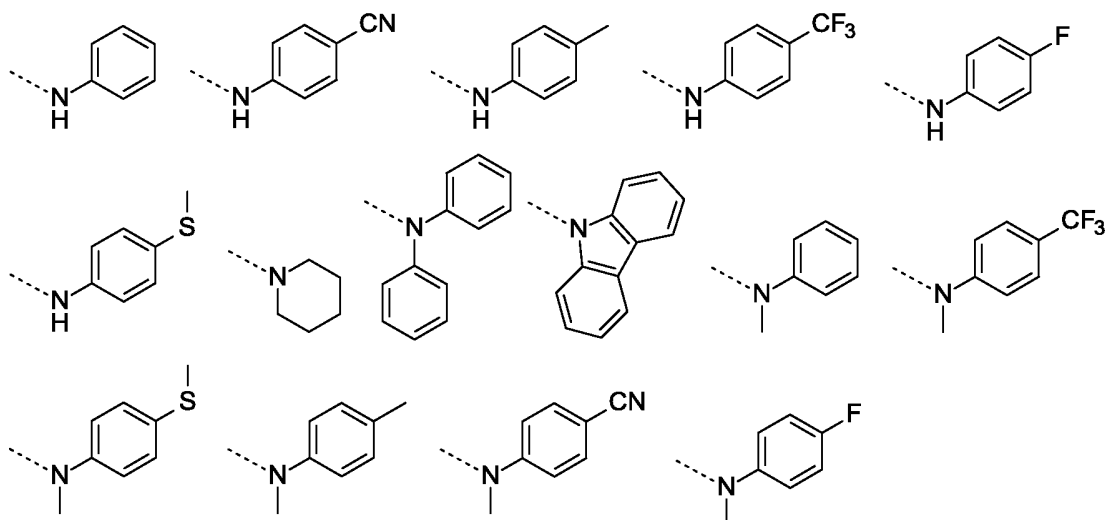
4-fenylo-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

Przedmiotem wynalazku jest ponadto zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



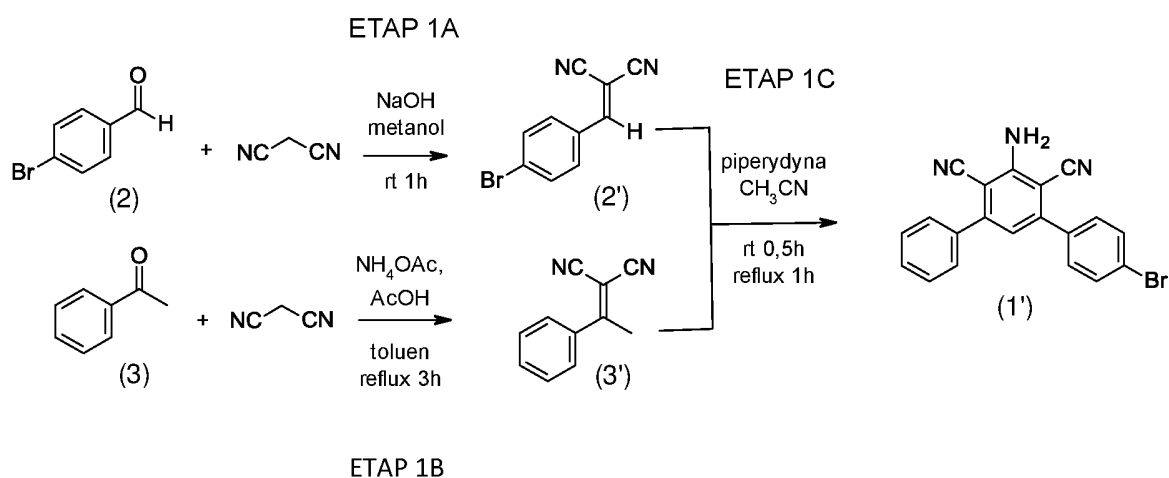
to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjano-N-metylo-anilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-N-metylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-feniloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotokatalizatorów w systemach do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (foto-RAFT) w zakresie długości fal światła widzialnego, które zawierają czynnik RAFT - 4-cyano-4-(fenylokarbonotioilotio) kwas pentanowy (CPADB), 2-(dodecyloitiokarbonylotioilotio)-kwas 2-metylopropionowy (DDMAT), benzoditionian 2-fenylopropan-2-ylu, w których to systemach stosunek molowy fotokatalizatora do inicjatora zawarty jest w granicach od 1 do 10.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1. Synteza pochodnych 4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu.



Etap nr 1A:

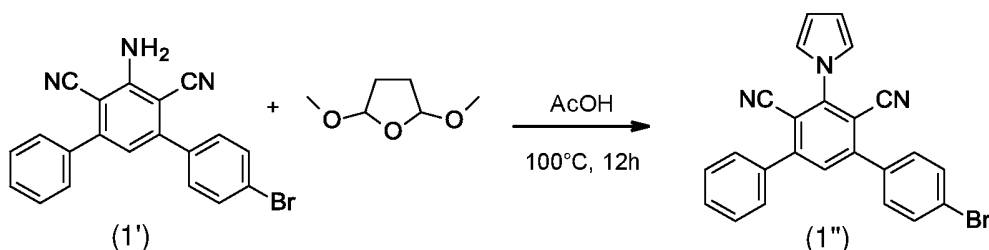
Bromobenzaldehyd (54 mmol, 1eq) i malononitryl (65 mmol, 1,2 eq) rozpuszczono w metanolu (30 ml), dodano katalizator zasadowy wodny roztwór NaOH (0,27 mmol, 0,01eq w 5 ml wody) i mieszano w temperaturze pokojowej przez godzinę. Do otrzymanego osadu dodano rozpuszczalnik metanol (10 ml) i przeprowadzono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

Etap nr 1B:

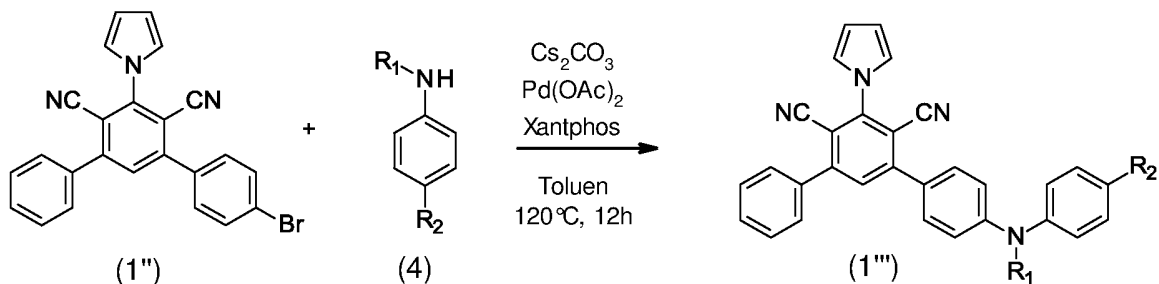
Acetofenon (83 mmol, 1eq) i malononitryl (166 mmol, 2 eq) rozpuszczono w toluenie (200ml), dodano octan amonu (17 mmol, 0,2 eq) oraz kwas octowy (20ml). Otrzymaną mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod nasadką Deana-Starka przez 4 godziny. Odparowano rozpuszczalnik, a do pozostałego oleju dodano wodę i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

Etap nr 1C:

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

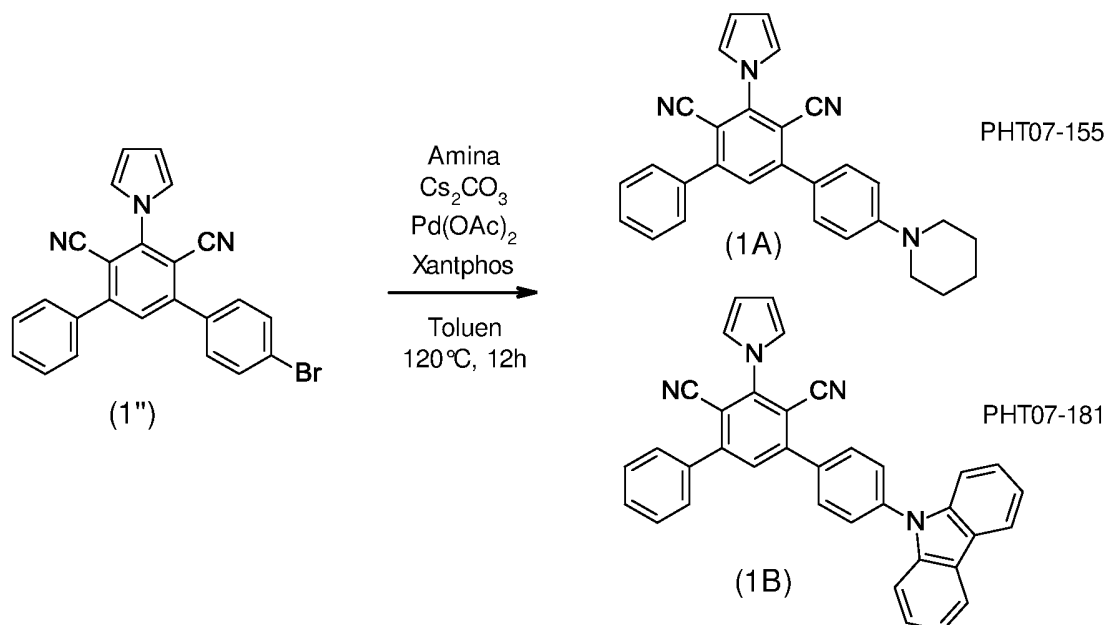
Etap 2

Odpowiedni produkt o wzorze (1') otrzymany w reakcji z etapu 1C (8 mmol, 1 eq) zmieszano z kwasem octowym (25 ml), następnie dodano 2,5-dimetoksytetrahydrofuran (16 mmol, 2eq) i mieszano w temperaturze 100 °C przez 12 godzin. Następnie dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad Na₂SO₄, odpędzono rozpuszczalnik, powstały produkt krystalizowano z mieszaniny octan etylu/heksan.

Etap 3

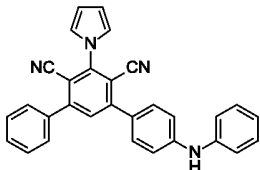
Gdzie:

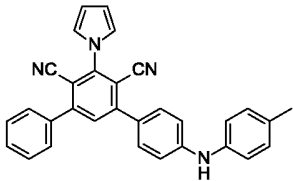
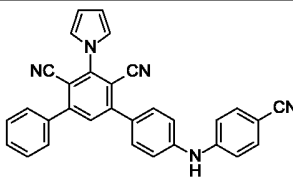
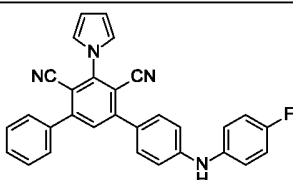
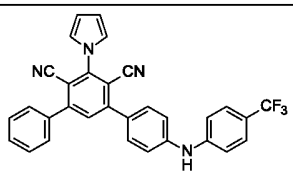
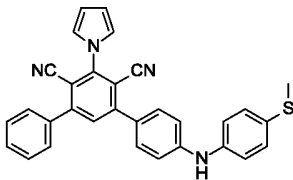
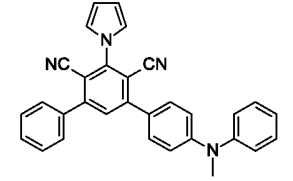
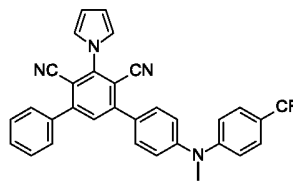
PHT07-142 R₁ = H, R₂ = H
 PHT07-147 R₁ = CH₃, R₂ = H
 PHT07-154 R₁ = Ph, R₂ = H
 PK02-008 R₁ = H, R₂ = CN
 PK02-008-Me R₁ = CH₃, R₂ = CN
 PK02-009 R₁ = H, R₂ = CH₃
 PK02-009-Me R₁ = CH₃, R₂ = CH₃
 PK02-018 R₁ = H, R₂ = F
 PK02-018-Me R₁ = CH₃, R₂ = F
 PK02-017 R₁ = H, R₂ = CF₃
 PK02-017-Me R₁ = CH₃, R₂ = CF₃
 PK05-158 R₁ = H, R₂ = SCH₃
 PK05-158-Me R₁ = CH₃, R₂ = SCH₃

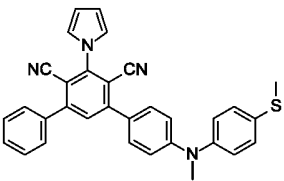
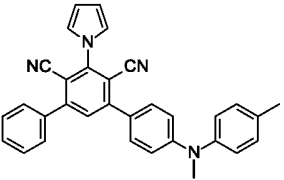
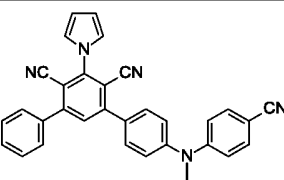
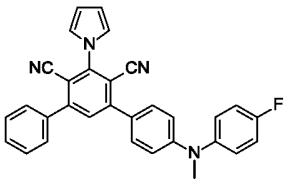
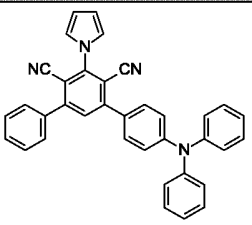
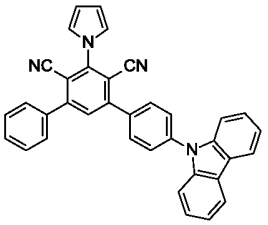
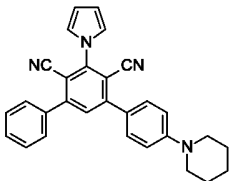


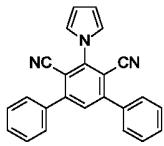
W kolejnym etapie przeprowadzono reakcję sprzęgania Buchwłada-Hartwiga. Produkt z etapu 2 - związek (1'') (0,58 mmol, 1eq), odpowiednią aminę (0,82 mmol, 1,4 eq), zasadę stanowiącą czynnik alkaliczny w postaci węglanu(IV) cezu Cs_2CO_3 (0,82 mmol, 1,4 eq), dwuskładnikowy katalizator palladowy składający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

Tabela 2. Dane spektroskopowe otrzymanych związków

STRUKTURA i akronim	DANE SPEKTROSKOPOWE	Wydajność	Metoda syntezy
SERIA numer 1			
 PHT07-142	4-(4-anilinofenyl)-6-fenyl-2-pyridyl-1,3-dicarbonitril ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 1H), 7.85 – 7.77 (m, 3H), 7.71 (d, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 3H), 7.38 – 7.29 (m, 4H), 7.23 – 7.15 (m, 4H), 6.96 (t, 1H), 6.43 – 6.36 (m, 2H) MS(ESI) m/z(%): 437 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%	88%	Etap 3

 PK02-009	4-fenyl-6-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.54 (s, 1H), 7.83 – 7.76 (m, 3H), 7.68 (d, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 3H), 7.34 (t, 2H), 7.18 – 7.05 (m, 6H), 6.43 – 6.36 (t, 2H), 2.27 (s, 3H) ESI MS m/z(%): 449 [M-H]⁻, 100%	55%	Etap 3
 PK02-008	4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.28 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.80 (d, 3H), 7.68 (d, 2H), 7.62 – 7.57 (m, 3H), 7.43 – 7.32 (m, 5H), 7.25 (t, 2H), 6.45 – 6.37 (m, 1H) ESI MS m/z(%): 462 [M-H]⁻, 100%	73%	Etap 3
 PK02-018	4-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.61 (s, 1H), 7.84 – 7.76 (m, 2H), 7.70 (d, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.34 (m, 3H), 7.24 – 7.08 (m, 5H), 6.83 (t, 1H), 6.53 (dd, 1H), 6.44 – 6.35 (m, 2H), 4.92 (s, 1H) ESI MS m/z(%): 455 [M+H]⁺, 100%	43%	Etap 3
 PK02-017	4-fenyl-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.12 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.82 – 7.75 (m, 4H), 7.60 (m, 5H), 7.38 – 7.26 (m, 6H), 6.43 – 6.38 (m, 2H) MS(ESI) m/z(%): 505 [M+H]⁺, 100%	64%	Etap 3
 PK05-158	4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.68 (s, 1H), 7.85 – 7.76 (m, 3H), 7.71 (d, 2H), 7.63 – 7.54 (m, 3H), 7.37 – 7.32 (m, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.16 (dd, 4H), 6.44 – 6.36 (m, 2H), 2.45 (s, 3H) MS(ESI) m/z(%): 483 [M+H]⁺, 98%	72%	Etap 3
Seria numer 2			
 PHT07-147	4-[4-(N-metyloanilino)fenylo]-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.85 – 7.77 (m, 3H), 7.71 (d, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 3H), 7.38 – 7.29 (m, 4H), 7.23 – 7.15 (m, 4H), 6.96 (t, 1H), 6.43 – 6.36 (m, 2H), 2.31 (s, 3H) MS(ESI) m/z(%): 451 [M+H]⁺, 99%	94%	Etap 3
 PK02-017-Me	4-fenyl-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.86 (s, 1H), 7.82 – 7.75 (m, 4H), 7.60 (m, 5H), 7.38 – 7.26 (m, 6H), 6.43 – 6.38 (m, 2H), 2.34 (s, 3H)	83%	Etap 3

 PK05-158-Me	4-fenyl-6-[4-(<i>N</i>-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.85 – 7.76 (m, 3H), 7.71 (d, 2H), 7.63 – 7.54 (m, 3H), 7.36 – 7.33 (m, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.16 (dd, 4H), 6.41 – 6.34 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.33 (s, 3H)	78%	Etap 3
 PK02-009-Me	4-fenyl-6-[4-(<i>N</i>,4-dimetyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.83 – 7.76 (m, 3H), 7.68 (d, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 3H), 7.34 (t, 2H), 7.18 – 7.05 (m, 6H), 6.43 – 6.36 (t, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.27 (s, 3H)	85%	Etap 3
 PK02-008-Me	4-[4-(4-cyano-<i>N</i>-metylo-anilino)fenylo]-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.86 (s, 1H), 7.80 (d, 3H), 7.68 (d, 2H), 7.62 – 7.57 (m, 3H), 7.43 – 7.32 (m, 5H), 7.25 (t, 2H), 6.45 – 6.37 (m, 1H), 2.32 (s, 3H)	74%	Etap 3
 PK02-018-Me	4-fenyl-6-[4-(4-fluoro-<i>N</i>-metylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.84 – 7.76 (m, 2H), 7.70 (d, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.34 (m, = 3H), 7.24 – 7.08 (m, 5H), 6.83 (t, 1H), 6.53 (dd, 1H), 6.44 – 6.35 (m, 2H), 4.92 (s, 1H), 2.33 (s, 3H)	88%	Etap 3
Seria numer 3			
 PHT07-154	4-fenyl-6-[4-(<i>N</i>-fenyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.89 – 7.68 (m, 4H), 7.59 (s, 3H), 7.37 (d, 5H), 7.17 (s, 6H), 7.01 (s, 4H), 6.40 (s, 2H) MS(ESI) m/z(%): 513 [M+H]⁺, 100%	74%	Etap 3
 PHT07-181	4-(4-karbazol-9-ylofenylo)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.29 (d, 2H), 8.14 (d, 2H), 8.05 (s, 2H), 7.93 – 7.83 (m, 4H), 7.63 (d, 4H), 7.52 – 7.45 (m, 4H), 7.43 (s, 2H), 7.34 (t, 2H), 6.44 (s, 2H) MS(ESI) m/z(%): 511 [M+H]⁺, 100%	65%	Etap 3
 PHT07-155	4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.86 – 7.71 (m, 3H), 7.67 (t, 2H), 7.64 – 7.49 (m, 3H), 7.34 (m, 2H), 7.07 (m, 2H), 6.44 – 6.34 (m, 2H), 3.33 (d, 4H), 1.60 (s, 6H) MS(ESI) m/z(%): 429 [M+H]⁺, 94%	70%	Etap 3

Referencja			
 PHT07-129	4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl		
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 7,86-7,79 (m,3H), 7,77-7,71 (d,2H), 7,64-7,56 (m,4H), 7,44-7,32 (m,4H), 6,44-6,38 (t, 2H)	81%	Etap 1C

Przykład 2. Badania charakterystyki absorpcji i fluorescencji otrzymanych w przykładzie 1 pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji fotosensybilizatorów w systemach inicjujących.

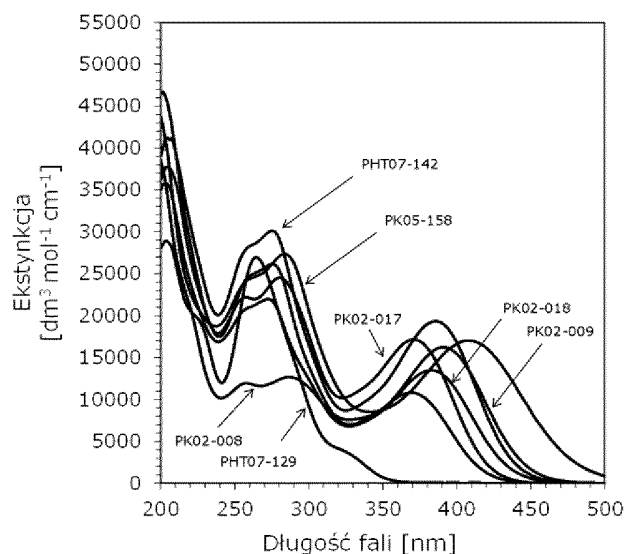
Badania absorpcji

Do pomiarów absorpcji badanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu zastosowano spektrometr Silver Nova firmy StellarNet Inc. (USA), który posiada zakres widmowy 190-1100 nm. Pomiaru wykonano w acetonitrylu o czystości spektroskopowej (cz.d.a. Sigma Aldrich), przy użyciu kuwety kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm. Źródłem światła była lampa deuterowo–halogenowa firmy StellarNet Inc. (USA). Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej.

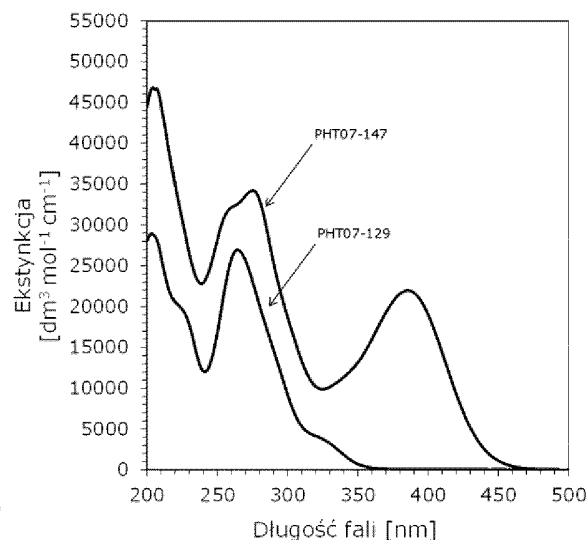
Badania fluorescencji

Aparatura do badań fluorescencji złożona była ze źródła światła wzbudzenia fluorescencji, do którego zastosowano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm (UVTOP315-BL-TO39, Roithner Laser Technik; spektrometru Silver Nova, oraz odpowiedniej głowicy pomiarowej, takiej jaką opisano w publikacji I. Kamińska, J. Ortyl, R. Popielarz, Polym. Test. 2015, 42, 99. Światło fluorescencji z komory pomiarowej doprowadzano do spektrometru przy użyciu kabla światłowodowego o średnicy rdzenia 2 mm wykonanego z PMMA (Fibrochem Sp. z o.o.).

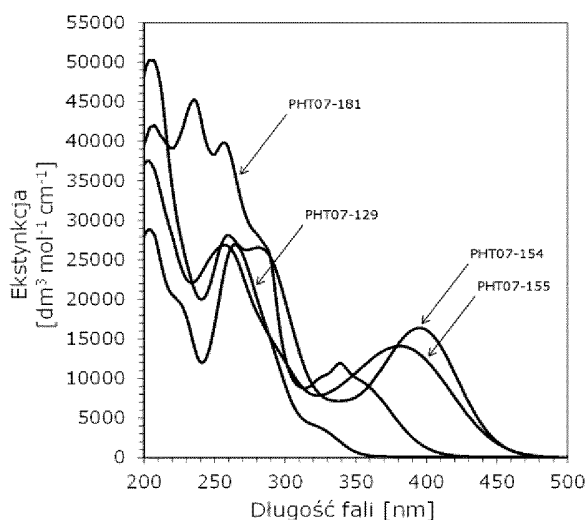
Pierwszym etapem badań było przeprowadzenie pomiaru absorpcji nowych pochodnych związków opartych o układ 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w acetonitrylu. Analiza spektroskopowa wykazała, że praktycznie wszystkie z otrzymanych związków absorbują w zakresie UV-VIS sięgającym do ponad 450 nm (Wykresy 1, 2, 3), a jedna z pochodnych – PK05-158 aż do ok. 500nm (Wykres 2). Widmo absorpcji niektórych pochodnych jest przesunięte nieznacznie w kierunku fal krótszych, co może wynikać z rodzaju podstawnika obecnego w danej strukturze. Położenie pasm absorpcyjnych oraz ich intensywność zależą w głównej mierze od struktury badanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu. Najbardziej długofalowe pasmo absorpcji odnotowano dla związku o akronimie PK05-158.



Wykres 1. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu w acetonitrylu (seria 1).



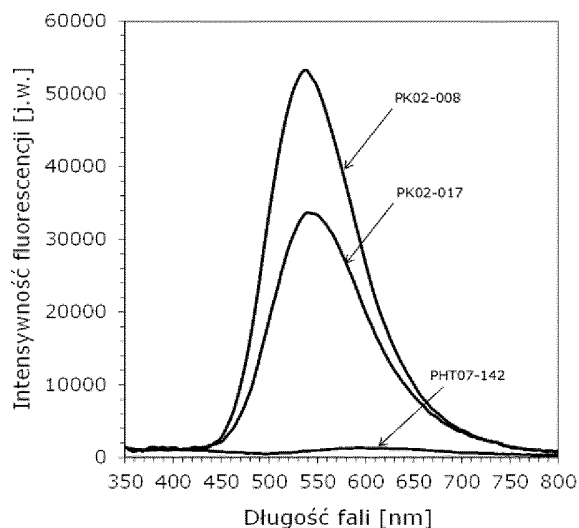
Wykres 2. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu w acetonitrylu (seria 2).



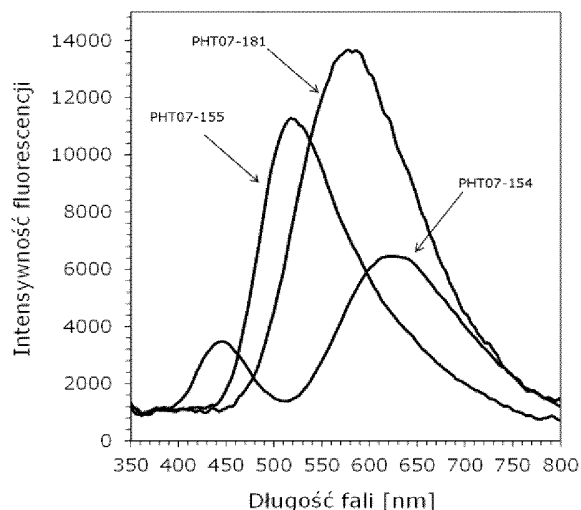
Wykres 3. Przykładowe widma absorpcji pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu w acetonitrylu (seria 3).

W celu kompleksowego poznania właściwości spektroskopowych wykonano pomiary fluorescencji dla wybranych badanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu przy zastosowaniu światła wzbudzenia $\lambda_{\text{ex max}} = 320 \text{ nm}$. Otrzymane widma fluorescencji, oprócz widma dla związku PHT07-154 (Wykres 5) charakteryzują się występowaniem pojedynczego pasma emisyjnego, co zostało pokazane na wykresach 4-5. Duży wpływ na charakter widma fluorescencji ma rodzaj podstawnika wbudowany w strukturę danego związku. W 1 grupie pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu największą intensywność

fluorescencji wykazuje związek PK02-008, natomiast związki PK02-009, PK02-018 oraz PK05-158 nie wykazują fluorescencji (wykres 4). W grupie 2 związek PHT07-147 nie wykazuje fluorescencji, podobnie jak sam związek referencyjny PHT07-129. W grupie 3 największą intensywność fluorescencji ma związek PHT07-181 (wykres 5).



Wykres 4. Przykładowe widma fluorescencji pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu w acetonitrylu przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, przy czasie integracji 1000 ms (seria 1).



Wykres 5. Przykładowe widma fluorescencji pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu w acetonitrylu przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, przy czasie integracji 1000 ms (seria 3).

Tabela 3. Charakterystyka absorpcji i fluorescencji pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu przy wzbudzeniu diodą o długości fali 320nm, czas integracji 1000ms.

Seria	Akronim	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max-ab}$	$\lambda_{\max-fl}$	$I_{\max-fl}$ @ λ_{320nm}
I	PHT07-142	19280	383	604	1266
	PK02-008	10828	368	533	52730
	PK02-009	16111	388	—	—
	PK02-017	16987	367	537	33491
	PK02-018	13394	379	—	—
	PK05-158	17021	405	—	—
II	PHT07-147	21788	389	—	—
	PK02-017-Me	22432	378	608	9432
	PK05-158-Me	19053	391	612	10823
	PK02-009-Me	17928	385	585	12402
	PK02-008-Me	12354	394	552	5321
	PK02-018-Me	15852	385	502	9432
III	PHT07-154	16009	389	622	6463
	PHT07-155	14057	379	512	11053
	PHT07-181	11837	338	578	13664
Referencja	PHT07-129	3742	325	—	—

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

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

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

towarzyszącej przeniesieniu elektronu w badanych związkach wykonano pomiary potencjałów utlenienia tych związków metodą woltamperometrii cyklicznej oraz zbadano widma emisji i wzbudzenia za pomocą spektrofлуorymetru Quanta Master™ 40 produkcji PTI. Uzyskanie ujemnych wartości energii swobodnej Gibbsa dla wzbudzonych stanów singletowych potwierdziło zdolność do samorzutnego zajęcia procesu przeniesienia elektronu pomiędzy składnikami systemu inicjującego sól jodoniowa-sensybilizator będący pochodną 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu.

Tabela 4. Właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne stosowanych fotosensybilizatorów.

Seria	Związek	$E_{a1/2}$ [mV]	E_{S1} [eV]	$\Delta G_{et(S1)}$ [eV]	$E_{k1/2}$ [mV]
I	PHT07-142	1171	2,60	-0,79	-1435
	PK02-008	1455	2,78	-0,68	-1393
	PK02-009	1128	2,56	-0,79	-1443
	PK02-017	1399	2,75	-0,71	-1409
	PK02-018	1107	2,65	-0,91	-1439
	PK05-158	887	2,70	-1,17	-1517
II	PHT07-147	1137	2,58	-0,80	-1431
	PK02-008-Me	1421	2,76	-0,70	-1389
	PK02-009-Me	1094	2,55	-0,82	-1438
	PK02-017-Me	1366	2,73	-0,72	-1403
	PK02-018-Me	1073	2,64	-0,93	-1435
	PK05-158-Me	854	2,68	-1,19	-1512
III	PHT07-154	1171	2,53	-0,72	-1403
	PHT07-155	1063	2,77	-1,07	-1457
	PHT07-181	1449	2,84	-0,75	brak
Referencja	PHT07-129	1825	3,08	-0,62	-1388

$E_{a1/2}$ – potencjał utlenienia fotosensybilizatora [mV]
 E_{S1} – energia stanu singletowego fotosensybilizatora ustalona na podstawie widm wzbudzenia i emisji
 $\Delta G_{et(S1)}$ – energia swobodna Gibbsa [eV] $\Delta G_{et} = F[E_{ox}(D/D^{\cdot+}) - E_{red}(A^{\cdot-}/A)] - Ze2/\epsilon a - E_{00}$
 $E_{ox}(D/D^{\cdot+})$ – potencjał utlenienia donora elektronów
 $E_{red}(A^{\cdot-}/A) = -0,68$ V dla soli diarylojodoniowej - potencjał redukcji akceptora elektronów (względem SCE)
 $E_{k1/2}$ – potencjał redukcji redukcji [mV]

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

Przykład 4. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji kationowej metodą real time FT-IR w celu określenia przydatności opracowanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu do roli fotosensybilizatorów w systemach inicjujących procesy fotopolimeryzacji.

Podstawowym celem podjętych badań było ustalenie przydatności nowo opracowanych systemów fotoinicjujących zawierających opracowane pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu oraz

sól oniovą, do inicjowania procesów fotopolimeryzacji monomerów. Do zbadania efektywności opracowanych układów w porównaniu z jednoskładnikowym fotoinicjatorem handlowym, którym był inicjator kationowy Speedcure® 938 (Lambson), przeprowadzono próby fotopolimeryzacji:

- kationowej monomeru epoksydowego (CADE, Sigma Aldrich)
- rodnikowej dla monomeru akrylowego (TMPTA, Sigma Aldrich)

Metodą wykorzystaną do monitorowania stopnia konwersji monomeru w trakcie procesów fotopolimeryzacji była metoda real-time FT-IR; stosowano spektrofotometr FTIR – i10 NICOLET™ produkcji Thermo Scientific zaopatrzony w przystawkę horyzontalną. Jako źródło światła zastosowano diodę z zakresu UV-VIS o długości fali $\lambda_{\max} = 365\text{nm}$ mocy nominalnej 190mW emitującą światło prostopadle do powierzchni próbki. Z zakresu widzialnego zastosowano diodę o długości fali $\lambda_{\max} = 405\text{ nm}$ lub $\lambda_{\max} = 420\text{ nm}$. Pomiar przeprowadzano w czasie do 800 lub 600 sekund zależnie od kompozycji, a otrzymane dane były zapisywane w programie OMNIC, dedykowanym do obróbki widm FT-IR. Dane rejestrowano w zaciemnionym pomieszczeniu, w którym jako oświetlenie stosowano jedynie lampy emitujące czerwone światło.

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

Kompozycje do badań metodą real time FT-IR przygotowywano w fiolkach z ciemnego oranżowego szkła w zaciemnionym pomieszczeniu. Każda kompozycja zawierała 1%wag. inicjatora jodoniowego Speedcure® 938 oraz fotosensybilizatora – pochodnych 4,6-difenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu o stężeniu około $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w stosunku do całości kompozycji, co stanowiło 0,1 %. Kroplę przygotowanej kompozycji pomiarowej za pomocą pipety szklanej nakładano na pastylkę wykonaną z fluorku baru o średnicy $\phi = 25 \pm 0,2 \text{ mm} \times 5 \pm 0,1 \text{ mm}$ w przypadku monitorowania procesów fotopolimeryzacji kationowej. Po wykonaniu tej czynności pastylkę nakładano na metalowy uchwyt i umieszczano w przystawce horyzontalnej spektrometru. Pomiar wykonywano zachowując takie same grubości nałożonej warstwy kompozycji wynoszące odpowiednio $25 \mu\text{m}$. Po 10 sekundach od uruchomienia oprogramowania OMNIC rejestrującego widmo IR włączano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$ lub $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$. Wszystkie kompozycje badano w pomieszczeniu o ograniczonym dostępie światła dziennego. Dzięki połączeniu rejestracji widma w podczerwieni poszczególnych kompozycji w czasie, przy równoczesnym naświetlaniu próbki zadany źródłem światła możliwa jest obserwacja reakcji fotopolimeryzacji w czasie rzeczywistym. Zmiana intensywności pików przy odpowiednich liczbach falowych (dla monomerów epoksydowego CADE 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu przy 790 cm^{-1} , dla monomeru akrylowego TMPTA triakrylan trimetylopropanu przy liczbie falowej 1634 cm^{-1} wskazuje na efektywny przebieg procesu fotopolimeryzacji. Konwersję grup funkcyjnych można obliczyć z następującego wzoru:

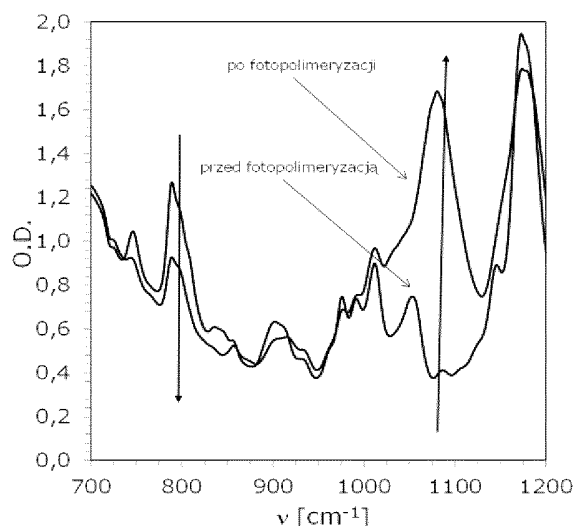
$$K = (1 - (A/A_0)) \cdot 100\%$$

gdzie:

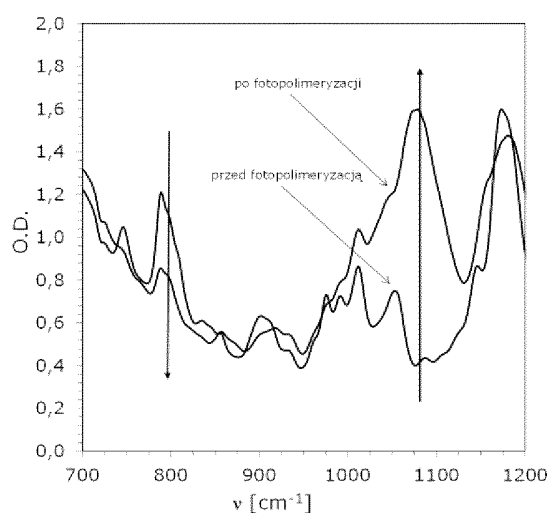
K - konwersja

A – wartość pola powierzchni pasma monitorowanego w trakcie procesu fotopolimeryzacji w funkcji czasu
 A_0 – początkowa wartość powierzchni pasma przy monitorowanej liczbie falowej

Przykład 4 A: Fotopolimeryzacja kationowa z otwarciem pierścienia:

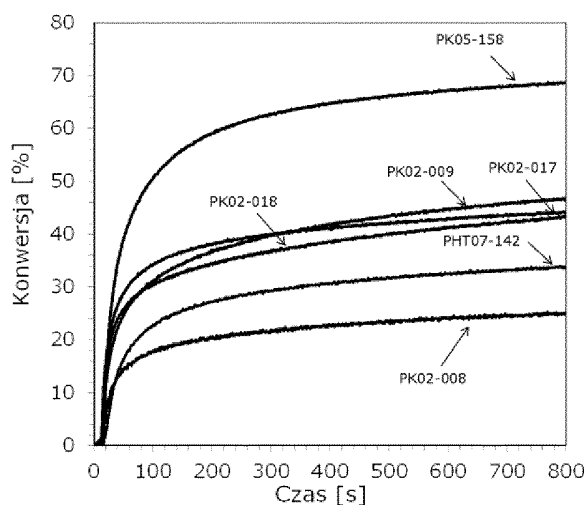


Wykres 6. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru epoksydowego CADE przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 405 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego Speedcure 938 + PHT07-154 (seria 3).

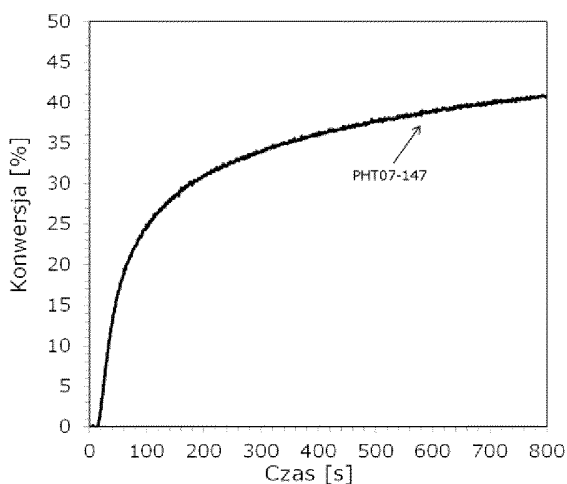


Wykres 7. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru epoksydowego CADE przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 405 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego Speedcure 938 + PK05-158 (seria 1).

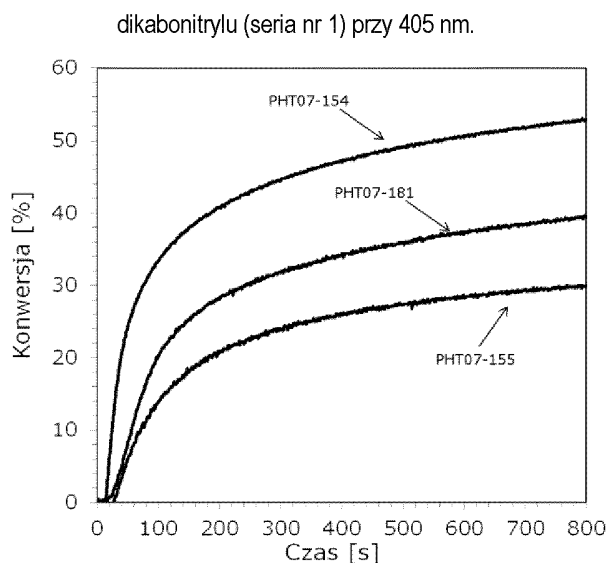
Następnie korzystając z uzyskanych danych wyliczono konwersję grup epoksydowych dla kompozycji zawierających określone systemy inicjujące na bazie soli jodoniowej oraz ko-inicjatora stanowiącego odpowiednią pochodną 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu. Dane zaprezentowano na wykresach poniżej.



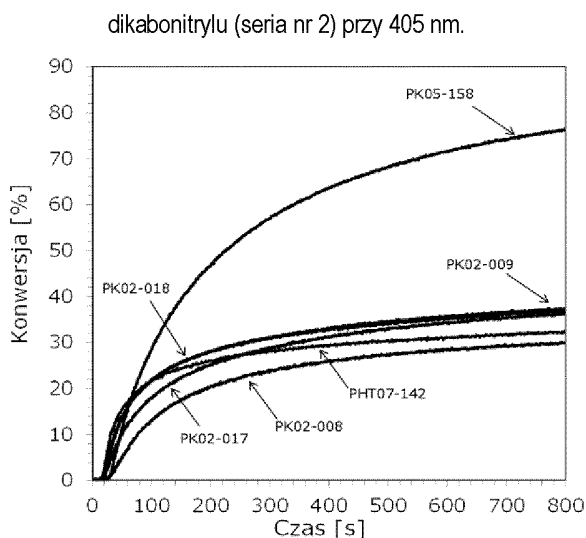
Wykres 8. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-



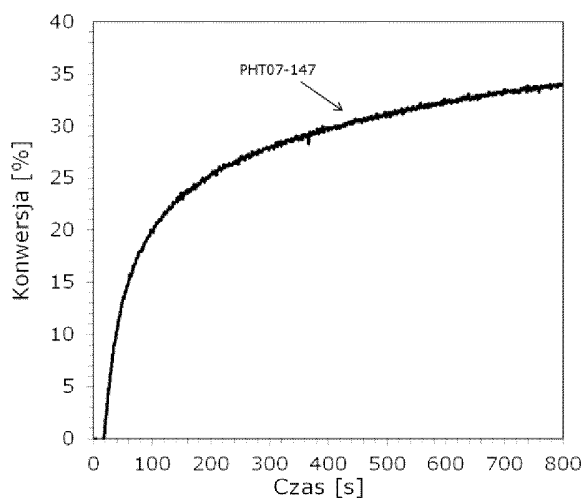
Wykres 9. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-



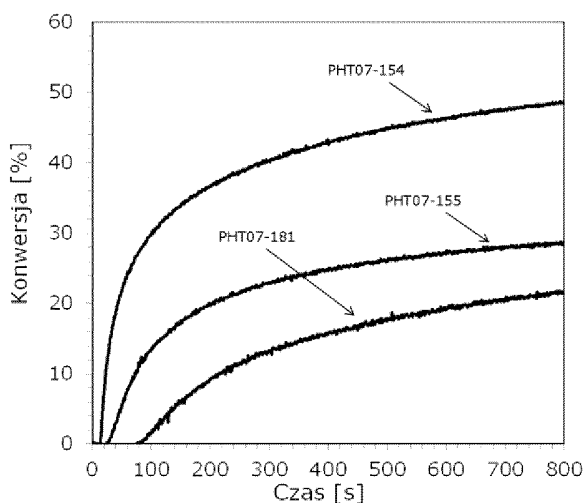
Wykres 10. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 1) przy 405 nm.



Wykres 11. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 2) przy 405 nm.



Wykres 12. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 2) przy 420 nm.



Wykres 13. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 3) przy 420 nm.

Badania przydatności pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu do roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów soli diarylojodoniowych w dwuskładnikowym systemie inicjującym złożonym z soli diarylojodoniowej (1%wag.) oraz odpowiedniej pochodnej będącej przedmiotem wynalazku (0,1%wag.) wykorzystano do inicjowania procesów fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego z otwarciem pierścienia epoksydowego w zakresie światła widzialnego. Wszystkie badane pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu wykazują możliwość zastosowania w systemach inicjujących

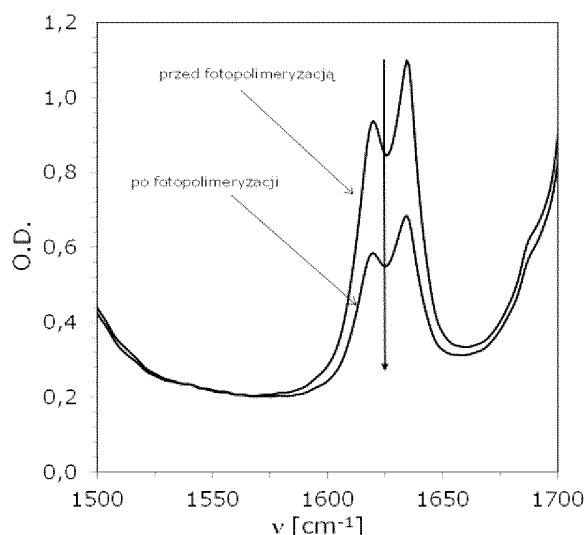
dedykowanych do inicjowania procesu fotopolimeryzacji kationowej pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego (VIS).

Tabela 5. Porównanie efektywności fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia dla monomeru epoksydowego CADE z udziałem dwuskładnikowego systemu fotoinicjującego opartego o sól diaryliodonową Speedcure® 938 oraz odpowiednią badaną pochodną 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w roli fotosensybilizatora pod wpływem naswietlania światłem o długości fali z zakresu widzialnego zlokalizowanego przy $\lambda = 405$ nm, a także $\lambda = 420$ nm.

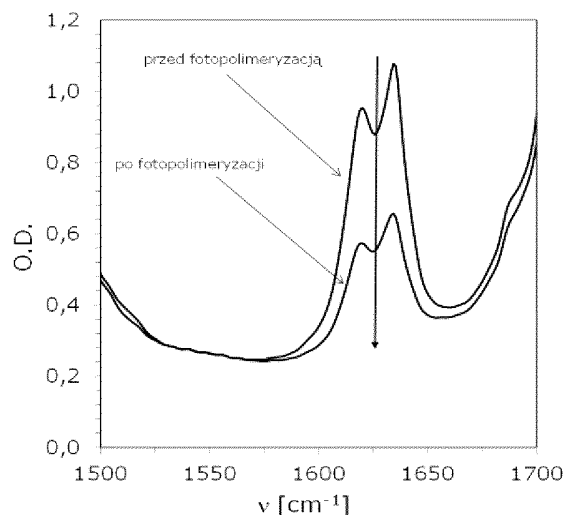
Seria	Związek	Konwersja monomeru CADE przy 405nm [%]	Konwersja monomeru CADE przy 420nm [%]
I	PHT07-142	34	32
	PK02-008	25	30
	PK02-009	47	38
	PK02-017	44	36
	PK02-018	43	37
	PK05-158	69	76
II	PHT07-147	41	34
	PK02-008-Me	38	32
	PK02-009-Me	51	41
	PK02-017-Me	48	38
	PK02-018-Me	45	40
	PK05-158-Me	70	38
III	PHT07-154	53	48
	PHT07-155	30	29
	PHT07-181	39	22
Referencja	PHT07-129	bp	bp

bp – brak polimeryzacji

Przykład 4 B: Fotopolimeryzacja rodnikowa łańcuchowa monomeru akrylanowego TMPTA:

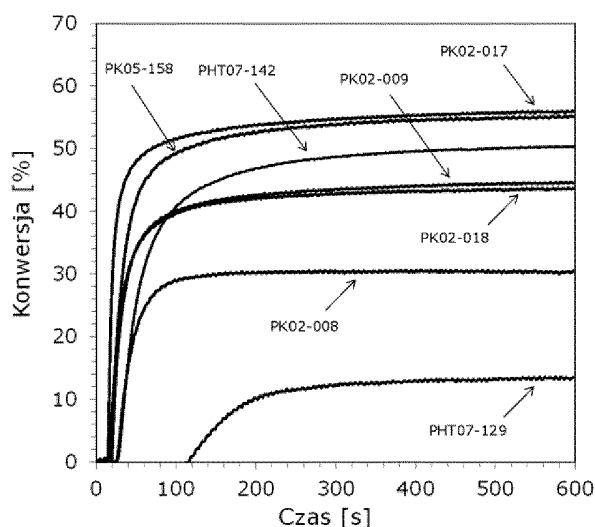


Wykres 14. Zmiana widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru akrylanowego TMPTA przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naswietlaniu diodą UV-LED 365 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego Speedcure 938 + PHT07-142 (seria 1).

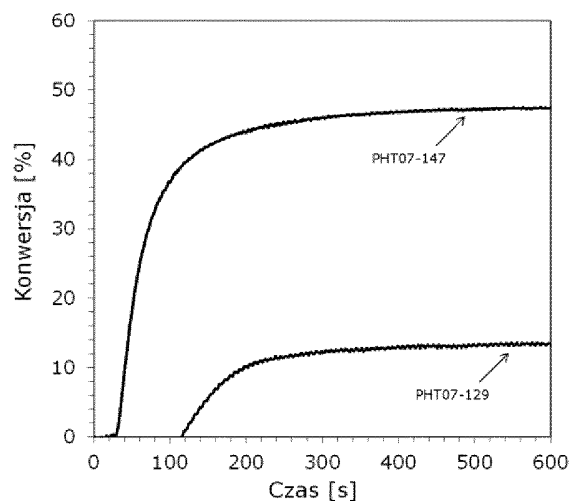


Wykres 15. Zmiana widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru akrylanowego TMPTA przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naswietlaniu diodą UV-LED 365 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego Speedcure 938 + PHT07-181 (seria 3).

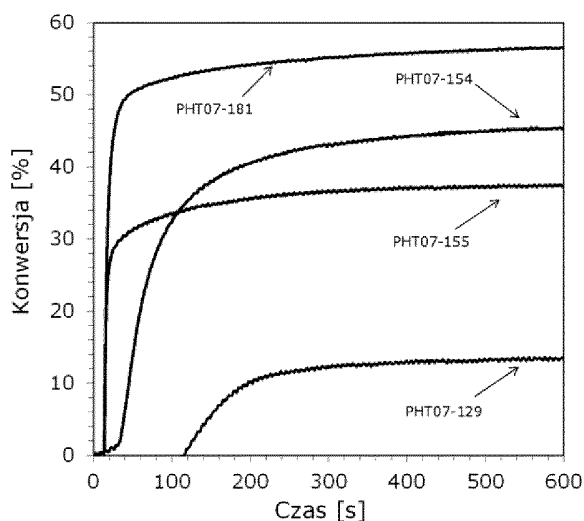
Kolejnym etapem badania przydatności pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu do roli fotosensybilizatorów handlowo dostępnych soli jodoniowych było monitorowanie przebiegu fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA. Badania wykonano dla dwuskładnikowych układów składających się z soli jodoniowej SpeedCure® 938 i fotosensybilizatorów. Następnie korzystając z uzyskanych danych wyliczono konwersję wiązań podwójnych dla kompozycji zawierających określone systemy inicjujące na bazie soli jodoniowej oraz fotosensybilizatora w postaci odpowiedniej pochodnej 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu. Dane zaprezentowano na wykresach poniżej.



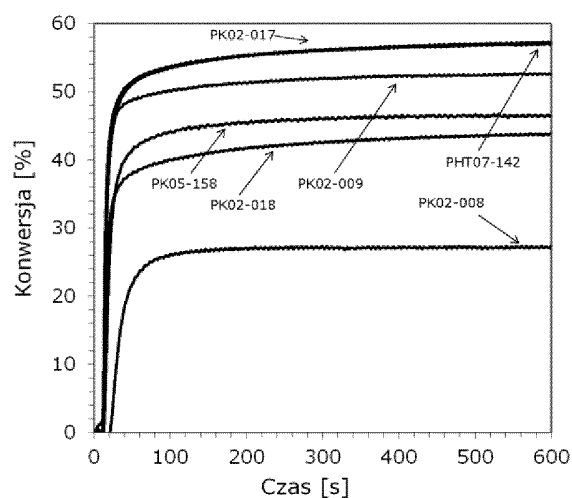
Wykres 16. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 1) przy 365 nm.



Wykres 17. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 2) przy 365 nm.

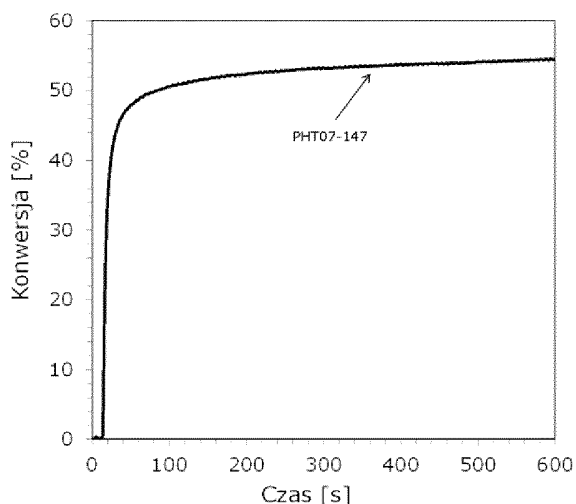


Wykres 18. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 3) przy 365 nm.



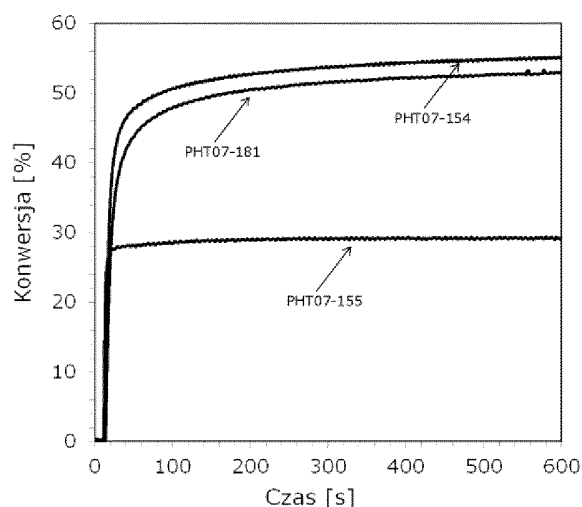
Wykres 19. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 4) przy 365 nm.

938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 3) przy 365 nm.



Wykres 20. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodniowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 2) przy 405 nm.

Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 1) przy 405 nm.



Wykres 21. Wybrane profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodniowej monomeru akrylanowego TMPTA dla systemu inicjującego Speedcure 938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (seria nr 3) przy 405 nm.

Badania wykazały, że w trakcie fotopolimeryzacji rodniowej monomeru akrylanowego TMPTA wszystkie badane pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu dobrze nadają się do roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów w dwuskładnikowym systemie inicjującym. Badania przeprowadzono przy zastosowaniu źródeł światła UV-Vis emitujących promieniowanie o długości fali $\lambda = 365$ nm, $\lambda = 405$ nm.

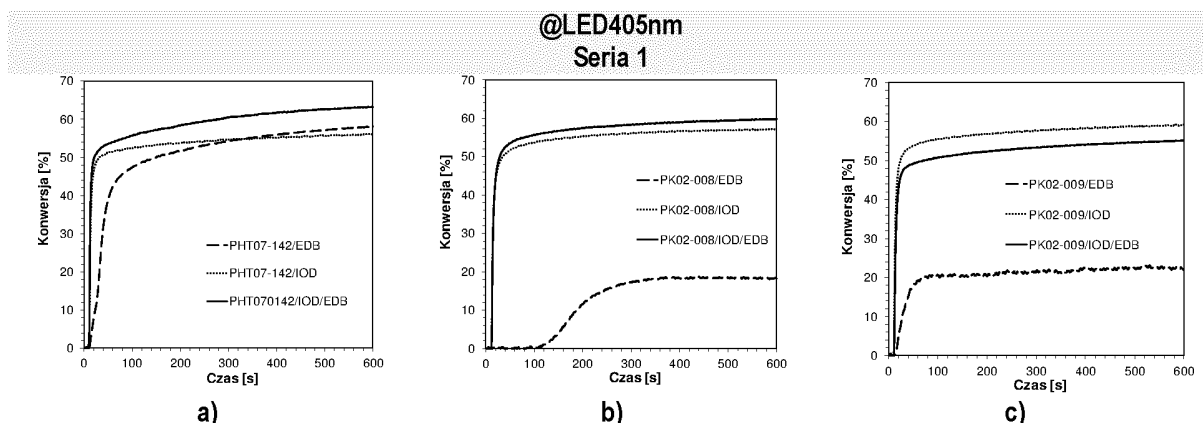
Tabela 6. Porównanie efektywności fotopolimeryzacji rodniowej dla monomeru akrylanowego TMPTA z udziałem dwuskładnikowego systemu fotoinicjującego opartego o sól diaryljodoniową Speedcure® 938 oraz odpowiednią badaną pochodną 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu w roli fotosensybilizatora pod wpływem naświetlania światłem o długości fali z zakresu widzialnego zlokalizowanego przy $\lambda = 405$ nm, a także $\lambda = 420$ nm.

Seria	Związek	Konwersja monomeru TMPTA przy 405nm [%]	Konwersja monomeru TMPTA przy 420nm [%]
I	PHT07-142	50	57
	PK02-008	30	27
	PK02-009	44	53
	PK02-017	56	57
	PK02-018	44	44
	PK05-158	55	46
II	PHT07-147	47	55
	PK02-008-Me	32	30
	PK02-009-Me	42	50
	PK02-017-Me	52	54
	PK02-018-Me	41	42
	PK05-158-Me	50	52
III	PHT07-154	45	55
	PHT07-155	37	29
	PHT07-181	56	53

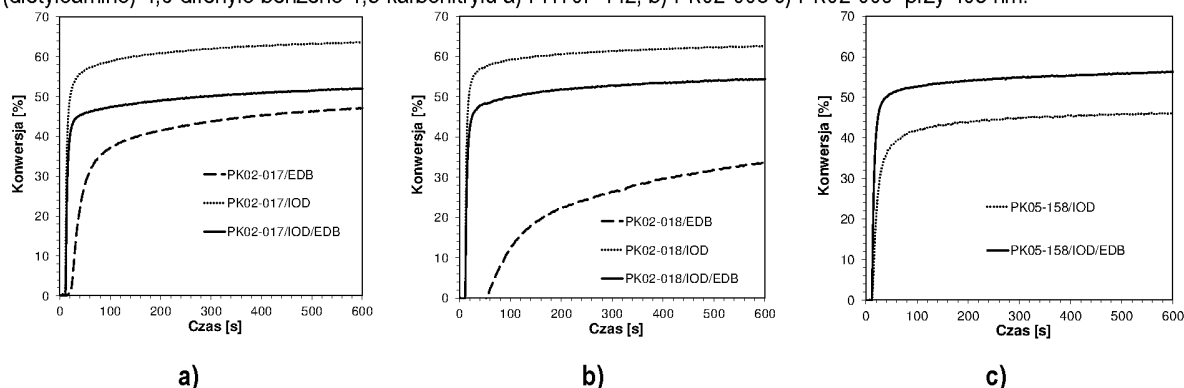
Referencja	PHT07-129	13	bp
bp – brak polimeryzacji			

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

Kolejnym etapem były badania przydatności pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu jako składników systemów fotoinicjujących do fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA w obecności soli jodoniowej (IOD) oraz aminy (EDB), jak również porównanie układów trójskładnikowych z dwuskładnikowymi. Badania wykonano dla układów składających się z soli jodoniowej SpeedCure® 938 (IOD - stężenie 1%) i fotokatalizatorów (stężenie (0,5%) oraz aminy EDB (1,5%). Wyniki porównano z układami dwuskładnikowymi składających się z soli jodoniowej SpeedCure® 938 (stężenie 1%) i fotokatalizatorów (stężenie (0,5%) oraz aminy EDB (1,5%) i fotokatalizatorów (stężenie (0,5%).



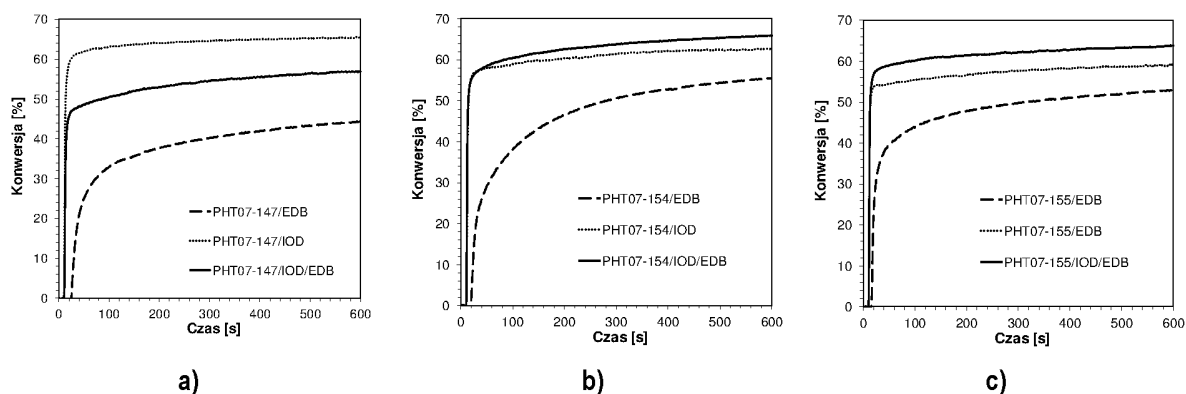
Wykres 22. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu a) PHT07-142, b) PK02-008 c) PK02-009 przy 405 nm.



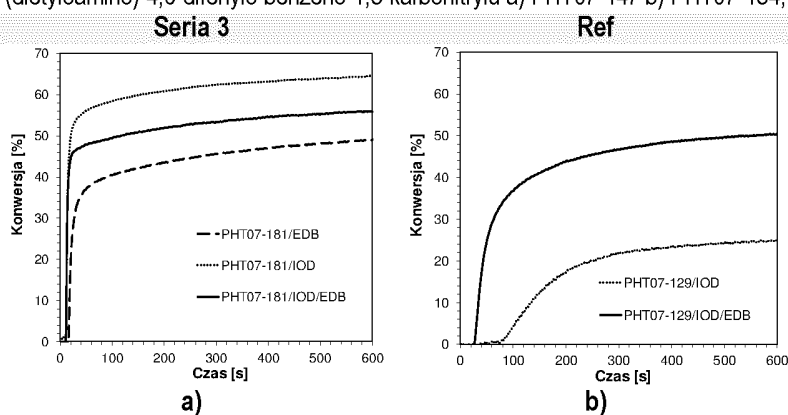
Wykres 23. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu a) PK02-017, b) PK02-018, c) PK05-158 przy 405 nm.

Seria 2

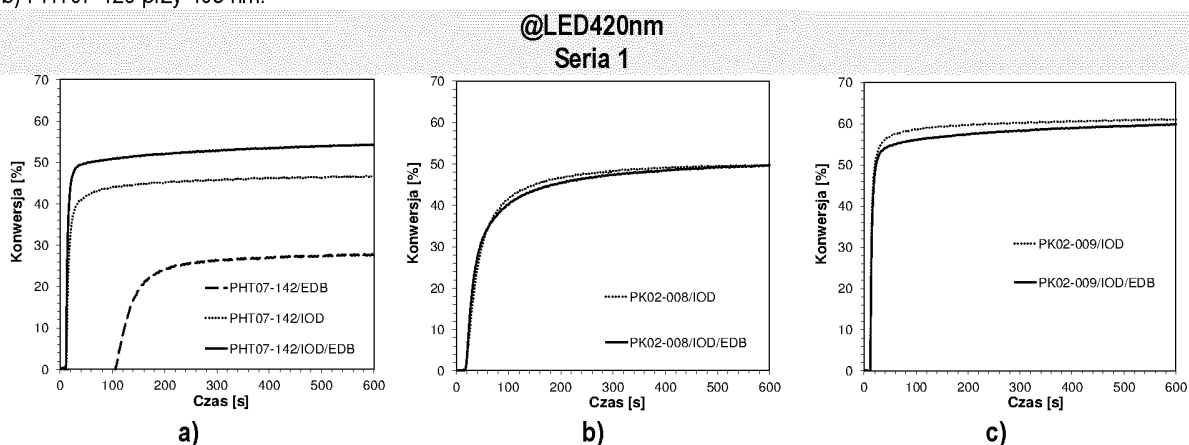
Seria 3



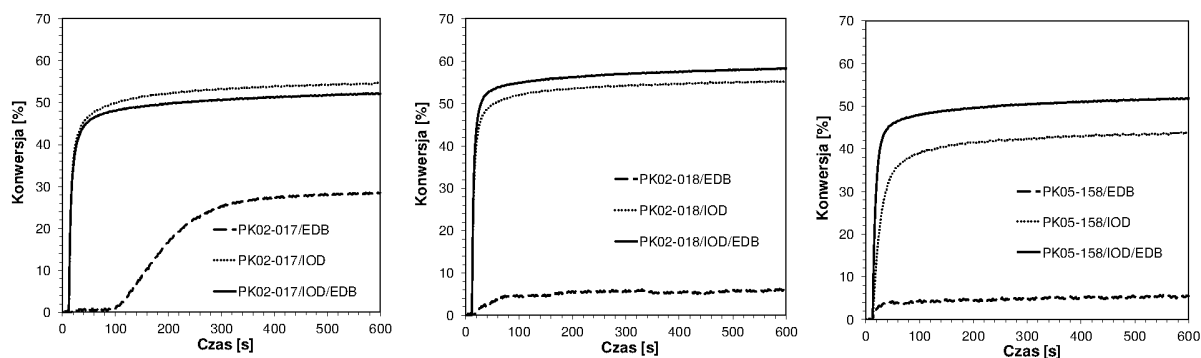
Wykres 24. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu a) PHT07-147 b) PHT07-154, c) PHT07-155 przy 405 nm.



Wykres 25. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu a) PHT07-181 b) PHT07-129 przy 405 nm.



Wykres 26. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu a) PHT07-142, b) PK02-008 c) PK02-009 przy 420 nm.



a)

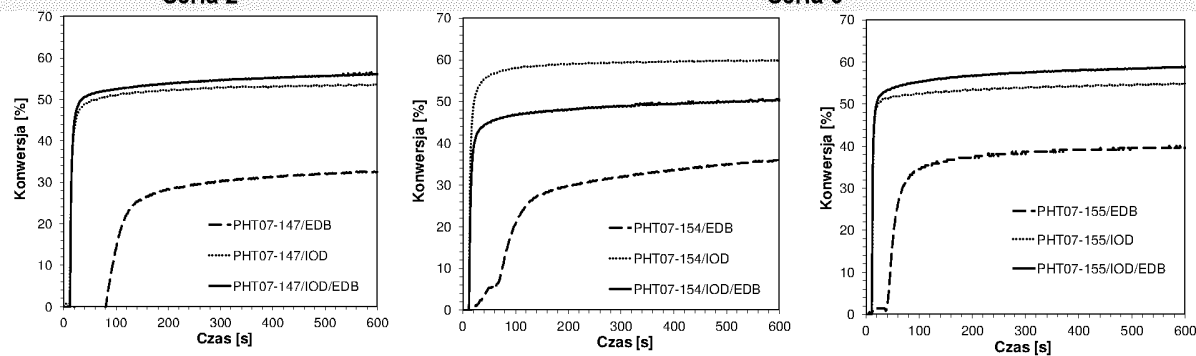
b)

c)

Wykres 27. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu a) PK02-017, b) PK02-018, c) PK05-158 przy 420 nm.

Seria 2

Seria 3



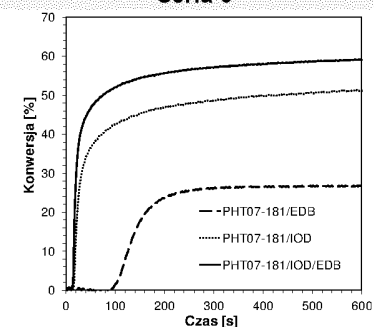
a)

b)

c)

Wykres 28. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu a) PHT07-147 b) PHT07-154, c) PHT07-155 przy 420 nm.

Seria 3



a)

Wykres 29. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru akrylanowego TMPTA dla dwu- i trójskładnikowych systemów inicjujących złożonych z soli diarylojodoniowej (IOD), aminy (EDB) oraz pochodnych 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu a) PHT07-181 przy 420 nm.

Tabela 7. Porównanie efektywności fotopolimeryzacji rodnikowej dla monomeru akrylowego TMPTA z udziałem dwu- i trójskładnikowych i trójskładnikowych systemów fotoinicjujących opartych o sól diaryljodoniową Speedcure® 938 (IOD 1%), aminę (EDB, 1,5%) oraz odpowiednią badaną pochodną 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu (0,5%) w roli fotosensybilizatora pod wpływem naświetlania światłem o długości fali z zakresu widzialnego o przy $\lambda = 405 \text{ nm}$ i $\lambda = 420 \text{ nm}$.

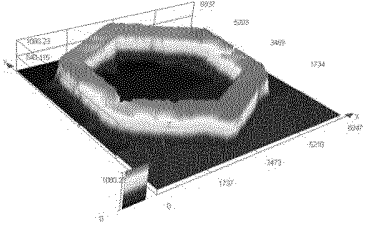
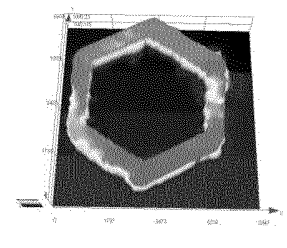
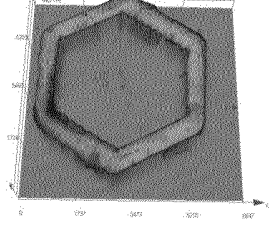
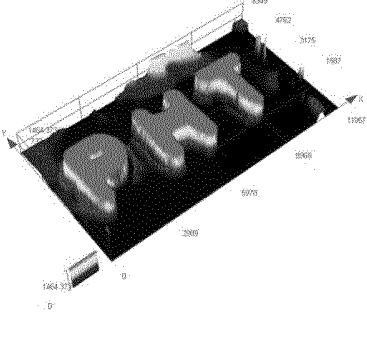
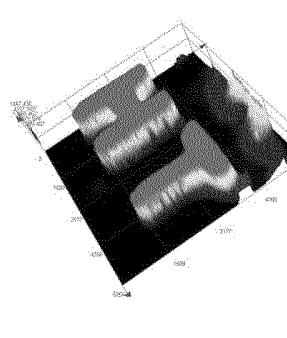
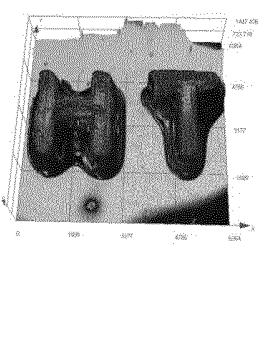
Seria	Związek	Konwersja monomeru TMPTA [%]					
		@405nm			@420nm		
		IOD	EDB	IOD/EDB	IOD	EDB	IOD/EDB
I	PHT07-142	56	58	63	47	28	54
	PK02-008	57	18	60	50	bp	50
	PK02-009	59	22	55	61	bp	60
	PK02-017	64	47	52	55	28	52
	PK02-018	63	34	54	55	6	58
	PK05-158	46	bp	56	44	5	52
II	PHT07-147	65	44	57	53	33	56
	PK02-008-Me	54	15	55	44	18	46
	PK02-009-Me	52	18	54	46	20	47
	PK02-017-Me	56	41	58	47	38	45
	PK02-018-Me	60	30	61	51	28	50
	PK05-158-Me	51	24	53	42	20	44
III	PHT07-154	63	55	66	60	36	50
	PHT07-155	59	53	64	55	40	59
	PHT07-181	65	49	56	51	27	59
ref	PHT07-129	25	bp	50	bp	bp	bp

bp – brak polimeryzacji

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

Eksperymenty druku 3D przeprowadzono przy użyciu drukarki laserowej NEJE DK-8-KZ 1000 mW z diodą laserową 405 nm o intensywności $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Przygotowane kompozycje nałożono na szkiełko mikroskopowe z prostokątną formą i prowadzono proces fotopolimeryzacji na powietrzu. Kompozycje składające się z odpowiedniej pochodnej 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu oraz soli jodoniowej Speedcure® 938 zostały zastosowane podczas drukowania z mieszaniny monomerów akrylanowego TMPTA oraz epoksydowego CADE w stosunku 1:1. Kompozycje składały się z 1 grama monomeru (w przypadku fotopolimeryzacji hybrydowej dodano sumarycznie 1g monomerów), handlowego fotoinicjatora Speedcure® 938 w ilości 10 mg, co stanowiło 1% wagowy oraz 1 mg pochodnej 2-(dietyloamino)-4,6-difenylo-benzono-1,3-karbonitrylu, co stanowiło 0,1% wagowy całości kompozycji (co wynosiło odpowiednio $3,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Do druku 3D zastosowano najpierw kompozycje, które zawierały monomer akrylanowy TMPTA, sól difenylojodoniową Speedcure® 938 oraz pochodną PHT07-142 (seria I) lub pochodną PHT07-154 (seria III). Otrzymane wydruki charakteryzowały się bardzo dobrą jakością oraz rozdzielczością. Wydruki otrzymano w bardzo krótkim czasie (ok. 1 min). Otrzymane w trakcie badań wydruki z kompozycji hybrydowych charakteryzowały się najwyższą rozdzielczością. Otrzymane próbki poddano analizie mikroskopowej (Tabela 9).

Tabela 9. Wydruk uzyskany po eksperymencie drukowania 3D z wykorzystaniem kompozycji opartej o monomer TMPTA polimerizujący według mechanizmu fotopolimeryzacji rodnikowej z wykorzystaniem systemu fotoinicjującego złożonego z soli diarylojodoniowej Speedcure 938® (15wag.) oraz związku PK08-023 (0,1%wag.).

MONOMER + SYSTEM INICJUJĄCY		WYDRUK 3D obserwowany pod mikroskopem cyfrowym DSX1000 (Olympus) o wysokiej rozdzielczości i telecentrycznym układzie optycznym gwarantujący wyjątkową dokładność pomiarów dedykowany do zaawansowanej analizy struktur 3D oraz 2D.		
CADE/TMPTA (1:1)	Speedure® 938 + PHT07-142			
		WYDRUK-fotografia w świetle dziennym		
CADE/TMPTA (1:1)	Speedure® 938 + PHT07-154			
		WYDRUK-fotografia w świetle dziennym		

Przykład 6. Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (CRP)

Przykład 6A. Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (CRP), pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu jako fotokatalizatory inicjujące procesy fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (foto- ATRP)

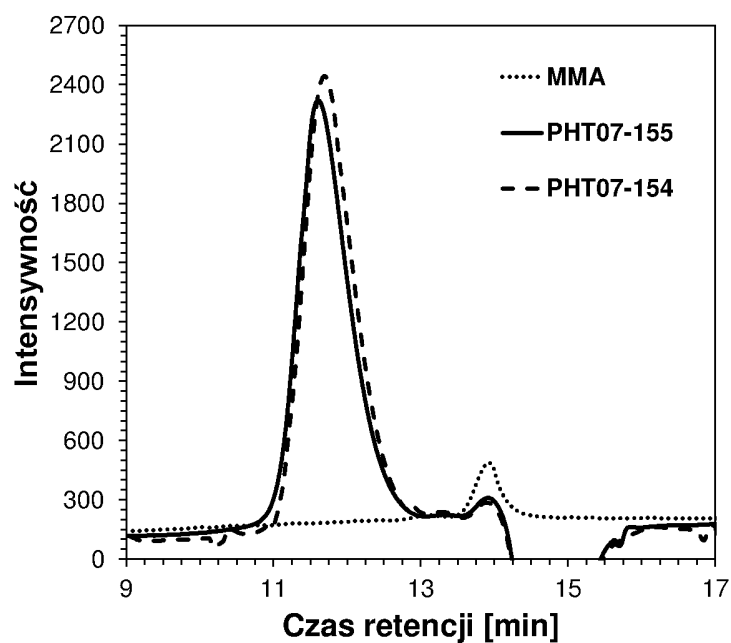
Polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (foto-ATRP) metakrylanu metylu (MMA) prowadzono w obecności bromku alkilowego EBPA α -bromofenylooctanu etylu (0,062 mmol, 1 eq) oraz katalizatora będącego pochodną 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu (0,006 mmol, 0,1eq) w atmosferze gazu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

Tabela 8. Dane dla procesów foto-ATRP w obecności pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu podczas naświetlania LED@405nm.

Seria	Akronim	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	M _w /M _n
I	PHT07-142	21,35	17,50	1,22
	PK02-017	22,63	14,32	1,58
	PK05-158	42,10	29,65	1,42
	PK02-009	15,04	10,42	1,31
	PK02-008	32,14	21,35	1,51
	PK02-018	30,85	21,28	1,45
II	PHT07-147	42,10	28,07	1,5
	PK02-017-Me	24,78	20,82	1,19
	PK05-158-Me	25,58	19,23	1,33
	PK02-009-Me	21,45	14,79	1,45
	PK02-008-Me	19,56	14,82	1,32
	PK02-018-Me	44,20	34,53	1,28
III	PHT07-154	33,33	25,66	1,30
	PHT07-181	29,97	21,11	1,42
	PHT07-155	52,40	39,10	1,34

Przykład 6B. Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (CRP), pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu jako fotokatalizatory inicjujące procesy fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (foto-RAFT)

Polimeryzację rodnikową z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (foto - RAFT) metakrylanu metylu (MMA) prowadzono w obecności czynnika RAFT - CPADB (0,04 mmol, 1 eq) oraz katalizatora będącego pochodną 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu (0,004 mmol, 0,1eq) w atmosferze gazu obojętnego - argonu. Kompozycję szczelnie zamkniętą w fiolce naświetlano diodą LED@405nm (intensywność ok. 217 mW·cm⁻²) przez 5,5 godziny. Masy cząsteczkowe oraz dyspersyjność określano na podstawie chromatografii żelowej GPC. Zastosowano system GPC - chromatograf Shimadzu wyposażony w pompę LC-20AD, odgazowywacz DGU-20A3R, ręczną pętlę zaworu 25 ml, termostat CTO-10AS VP, zestaw 2 kolumn Phenogel oraz detektor liniowy RID-10A, jako eluent wykorzystano tetrahydrofuran.



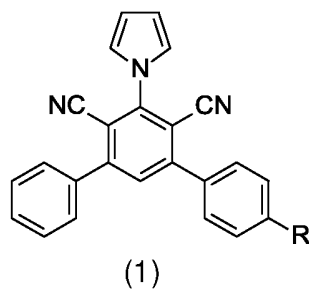
Wykres 30. Chromatogramy dla otrzymanych polimerów po procesie fotoRAFT w obecności CPADB oraz fotokatalizatorów PHT07-155 oraz PHT07-154.

Tabela 9. Dane dla procesów foto-RAFT w obecności wybranych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikabonitrylu podczas naświetlania LED@405nm.

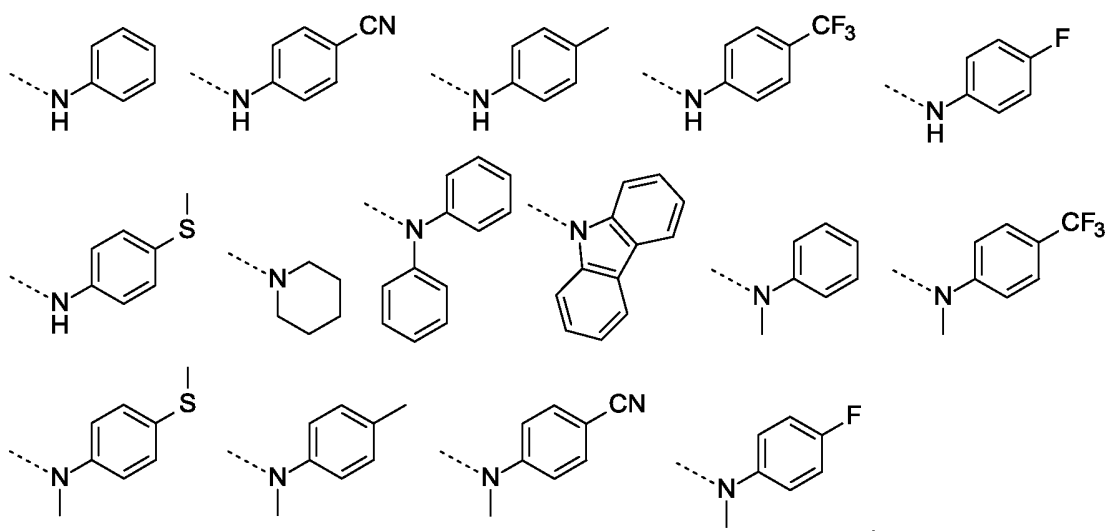
Seria	Akronim	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	M _w /M _n
I	PHT07-142	9004	6821	1,32
	PK02-017	8161	5628	1,45
	PK05-158	11738	7825	1,5
	PK02-009	7056	5831	1,21
	PK02-008	7708	6532	1,18
	PK02-018	7697	5921	1,3
II	PHT07-147	9386	6175	1,52
	PK02-017-Me	7256	5625	1,29
	PK05-158-Me	6536	4989	1,31
	PK02-009-Me	8253	6821	1,21
	PK02-008-Me	9438	7043	1,34
	PK02-018-Me	8915	5865	1,52
III	PHT07-154	7783	5663	1,37
	PHT07-181	8328	6035	1,38
	PHT07-155	8627	6168	1,39

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związki wybrane z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

4-fenyl-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

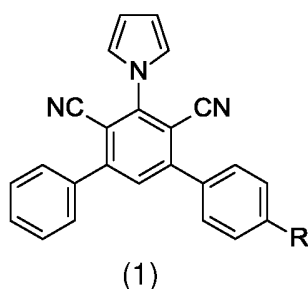
4-fenyl-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

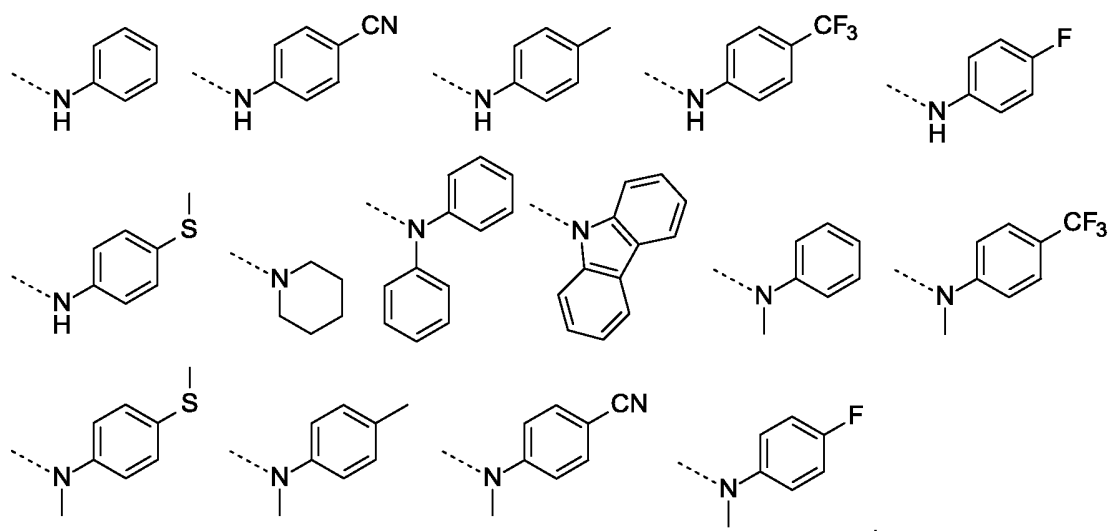
4-fenyl-6-(4-karbazol-9-ylofenyl)-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl.

2. Sposób wytwarzania nowych pochodnych 4,6-difenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związków wybranych z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometilo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitril,

4-[4-(4-cyanoanilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(*N*-metilolanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitril,

4-fenyl-6-[4-[N-metil-4-(trifluorometil)anilino]fenil]-2-pir-1-yl-benz-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzo-1,3-dikarbonitril,

4-[4-(4-cyano-*N*-metylo-anilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

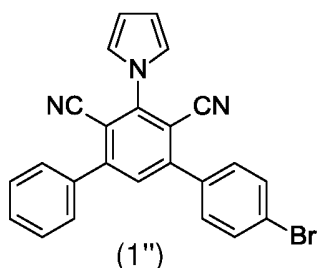
4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metilo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-[4-(N-feniloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitril,

4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

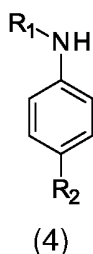
4-fenilo-6-[4-(1-piperidilo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitril

znamienny tym, że 4-(4-bromofenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl o wzorze (1'')



poddaje się reakcji sprzęgania z aminą, którą jest, w zależności od otrzymywanego związku:

A1) amina o wzorze ogólnym (4)



w którym podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, grupę cyjanową, grupę metylową, grupę trifluorometylową, atom fluoru, grupę metylosulfanylową, a podstawnik R_1 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub grupę fenylową;

A2) piperydyna;

A3) karbazol,

przy czym reakcję prowadzi się w obecności następujących odczynników:

a) czynnika alkalicznego wybranego z grupy obejmującej węglan(IV) cezu Cs_2CO_3 , węglan sodu Na_2CO_3 , węglanu potasu K_2CO_3 , tertbutanolan potasu KOt-Bu , tertbutanolan sodu NaOt-Bu , piwalan cezu CsOPiv , octan potasu KOAc , trietyloaminę Et_3N , fosforan(V) potasu)

b) dwuskładnikowego katalizatora palladowego składającego się z octanu palladu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ lub Bis (dibenzylidenoaceton)palladu (0) – $\text{Pd}(\text{dba})_2$ z odpowiednim ligandem wybranym spośród następujących: 4,5-bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten – Xantphos, 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-diizopropoksybifenyl - RuPhos, (2-bifenylo)di-*tert*-butylofosfina – JohnPhos, (2-bifenylo) dicykloheksylo-fosfina – CyJohn Phos, 2-dicykloheksylofosfino-2'- (*N,N*-dimetyloamino)-bifenyl – Dave Phos, tri-*o*-tolilofosfina, tri-*tert*-butylofosfina, 2-di-*tert*-butylofosfino-2',4',6'-triizopropylbifenyl – *t*Bu XPhos, 1,1'-ferrocenodiylo-bis (difenylofosfina) – dppf, 1,1'-binaftaleno-2,2'-diylo bis (difenylofosfina) – BINAP

lub c) jednoskładnikowego katalizatora palladowego wybranego spośród następujących: chloro(2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropyl-1,1'-bifenylo)[2-(2'-amino-1,1'-bifenylo)]pallad(II) - XPhos Pd G2, chlorek (2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropyl-1,1'-bifenylo) [2-(2-aminoetylo) fenylo] palladu(II) – Xphos Pd G1, chloro (2-dicykloheksylofosfino-2',6'-diizopropoksy-1,1'-bifenylo) [2-(2'-amino-1,1'-bifenylo)] pallad (II) - RuPhos Pd G2, metanosulfonian (2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropyl-1,1'-bifenylo)[2-(2'-amino-1,1'-bifenylo)] palladu(II) - XPhos Pd G3

i d) rozpuszczalnika wybranego spośród toluenu dioksanu, tetrahydrofuranu THF, *tert*-butanolu *t*-BuOH, dimetyloformamidu DMF i izopropanolu *i*PrOH),

które to chemikalia miesza się razem w atmosferze gazu obojętnego argonu lub azotu i ogrzewa się 12h w temperaturze 120°C, monitorując reakcję przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej TLC, stosując mieszaninę heksanu i octanu etylu jako eluent oraz płytki aluminiowe z naniesionym żelazem krzemionkowym ze znacznikiem fluorescencyjnym 254nm, po czym do reaktora dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję octanem etylu, następnie połączone warstwy organiczne przemywa się solanką, suszy się nad Na₂SO₄, odpędza się rozpuszczalnik i produkt reakcji oczyszcza się w kolumnie chromatograficznej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny** tym, że jako czynnik alkaliczny stosuje się węglan(IV) cezu Cs₂CO₃, jako katalizator stosuje się octanu palladu Pd(OAc)₂ z ligandem 4,5-bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten – Xantphos lub jednoskładnikowy katalizator palladowy chloro(2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropyl-1,1'-bifenylo)[2-(2'-amino-1,1'-bifenylo)]pallad(II) - XPhos Pd G2, jako rozpuszczalnik stosuje się toluen, a chemikalia miesza się w atmosferze argonu.

4. Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierające sole oniowe i fotosensybilizator, **znamiennie tym**, że zawierają

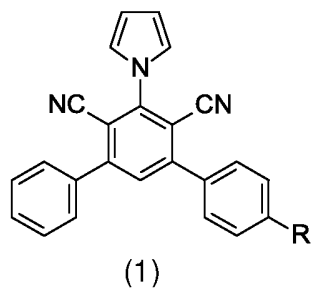
a) co najmniej jedną sól oniową wybraną spośród następujących:

— sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylo-jodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropyl-4'-difenylojodoniowego;

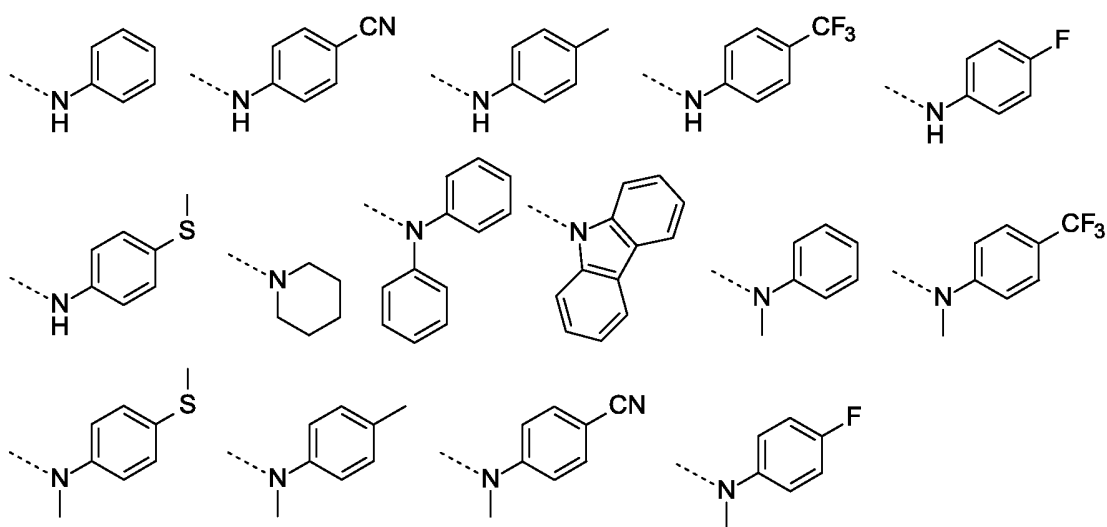
— sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu triarylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu triarylosulfoniowego;

oraz

b) co najmniej jeden fotosensybilizator wybrany z grupy nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikabonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest co najmniej jeden związek wybrany z grupy obejmującej:

4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-(N-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

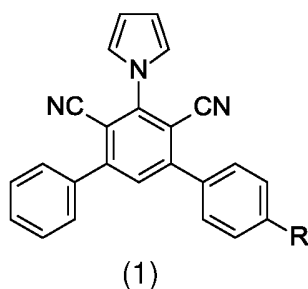
4-fenylo-6-(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

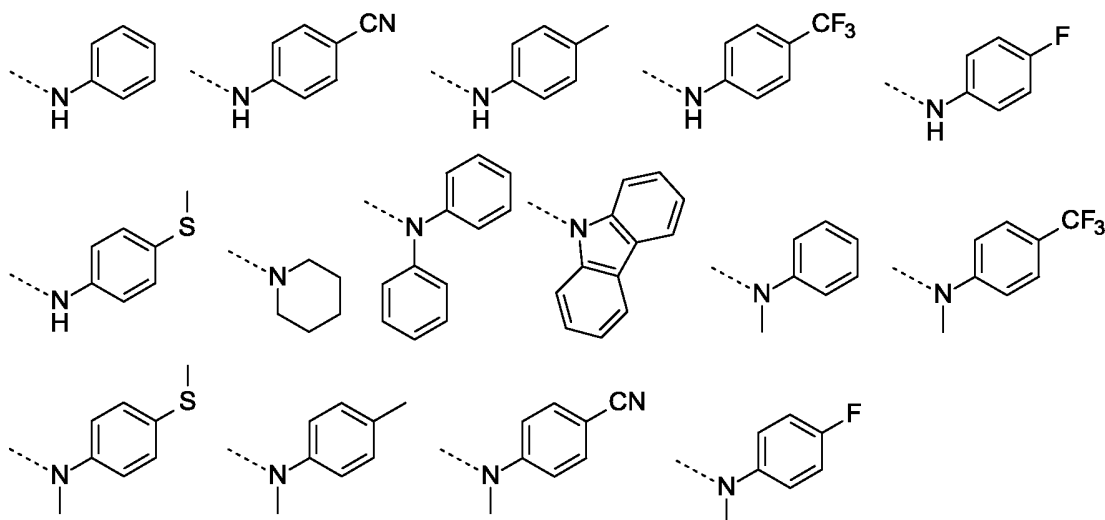
przy czym stosunek molowy fotosensybilizatora do soli oniowej zawarty jest w granicach od 2 do 0,001.

5. Systemy według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że sól oniowa wybrana jest z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylo-jodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylo-difenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego.

6. Zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



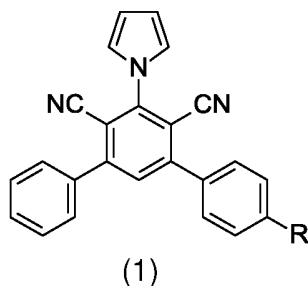
to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(*N*-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

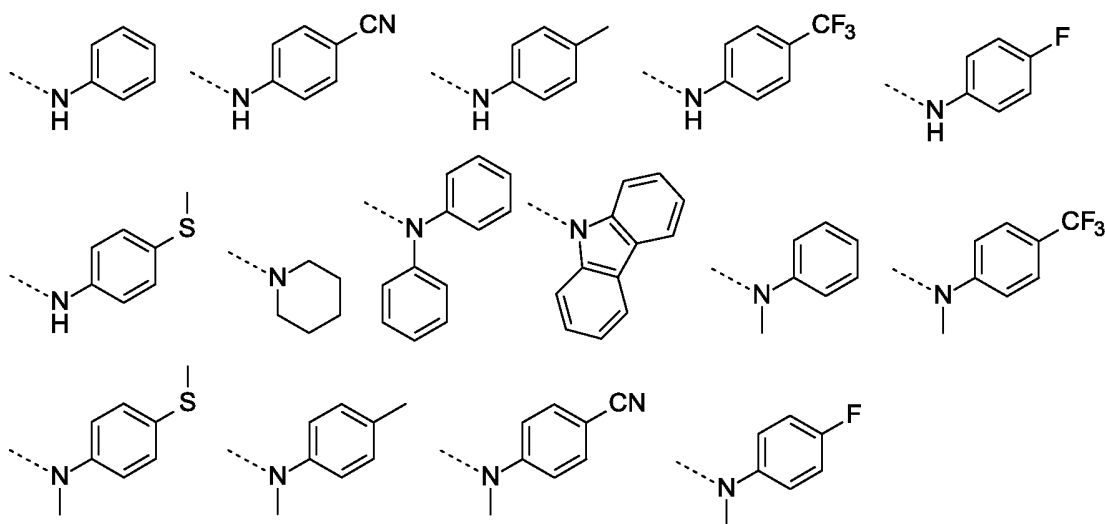
4-fenilo-6-[4-(1-piperidyl)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotosensybilizatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierających sole oniove wybrane z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenylboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego, w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do soli oniovej zawarty jest w granicach od 2 do 0,001.

7. Zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

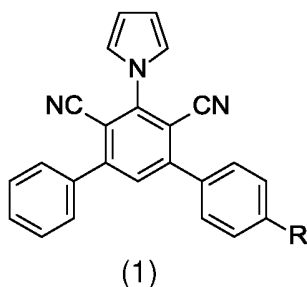
4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

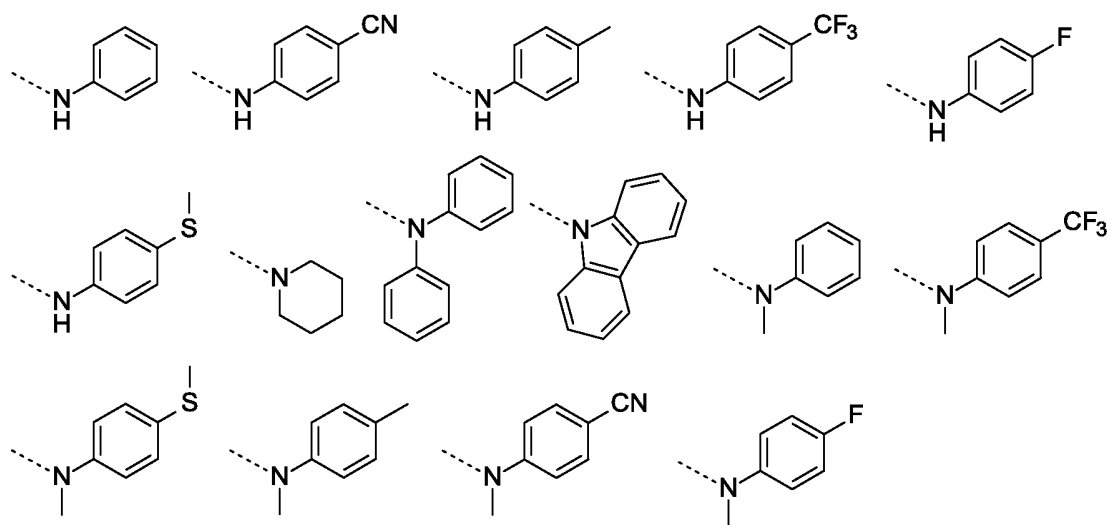
4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenylo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenylo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotosensybilizatorów stanowiących składnik w dwuskładnikowych systemach fotoinicjujących do inicjowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej w zakresie długości fal światła widzialnego, zawierających drugi składnik w postaci aminy, pełniącej rolę koinicjatora - donora protonów, w postaci 4-(dimetyloamino)benzoesu etylu, w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do aminy zawarty jest w granicach od 1 do 8.

8. Nowe dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące do inicjowania fotopolimeryzacji rodnikowej, **znamiennie tym**, że zawierają jako fotosensybilizatory nowe pochodne 4,6-difenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związki, które wybrane są z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilino-fenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-6-[4-(4-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-6-[4-(4-fluoroanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-6-[4-(N-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-6-[4-(N-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-6-[4-(N,4-dimetyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjano-N-metylo-anilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-6-[4-(4-fluoro-N-metylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenyl-6-[4-(N-fenylloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

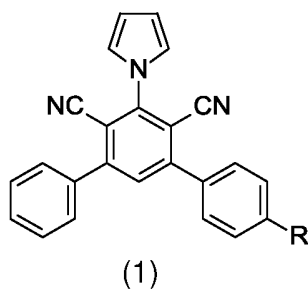
4-fenylo-6-(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

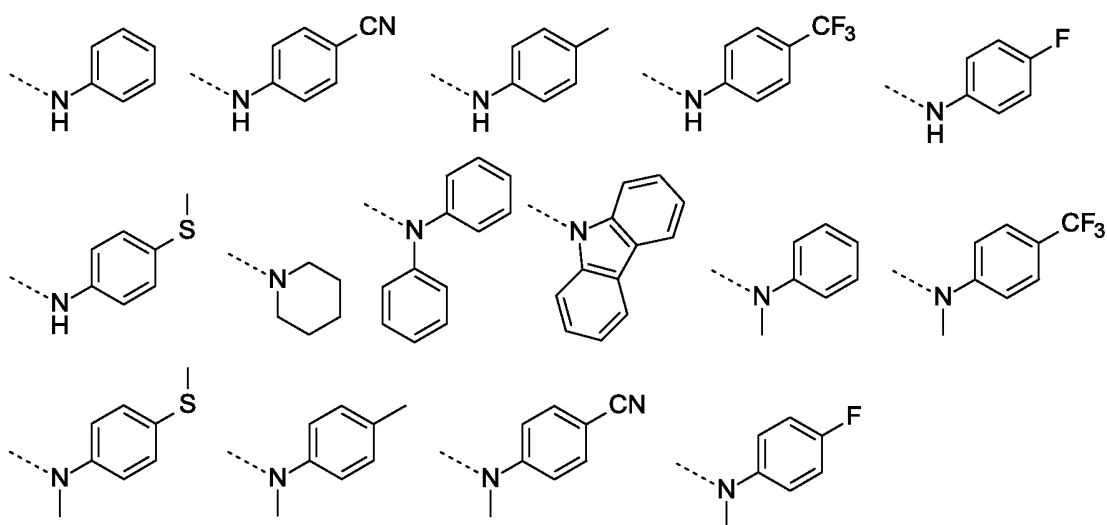
oraz zawierają aminę: 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu, pełniącą rolę koinicjatora - donora protonów,

w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do aminy zawarty jest w granicach od 1 do 8.

9. Zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

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

4-fenylo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenylo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(4-fluoroanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(N-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(N-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(N,4-dimetyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjano-N-metylo-anilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(4-fluoro-N-metylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(N-fenyl-anilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-(4-karbazol-9-yl-fenyl)-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

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

oraz

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

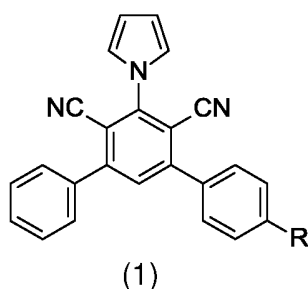
10. Nowe trójskładnikowe systemy fotoinicjujące do inicjowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej, w zakresie długości fal światła widzialnego, **znamiennie tym**, że zawierają:

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

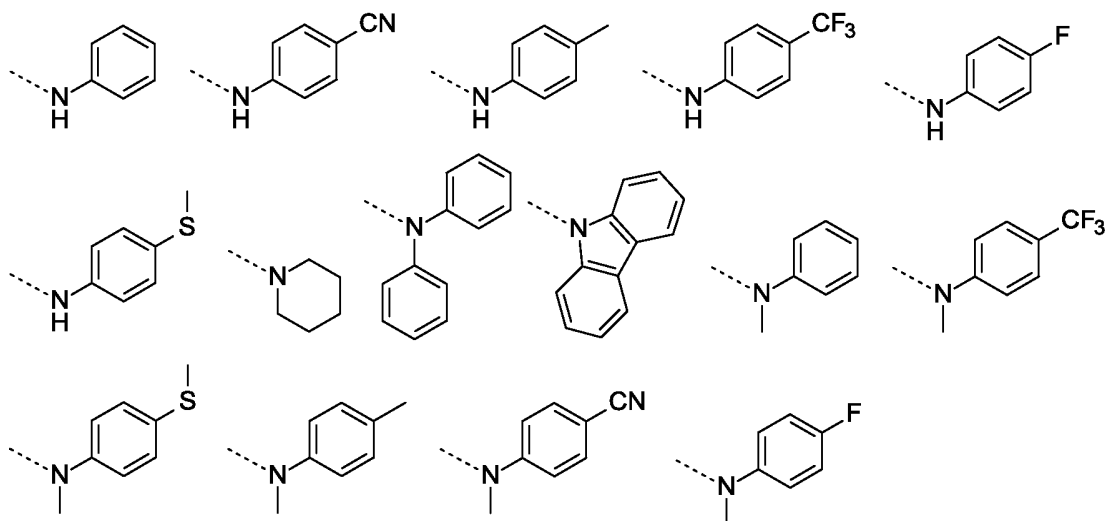
izopropylodifenylojodoniowego i spośród soli sulfoniowych: heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego,

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

- fotosensybilizator wybrany spośród nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związek, który wybrany jest z grupy obejmującej:

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

4-fenyl-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl,

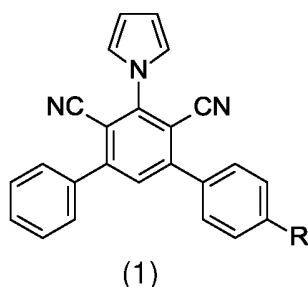
4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenyl-6-[4-(4-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

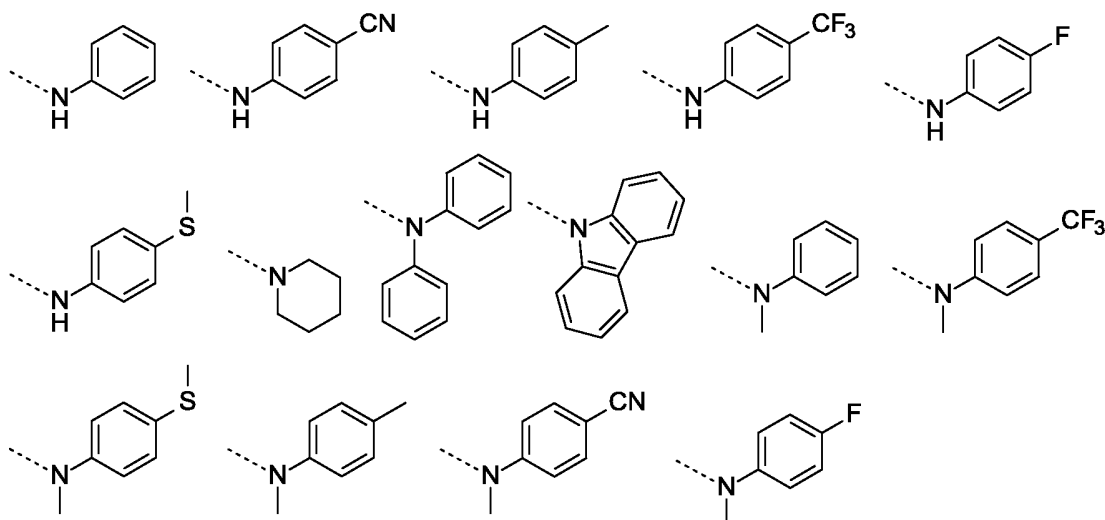
4-[4-(4-cyjanoanilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*-metyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenylo]-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-(4-karbazol-9-ylofenylo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenylo-6-[4-(1-piperidylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

11. Zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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



to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

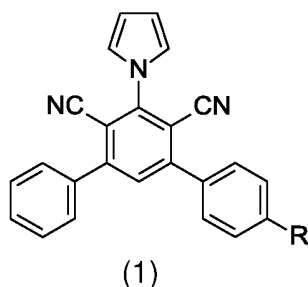
- 4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjano-N-metylo-anilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-N-metylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-feniloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotokatalizatorów w systemach do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w zakresie długości fal światła widzialnego, które zawierają inicjator polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu - α -bromofenylooctan etylu lub 2-bromoizomaślan etylu lub 2-bromopropionitryl, α -bromoizomaślan metylu, α -bromoizomaślan *tert*-butylu, bromek 2-bromoizobutyrylu, w których to systemach stosunek molowy fotokatalizatora do inicjatora zawarty jest w granicach od 1 do 10.

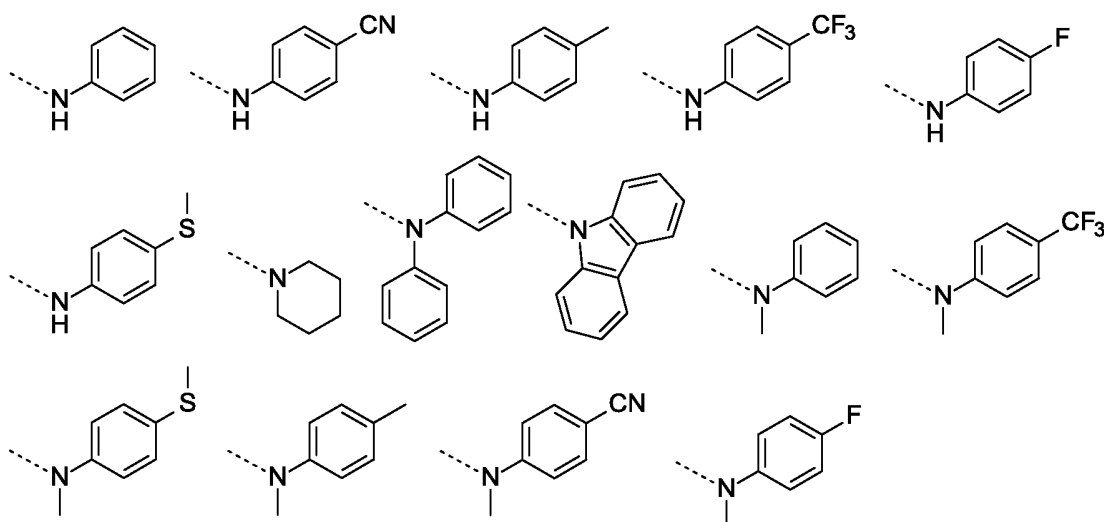
12. Nowe systemy do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, w zakresie długości fal światła widzialnego, **znamiennie tym**, że zawierają:

- inicjator polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu - α -bromofenylooctan etylu lub 2-bromoizomaślan etylu lub 2-bromopropionitryl, α -bromoizomaślan metylu, α -bromoizomaślan *tert*-butylu, bromek 2-bromoizobutyrylu,

- fotokatalizator wybrany spośród nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



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

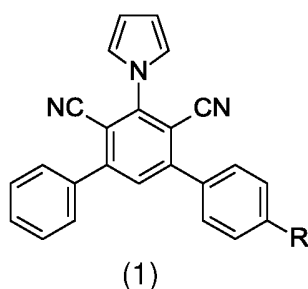


to jest związek, wybrany z grupy obejmującej:

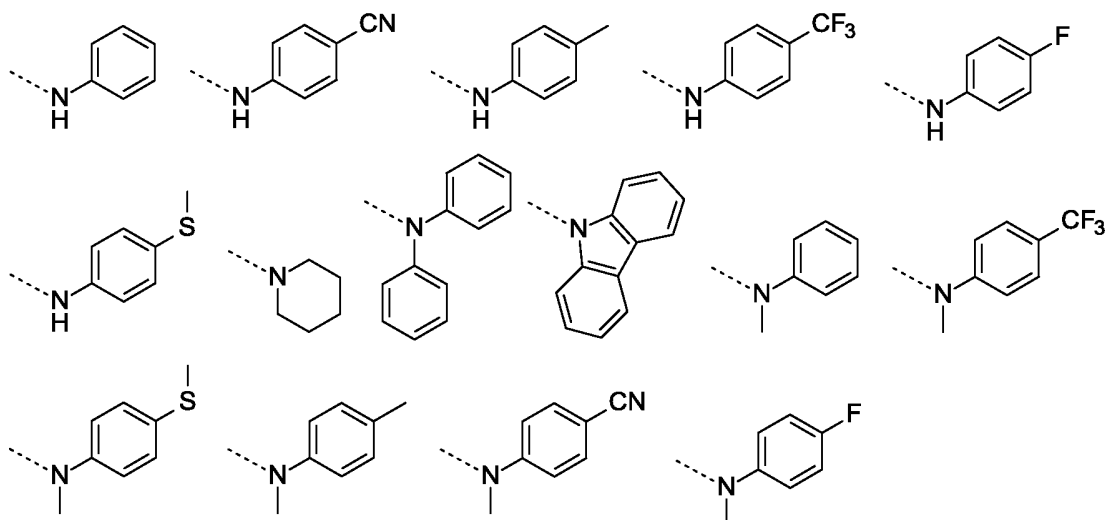
4-(4-anilino-fenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-2-pirol-1-yl-6-[4-(4-(trifluorometylo)anilino)fenyl]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(4-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(4-fluoroanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(*N*-metyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-[*N*-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(*N*-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(*N*,4-dimetyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-[4-(4-cyjano-*N*-metylo-anilino)fenyl]-6-fenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(4-fluoro-*N*-metylo-anilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(*N*-fenyloanilino)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-(4-karbazol-9-ylofenyl)-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
 4-fenyl-6-[4-(1-piperidylo)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

13. Zastosowanie nowych pochodnych 4,6-difenyl-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1)



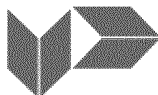
w którym podstawnik R oznacza jedno z poniższych ugrupowań, w których linia przerywana oznacza wiązanie:



to jest związków, które wybrane są z grupy obejmującej:

- 4-(4-anilino-fenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-2-pirol-1-ylo-6-[4-[4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metylosulfanyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjanoanilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoroanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-[N-metylo-4-(trifluorometylo)anilino]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-metylo-4-metylosulfanylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N,4-dimetyloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-[4-(4-cyjano-N-metylo-anilino)fenilo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(4-fluoro-N-metylo-anilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(N-feniloanilino)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-(4-karbazol-9-ylofenilo)-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenilo-6-[4-(1-piperidylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

jako fotokatalizatorów w systemach do inicjowania procesów fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (foto-RAFT) w zakresie długości fal światła widzialnego, które zawierają czynnik RAFT - 4-Cyjano-4-(fenylokarbonotioilolio) kwas pentanowy (CPADB), 2-(dodecyloitiokarbonylotioilolio)- kwas 2-metylopropionowy (DDMAT), benzoditionian 2-fenylopropan-2-ylu, w których to systemach stosunek molowy fotokatalizatora do inicjatora zawarty jest w granicach od 1 do 10.


SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.441158

Klasyfikacja zgłoszenia: C07D 207/327 (2006.01) C07D 401/10 (2006.01) C07D 403/10 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C07D 207, C07D 401, C07D 403, 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.