

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 243019 B1

(12) Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434741**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.24 BUP 04/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.05 WUP 23/2023**

(51) MKP:

C07D 295/096 (2006.01)

C07D 295/135 (2006.01)

C07D 295/155 (2006.01)

C07D 295/04 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JOANNA ORTYL, Złotniki, PL

EMILIA HOLA, Brzeście, PL

MARIUSZ GALEK, Kraków, PL

ALICJA GRUCHAŁA, Brzeszcze, PL

(74) Pełnomocnik:

Anna Doskoczyńska-Groyecka, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikabonitrylu, sposób wytwarzania pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikabonitrylu, kompozycje fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej oraz zastosowania pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikabonitrylu

PL 243019 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Niniejszy wynalazek dotyczy pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu, sposobu wytwarzania pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu, kompozycji fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej oraz zastosowań pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu.

Kompozycje fotoinicjujące według wynalazku mogą mieć zastosowanie do fotoinicjowania światłem z zakresu ultrafioletu oraz z zakresu widzialnego procesów fotopolimeryzacji 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.

STAN TECHNIKI

A: Sensory fluorescencyjne (sondy fluorescencyjne) do monitorowania zmian parametrów środowiskowych takich jak lepkość i polarność, stopień polimeryzacji.

Obecnie techniki fotochemiczne wykorzystujące zjawisko fluorescencji nabierają coraz większego znaczenia w różnych dziedzinach nauki, począwszy od biologii molekularnej a skończywszy na chemii polimerów. Współczesne zastosowanie fluorescencji w chemii polimerów dotyczy zarówno procesów polimeryzacji jak i fotopolimeryzacji a także metod kontroli procesów polimeryzacji oraz charakteryzacji otrzymywanych tworzyw sztucznych ((1) Pączkowski J. Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie Toruń 2003). Rozwój technik fotochemicznych w chemii polimerów nastąpił wraz z rozwojem technologii fluorescencyjnych sond molekularnych, zwanej również w skrócie technologią FPT (Fluorescence Probe Technology). W chemii polimerów technologia FPT wykorzystywana jest w zakresie monitoringu postępu procesów polimeryzacji i fotopolimeryzacji, jak również kontroli jakości surowców stosowanych do produkcji polimerów oraz parametrów gotowych już polimerów ((2) Popielarz R., Neckers D.C., Proceedings Rad.Tech. 1996, 271). Ponadto, zaczęto ją stosować do optymalizacji procesów polimeryzacji powłok polimerowych oraz ilościowej oceny sprawności nowych fotoinicjatorów polimeryzacji ((3) Flu S., Popielarz R., Neckers D.C. Macromolecules 1998, 31, 4107). Technika FPT posiada szereg zalet, których pozbawione są tradycyjne metody kontroli postępu polimeryzacji, jest metodą niedestruktywną o wysokiej czułości, charakteryzującą się krótkim czasem odpowiedzi ($< 10-8$ s) ((4) Itagaki H., Hohe K., Mitra I., Progress in Polymer Science 1990, 15: 361-424; (5) Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C., Chemistry European Journal 2005, 11: 4314-4325). Ponadto, co jest bardzo istotne, może być wykorzystywana do pomiarów przebiegu procesów polimeryzacji zarówno w laboratorium (off-line) jak i w liniach produkcyjnych (on-line), gdzie polimeryzowana kompozycja często jest w ruchu względem urządzenia pomiarowego. Technologia FPT (Fluorescence Probe Technology) ((6) US 5955002; (7) WO9530890) opiera swe działanie na zastosowaniu fluorescencyjnych sond molekularnych, które reagują na zmiany zachodzące w ich mikrootoczeniu. Podstawą technologii FPT jest pomiar zmian charakterystyki fluorescencji sondy, dodawanej w ilości 0.01-0.5% do badanego układu, w miarę zmian zachodzących w badanym układzie. Związki chemiczne wykorzystywane w roli sond fluorescencyjnych winny wykazywać zdolność do zmiany charakterystyki fluorescencji wraz ze zmianami właściwości ich otoczenia. Dlatego sondami fluorescencyjnymi w tym rozumieniu określa się jedynie te związki, których właściwości fotofizyczne i fotochemiczne zależą od właściwości fizykochemicznych mikrootoczenia ((8) Pączkowski J., Polimery 2005; 50: 520-529). Sondy fluorescencyjne zwykle reagują na zmiany mikrolepkości i/lub polarności otoczenia i w ten sposób działają jak czujniki molekularne, w których do przenoszenia informacji pomiędzy czujnikiem i urządzeniem pomiarowym służą kwanty światła. W miarę postępu polimeryzacji monomeru maleje polarność układu, gdyż bardziej polarne wiązania podwójne monomeru są przekształcane w mniej polarne wiązania pojedyncze w polimerze. Równocześnie wzrasta lepkość układu. W rezultacie, w miarę postępu polimeryzacji następuje przesuwanie widma fluorescencji w stronę fal krótszych. Często zmianie ulega również intensywność fluorescencji. Do dnia dzisiejszego opracowano kilka różnych typów sond fluorescencyjnych do monitorowania procesów polimeryzacji, różniących się między sobą mechanizmem działania. Jednak w zależności od badanego środowiska, wymagana jest określona budowa, czułość i wydajność kwantowa sondy fluorescencyjnej. Dlatego też nie ma całkowicie uniwersalnych sond. Niemniej jednak każdy proces, powodujący zmiany polarności lub mikrolepkości układu, może być monitorowany metodą FPT, ale w zależności od charakteru zachodzących zmian, wymaga odpowiednio dobranej sondy. Z tego względu większość znanych obecnie sond mole-

kularnych nadających się do monitorowania polimeryzacji wolnorodnikowej z reguły nie jest przydatnych do systemów utwardzanych według mechanizmu kationowego. Do roku 1999 opracowano kilka nowych sond fluorescencyjnych przydatnych do monitorowania zarówno polimeryzacji wolnorodnikowej jak i kationowej ((9) Strehmel B., Malpert J.H., Sarker A.M., Neckers D.C., *Macromolecules* 1999, 32: 7476–7482). Jednak każda z nich jest bardzo droga, ponieważ są związkami fluoroorganicznymi, co wyklucza ich masowe zastosowanie w przemyśle.

B: SYSTEMY FOTOINICJUJĄCE DO JEDNOCZESNEGO INICJOWANIA WSZYSTKICH TYPÓW FOTOPOLIMERYZACJI

Procesy inicjowane fotochemicznie są szeroko rozpowszechnione w wielu gałęziach przemysłu i coraz częściej stosowane do wytwarzania materiałów polimerowych. Fotoindukowane procesy polimeryzacji mają wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnymi procesami polimeryzacji termicznej. Jest to związane z niewielkim zużyciem energii, brakiem konieczności używania rozpuszczalników oraz z tym, iż reakcje fotopolimeryzacji zachodzą w temperaturze otoczenia, w bardzo szybkim czasie (osiągana jest duża szybkość polimeryzacji w ciągu ułamków sekund). Z tego względu procesy fotopolimeryzacji są metodami proekologicznymi otrzymywania materiałów polimerowych. Fotopolimeryzacja jest bardzo popularną i wydajną technologią otrzymywania materiałów polimerowych, która jest wykorzystywana w przemyśle powłokotwórczym, głównie w poligrafii i lakiernictwie do bezrozpuszczalnikowych farb, lakierów oraz w przemyśle meblarskim i samochodowym. Co więcej, fotoindukowane procesy znalazły zastosowanie również w wielu innych dziedzinach przemysłu, m.in. w przemyśle drukarskim (np. w produkcji płyt drukarskich), w mikroelektronice (do enkapsulacji obwodów scalonych i kart magnetycznych), w mikrolitografii (do otrzymywania obwodów drukowanych), a także w medycynie oraz stomatologii do fotoutwardzalnych wypełnień. Procesy fotopolimeryzacji odgrywają coraz ważniejszą rolę w projektowaniu i tworzeniu modeli 3D, za pomocą technologii druku 3D, stereolitografii (SLA – stereolithography apparatus), DLP (direct light processing)) oraz CLIP (continuous liquid interface production) [(10) Tumbleston J. R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Januszewicz R., Johnson A. R., Kelly D., Chen K., Pinschmidt R., Rolland J. P., Ermoshkin A., Samulski E. T., and DeSimone J. M., "Continuous liquid interface production of 3D objects," *Science*, vol. 347, no. 6228, pp. 1349–1352, Mar. 2015.]. W znakomitej większości tych zastosowań wykorzystuje się unikatową i bardzo ważną cechą inicjowania fotochemicznego – rozdzielczość przestrzenną ograniczającą reakcję polimeryzacji wyłącznie do obszarów naświetlanych. Synteza materiałów polimerowych realizowana w procesach inicjowanych fotochemicznie stanowi zatem technikę bardzo rozpowszechnioną i niezmiernie ważną.

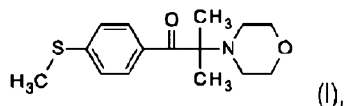
W związku z powyższym projektowanie i rozwijanie systemów inicjujących jest wyzwaniem dla wielu naukowców. Aktualnie bardzo ważne jest, aby nowe systemy inicjujące umożliwiły pracę przy źródłach światła ultrafioletowego (UV) oraz widzialnego (Vis) w zakresie diod UV-LED oraz Vis-LED. Promienniki światła zaopatrzone w diody Vis-LED z zakresu widzialnego, stanowią proekologiczną alternatywę dla tradycyjnych źródeł światła opartych o lampy rtęciowe. Z roku na rok źródła światła typu LED stają się coraz bardziej popularne z uwagi na swoje zalety w porównaniu do tradycyjnie stosowanych średniociśnieniowych lamp rtęciowych (*medium pressure mercury lamp* – MPM). Diody UV-LED oraz Vis-LED umożliwiają przebieg procesu polimeryzacji bez emisji ozonu oraz wydzielają minimalną ilość ciepła. Warto zaznaczyć, że w systemach opartych na lampach MPM nagrzewanie jest obecnie jednym z głównych problemów, który nie występuje, gdy stosowane są promienniki typu UV-LED. Temperatura pracy diod UV-LED wynosi mniej niż 36°C, podczas gdy w przypadku tradycyjnych lamp MPM jest to około 500°C, dlatego też koniecznym stają się tu dodatkowe systemy chłodzące na przykład wodą. Zużycie energii przez układ oparty na LED'ach jest bardzo niskie. Dodatkowo promienniki oparte o diody LED charakteryzują się niskimi kosztami eksploatacji i konserwacji. Czas włączenia/ wyłączenia w przypadku układu LED nie przekracza 1 sekundy. Przy zastosowaniu LED'ów łatwo jest kontrolować intensywność emitowanego światła, możliwe jest nawet zastosowanie pulsacyjnego trybu naświetlania.

Promienniki LED można z powodzeniem stosować wszędzie tam, gdzie wymagane są tzw. *soft irradiation* na przykład w trakcie druku powierzchni wrażliwych na temperaturę tj.: w przypadku tworzyw sztucznych.

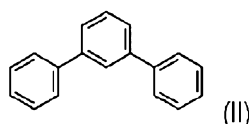
Dlatego projektowanie i synteza nowych, wysoce wydajnych systemów, wykazujących absorpcję promieniowania z zakresu długofalowego oraz zdolnych do fotochemicznego inicjowania wszystkich standardowych procesów fotopolimeryzacji, takich jak fotopolimeryzacja kationowa (CP), polimeryzacja wolnorodnikowa (FRP), fotopolimeryzacja tiol-en oraz fotopolimeryzacja hybrydowa (HP) jest niezwykle pożądaną z punktu widzenia ich aplikacji. Jednym ze sposobów otrzymywania systemów

wykazujących absorpcję promieniowania z zakresu długofalowego jest fotosensybilizacja soli onio- wych – komercyjnie dostępnych fotoinicjatorów, za pomocą fotosensybilizatorów (związków organicz- nych zdolnych do absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego lub UV-A długofalowego ultrafiole- tu). Proces fotosensybilizacji polega na przeniesieniu elektronu bądź przeniesieniu energii pomiędzy wzbudzonym stanem fotosensybilizatora oraz solą oniową. Obecnie istnieje ogromne zapotrzebowanie na innowacyjne wysokoefektywne sensybilizatory gwarantujące możliwość zachodzenia procesów fotopolimeryzacji w zakresie światła widzialnego.

Z opisu patentowego (11) US2005043427 znana jest kompozycja fotoutwardzalnej żywicy za- wierająca oligomer akrylanu, monomer akrylanu posiadającego 4 lub mniej grup funkcyjnych, inicjator fotopolimeryzacji, środek zwiększający twardość, którym jest 2-metylo-1-{4-(metylotio)fenylo}-2-morfo- linopropan-1-on o wzorze (I),

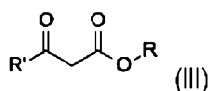


– terfenyl o wzorze (II),



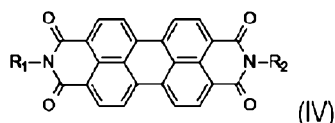
oraz koloidalny środek antystatyczny, a także inne składniki takie jak środek stabilizujący, antyoksy- dant, środek przeciwpieenny, środek dezynfekujący. W ujawnionej kompozycji m-terfenyl pełni rolę wypełniacza, który zwiększa twardość powłoczki filmowej tworzywa sztucznego oraz obniża szybkość kurczenia się powłoczki, zapobiegając w ten sposób powstawaniu pęknięć. Jako fotoinicjatory stosowane w przedstawionej kompozycji wymieniono znane fotoinicjatory na bazie ketonów, np. pochodne acetofenonu jak również pochodne karbazolu.

Amerykański opis patentowy (12) US4519883 traktuje o sensybilizowaniu fotoinicjatorów gliok- salanowych o wzorze ogólnym (III)



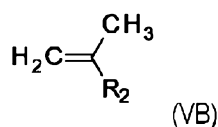
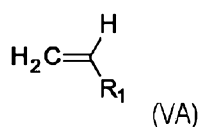
przez związek terfenylowy, korzystnie m – terfenyl lub p – terfenyl, które to składniki dodawane są do substancji zdolnej do polimeryzacji, np. pochodnej kwasu akrylowego lub związku winylowego albo winylenowego, po czym cała mieszanina poddawana jest działaniu promieniowania aktywnego.

Z japońskiego opisu patentowego (13) JPS59119356 znana jest mieszanina zawierająca zwią- zek będący pochodną perylenu o wzorze ogólnym (IV),



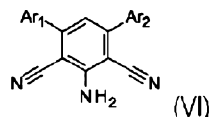
rozproszony w środowisku żywicy wytworzonej na bazie poliwinylkarbazolu, z dodatkiem o- , m- lub p-terfenylu w charakterze sensybilizatora, do której można dodać halogenonaftochinon w celu spotę- gowania działania sensybilizującego.

Z japońskiego opisu patentowego (14) JPH02187763 znany jest polimer absorbujący światło w zakresie krótkofalowym, powstały wskutek wytworzenia wiązania chemicznego pomiędzy łańcu- chem estru kwasu metakrylowego i związku posiadającego w swej cząsteczce fotosensybilizator, ob- jętego wzorami ogólnymi (VA) oraz (VB)

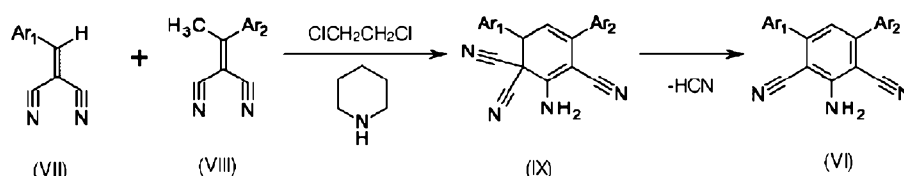


w których każdy z podstawników R_1 R_2 oznacza bifenył, p-terfenyl, naftyl, antracenył, fluorenył lub karbazolil. Polimer taki jest bardzo stabilny, cechuje go wysoka selektywność w stosunku do źródeł światła i wysoka transmitancja światła. Polimer ten jest stosowany do wielu celów jako materiał reaktywny chemicznie.

Z publikacji autorstwa Janusza Sepioła i Piotra Milarta ((15) J. Sepioł, P. Milart, Tetrahedron **1985**, Vol. 41, No. 22, 5261–5265) znany jest sposób syntezy amin aromatycznych, które trudno otrzymać innymi metodami. Opisany sposób polega na tym, że o- aminonitryle o wzorze ogólnym (VI), mające strukturę podstawionych m-terfenyli,



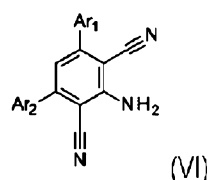
ogrzewa się w autoklawie w etanolowym roztworze wodorotlenku sodu, co prowadzi do eliminacji grup cyjanowych i otrzymania amin aromatycznych z doskonałą wydajnością. Wyjściowe o- aminonitryle o wzorze ogólnym (VI) wytwarzano w konwencjonalny sposób z aryldenomalonodinitryli (VII) oraz 1-arylo-etylidenomalonodinitryli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



Podstawniki Ar_1 oraz Ar_2 w związkach (VI), (VII), (VIII) i (IX) miały znaczenie jak pokazano w poniższym zestawieniu:

	Ar_1	Ar_2
a	C_6H_5	C_6H_5
b	p- CH_3 - C_6H_4	C_6H_5
c	C_6H_5	p-Cl- C_6H_4
d	p- CH_3 - C_6H_4	p-Cl- C_6H_4
e	p- H_3CO - C_6H_4	p-Cl- C_6H_4
f	C_6H_5	1-naftyl
g	C_6H_5	2-naftyl

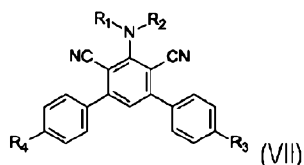
Z publikacji L. Rong i współpracowników ((16) L. Rong, H. Han, F. Yang, H. Yao, H. Jiang i S. Tu, Synthetic Communications, **2007**, 37, 3767–3772) znany jest sposób jednoetapowej syntezy związków z grupy pochodnych m-terfenyli, konkretnie 2-amino-4,6-diarylobenzono-1,3-dikarbonitryli o wzorze ogólnym (VI)



w którym podstawniki Ar_1 i Ar_2 oznaczają grupę fenyłową lub grupę fenyłową podstawioną atomem fluorowca, grupą metylową lub grupą metoksyłową przy czym autorzy artykułu (6) przytoczyli dane spektralne 12 związków posiadających różne kombinacje podstawników Ar_1 i Ar_2 , które to związki wytwarzali z aromatycznych aldehydów posiadających podstawnik Ar_1 , aromatycznych ketonów posiadających podstawnik Ar_2 , malononitrylu i NaOH. Substraty umieszczono w moździerzu i ucierano pistelem w temperaturze pokojowej, po czym po upływie 3–5 minut mieszaninę reakcyjną wylewano na wodę. Produkty odfiltrowywano, suszono i rekrytalizowano z 95%-wego etanolu. Jednym z wytwa-

rzanych związków był 2-amino-4-(4-bromofenilo)-6-fenylbenzeno-1,3-dikarbonitryl. W publikacji (6) wzmiankowano, że m-terfenyle są użytecznymi związkami pośrednimi w syntezie cyklofanów.

Z polskiego zgłoszenia patentowego (17) P.426898 znane są pochodne 2-amino-4,6-difenylbenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (VII)



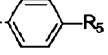
w którym

podstawnik R_1 oznacza atom wodoru -H, grupę fenylową $-C_6H_5$, grupę $-C_nH_{2n+1}$ w której n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 12, taką jak grupa $-CH_3$, $-C_2H_5$;

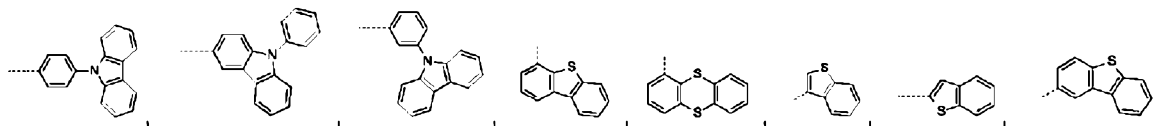
podstawnik R_2 oznacza atom wodoru -H, grupę fenylową $-C_6H_5$, grupę $-C_nH_{2n+1}$ w której n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 12, taką jak grupa $-CH_3$, $-C_2H_5$;

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 $-SCH_3$, grupę fenylową $-C_6H_5$,

podstawioną grupę fenylową , w której podstawnik R_5 oznacza ugrupowanie: $-CH_3$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_6H_5)_2$, $-CN$, $-SCH_3$, $-SO_2CH_3$,

albo podstawnik R_3 oznacza grupę wybraną spośród następujących:

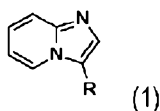


podstawnik R_4 oznacza atom wodoru -H, atom bromu -Br, grupę metylosulfanylową $-SCH_3$, grupę fenylową $-C_6H_5$, podstawioną grupę fenylową $-C_6H_4-SCH_3$,

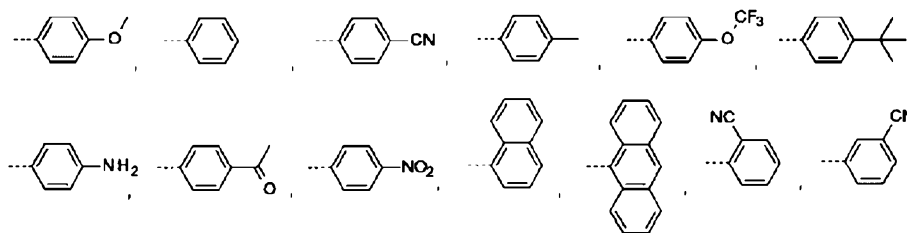
przy czym gdy podstawniki R_1 , R_2 i R_4 jednocześnie oznaczają atom wodoru -H, to podstawnik R_3 jest różny od atomu wodoru -H, od atomu bromu -Br i od podstawionej grupy fenylovej , w której podstawnik R_5 oznacza ugrupowanie: $-CH_3$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-CN$, $-SCH_3$.

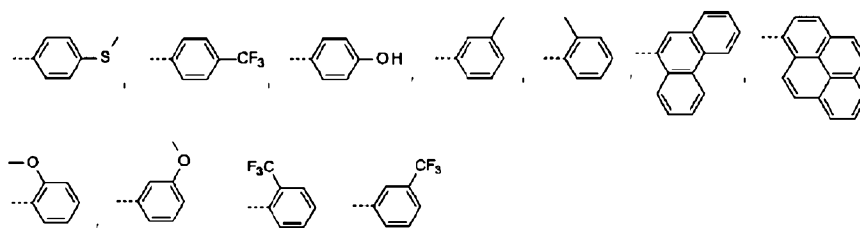
Wynalazek według zgłoszenia (17) P.426898 dotyczy również sposobów wytwarzania nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylbenzen-1,3-dikarbonitrylu, nowych systemów fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej oraz zastosowania nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylbenzen-1,3-dikarbonitrylu jako ko-inicjatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierających sole oniowe. Jednym z nowych związków według zgłoszenia P.426898 jest 4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl.

Z polskiego zgłoszenia patentowego (18) P.418195 znane są pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1)



w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:

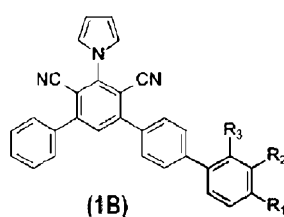




oraz zastosowanie pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1) jako fluorescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

Nieoczekiwanie okazało się, że rolę fotosensybilizatorów do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej mogą pełnić pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu według niniejszego wynalazku.

Przedmiotem wynalazku są pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B),



w którym R₁ oznacza atom wodoru,

R₂ oznacza atom wodoru, ugrupowanie -OCH₃, -N(C₆H₅)₂, -SCH₃;

R₃ oznacza atom wodoru, ugrupowanie -OCH₃, -N(C₆H₅)₂, -SCH₃,

przy czym gdy R₂ oznacza atom wodoru, to R₃ jest różny od atomu wodoru, a gdy R₃ oznacza atom wodoru, to R₂ jest różny od atomu wodoru,

to jest następujące związki:

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

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

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

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

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

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

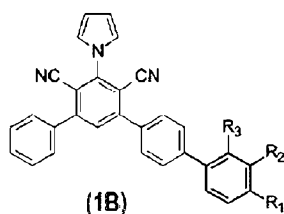
Korzystne związki według wynalazku oraz ich nazwy chemiczne i akronimy zamieszczone są w poniższej tabeli 1.

Tabela 1

Korzystne związki według wynalazku i związki znane ze stanu techniki (seria 1)

SERIA numer 1		
PK02-035	PK02-32	PK02-022 – znany związek
4-fenyl-6-[4-fenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]	4-fenyl-6-[4-[4-metoksyfenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]	4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanylo)fenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]
PK02-034	PK08-021	
4-[4-(4-cyjanofenyl)fenyl(fenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]	4-fenyl-6-[4-[4-(N-fenylanilino)fenyl]fenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]	
SERIA numer 2 – nowe związki		
PK02-032-orto	PK02-022-meta	PK02-022-orto
4-fenyl-6-[4-(2-metoksyfenyl)fenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]	4-fenyl-6-[4-(3-metylosulfanylo)fenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]	4-fenyl-6-[4-(2-metylosulfanylo)fenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]
PK08-021-meta	PK08-021-orto	PK02-032-meta
4-fenyl-6-[4-[3-(N-fenylanilino)fenyl]fenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]	4-fenyl-6-[4-[2-(N-fenylanilino)fenyl]fenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]	4-fenyl-6-[4-(3-metoksyfenyl)fenyl(fenyl)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl]

Sposób wytwarzania pochodnych 4,6-difenyl-2-pirol-1-ylobenzene-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B),



w którym R_1 oznacza atom wodoru,
 R_2 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$;
 R_3 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$,
przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy R_3
oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

to jest następujących związków:

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

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

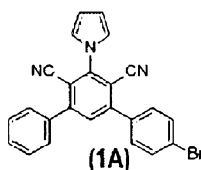
4-fenilo-6-[4-(3-metylosulfanylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

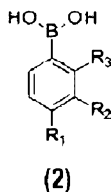
4-fenilo-6-[4-[3-(N-fenylanilino)fenilo]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

4-fenilo-6-[4-[2-(N-fenylanilino)fenilo]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 (1A)



poddaje się reakcji z arylową pochodną kwasu boronowego o wzorze ogólnym (2)



w którym znaczenie podstawników R_1 , R_2 , i R_3 jest takie jak we wzorze ogólnym (1B),

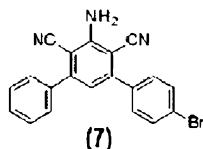
przewodząc reakcję w środowisku wodno-organicznym w obecności katalizatora palladowego, w obecności czynnika alkalicznego i w atmosferze gazu obojętnego – argonu lub azotu, w temperaturze z zakresu 90°C – 120°C , w ciągu 12 godzin, po czym dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję mieszaniny poreakcyjnej octanem etylu, następnie połączone warstwy organiczne przemycwa się wodą i suszy się nad Na_2SO_4 , z kolei odpędza się rozpuszczalnik i uzyskany produkt oczyszcza się, przy czym:

- stosunek molowy 4-(4-bromofenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu do arylowej pochodnej kwasu boronowego o wzorze ogólnym (2), do czynnika alkalicznego i do katalizatora palladowego wynosi, odpowiednio, 1 : 1,2 : 1,5 : 0,05;
- jako środowisko organiczne, w którym prowadzi się reakcję, stosuje się rozpuszczalnik wybrany z grupy obejmującej toluen, dioksan, tetrahydrofuran, etanol, dimetyloformamid i izopropanol;
- jako czynnik alkaliczny stosuje się węglan(IV) cezu CS_2CO_3 , węglan sodu Na_2CO_3 , węglan potasu K_2CO_3 , tertbutanolan potasu KOt-Bu , tertbutanolan sodu NaOt-Bu , piwalan cezu CsOPiv , octan potasu KOAc lub trietyloaminę Et_3N ;
- jako katalizator palladowy stosuje się 1,1'-bis(difenylfosfino)ferroceno]dichloropallad(II) w formie kompleksu z dichlorometanem – $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ lub tetrakis (trifenylfosfino)pallad – $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, lub dichlorek bis(trifenylfosfino) palladu(II) – $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, lub tris(dibenzylidenoaceton) dipalladu(0) – Pd_2dba_3 , lub kompleks tris(dibenzylidenoaceton)dipalladu(0) z chloroformem – $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$, lub chlorek bis(benzonitrylu)palladu(II) – $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ lub octan palladu z trifenylfosfiną – $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{PPh}_3$, lub octan palladu z 2-dicykloheksylfosfino-2',6'-diizopropoksybifenylem.

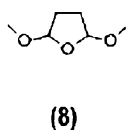
Według korzystnej wersji realizacji sposobu jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się dimetyloformamid, jako czynnik alkaliczny stosuje się węglan(IV) potasu K_2CO_3 , jako katalizator palladowy stosuje się 1,1'-bis(difenylfosfino)ferroceno]dichloropallad(II) w formie kompleksu z dichlorometanem – $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, a uzyskany produkt końcowy oczyszcza się chromatograficznie.

Opisanym wyżej sposobem można także uzyskać znane ze stanu techniki związki, w tym 4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl.

Związek wyjściowy służący do wytwarzania pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B), to jest 4-(4-bromofenyl)-6-fenyl-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl o wzorze (1A), wytwarza się w taki sposób, że 2-amino-4-(4-bromofenyl)-6-fenyl-benzono-1,3-dikarbonitryl o wzorze (7)

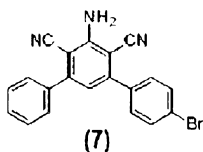


poddaje się działaniu 2,5-dimetoksytetrahydrofuranu o wzorze (8)



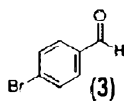
w środowisku kwasu octowego, prowadząc reakcję w zakresie temperatur od pokojowej do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, korzystnie w temperaturze 100°C, mieszając reagenty w ciągu 15 minut do 24 godzin, korzystnie w ciągu 12 godzin, a następnie do mieszaniny dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi wybranymi spośród octanu etylu, chloroformu, dichlorometanu i eteru etylowego, przy czym korzystnie ekstrahuje się octanem etylu, po czym z połączonych warstw organicznych odpędza się rozpuszczalnik i produkt krystalizuje się z mieszaniny rozpuszczalników organicznych: octan etylu/heksan lub chloroform/metanol lub dichlorometan/metanol, korzystnie z mieszaniny octan etylu/heksan. Przebieg reakcji monitoruje się wykorzystując chromatografię cienkowarstwową.

Z kolei 2-amino-4-(4-bromofenyl)-6-fenyl-benzono-1,3-dikarbonitryl o wzorze (7)

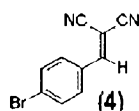


wytwarza się w wieloetapowym procesie, w którym

– w etapie A bromobenzaldehyd o wzorze (3)

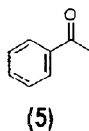


poddaje się działaniu malononitrylu, w środowisku metanolu, etanolu lub propanolu w obecności katalizatora zasadowego w postaci wodnego roztworu NaOH lub wodnego roztworu KOH lub wodnego roztworu wodorotlenku wapnia lub wodnego roztworu wodorotlenku magnezu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej przez okres godziny, monitorując przebieg reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, po czym uzyskany w postaci osadu produkt o wzorze (4)

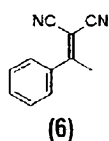


przemywa się zimnym metanolem lub etanolem i suszy się przy dostępie powietrza;

- w etapie B, acetofenon o wzorze (5)



poddaje się działaniu malononitrylu, w środowisku toluenu, w obecności octanu amonu i kwasu octowego, ogrzewając mieszaninę reakcyjną do wrzenia przez okres od 15 minut do 12 godzin, korzystnie przez 4 godziny, monitorując przebieg reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a do pozostałości dodaje się wodę i całość ekstrahuje się octanem etylu, a po połączeniu warstw organicznych i przemyciu solanką suszy się je nad Na_2SO_4 , z kolei odparowuje się rozpuszczalnik i prowadzi się krystalizację osadu z metanolu, etanolu lub izopropanolu, osad odsącza się i suszy się przy dostępie powietrza uzyskując produkt o wzorze (6)



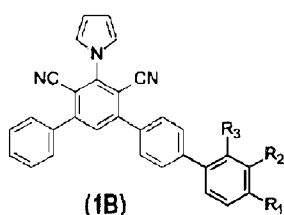
- który to produkt po odparowaniu rozpuszczalnika oczyszcza się przez krystalizację z metanolu;
- w etapie C, produkt z etapu A poddaje się reakcji z produktem z etapu B, prowadząc reakcję w rozpuszczalniku organicznym wybranym spośród acetonitrylu, dichlorometanu, chloroformu, tetrahydrofuranu i toluenu, w obecności katalizatora w postaci piperydyny lub pirydyny lub morfoliny, w temperaturze pokojowej w okresie od 15 minut do 5 godzin, korzystnie w ciągu godziny, a następnie kontynuuje się mieszanie w temperaturze od 20°C do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, korzystnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, przez okres od 15 minut do 12 godzin, korzystnie w ciągu godziny, monitorując przebieg reakcji przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej, po czym po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej otrzymany osad odsącza się i przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem reakcyjnym i suszy się przy dostępie powietrza.

W trakcie badań procesów fotopolimeryzacji nieoczekiwanie okazało się, że pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B), według niniejszego wynalazku, mogą znaleźć zastosowanie w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

Przedmiotem wynalazku są kompozycje fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierające fotosensybilizator i co najmniej jedną sól oniovą, 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'-izopropylu difenylo-jodoniowego;
- sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu triarylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu triarylosulfoniowego;

które to systemy charakteryzują się tym, że jako fotosensybilizator zawierają co najmniej jeden związek wybrany z grupy pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B)



w którym R_1 oznacza atom wodoru,
 R_2 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$;
 R_3 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$,
przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy R_3 oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

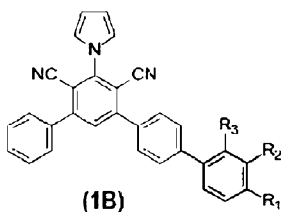
to jest następujące związki:

4-fenyl-6-[4-(3-metoksyfenyl)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-(2-metoksyfenyl)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-(3-metylosulfanylo)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-(2-metylosulfanylo)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-[3-(N-fenylanilino)fenyl]fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-[2-(N-fenylanilino)fenyl]fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
przy czym stosunek molowy fotosensybilizatora do soli oniowej zawarty jest w granicach od 2 do 0,001.

Kompozycje fotoinicjujące według niniejszego wynalazku mogą służyć do procesów fotopolimeryzacji kationowej monomerów winylowych i epoksydowych, do procesów fotopolimeryzacji rodnikowej monomerów akrylanowych i metakrylanowych, do fotopolimeryzacji hybrydowej monomerów akrylanowych, metakrylanowych, winylowych, epoksydowych i glicydylowych oraz do fotopolimeryzacji tiol-en monomerów akrylanowych i/lub metakrylanowych z monomerami tiolowymi.

Nieoczekiwanie okazało się, że efektywnymi fotosensybilizatorami, mogącymi znaleźć zastosowanie 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 oraz sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu triarylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu triarylosulfoniowego, są pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B) według niniejszego wynalazku.

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



w którym R_1 oznacza atom wodoru,
 R_2 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$;
 R_3 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$,
przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy R_3 oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

to jest zastosowanie następujących związków:

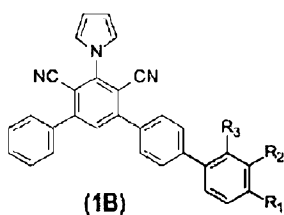
4-fenyl-6-[4-(3-metoksyfenyl)-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-(2-metoksyfenyl)-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-(3-metylosulfanylo)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-(2-metylosulfanylo)fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-[3-(N-fenylanilino)fenyl]fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
4-fenyl-6-[4-[2-(N-fenylanilino)fenyl]fenyl]-2-pirol-1-yl-benzeno-1,3-dikarbonitryl,
jako fotosensybilizatorów w kompozycjach 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 trifenilosulfoniowego, w których to systemach stosunek molowy fotosensybilizatora do soli oniowej zawarty jest w granicach od 2 do 0,001.

W trakcie badań procesów fotopolimeryzacji z zastosowaniem kompozycji fotoinicjujących według niniejszego wynalazku okazało się, że pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B) mogą pełnić, oprócz roli fotoinicjatorów, również rolę fluorescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

Przeprowadzone badania wykazały, że rolę fluorescencyjnej sondy molekularnej do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej mogą pełnić także znane związki, w tym 4-fenylo-6-[4-(4-metylosulfanylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także zastosowanie pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B)



w którym R_1 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-CN$, $-SCH_3$;
 R_2 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$;
 R_3 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$,
 przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy R_3 oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

to jest zastosowanie następujących związków:

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

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

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

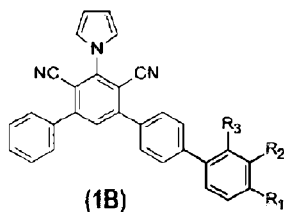
4-fenylo-6-[4-(2-metylosulfanylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

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

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

jako fluorescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, a zwłaszcza do monitorowania zmian parametrów środowiskowych takich jak lepkość i polarność, stopień polimeryzacji.

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



w którym R_1 oznacza atom wodoru,
 R_2 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$;
 R_3 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-OCH_3$, $-N(C_6H_5)_2$, $-SCH_3$,
 przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy R_3 oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

to jest zastosowanie następujących związków:

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

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

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

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

4-fenylo-6-[4-[3-(N-fenyloanilino)fenylo]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl, 4-fenylo-6-[4-[2-(N-fenyloanilino)fenylo]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl, jako markerów fluorescencyjnych służących do prowadzenia bezpośredniej obserwacji, wizualizacji, obrazowania i monitorowania stopnia przereagowania, w warunkach naświetlania zewnętrznym źródłem światła emitującym promieniowanie z zakresu UV-Vis to jest od 200 nm do 500 nm, w szczególności z zakresu 300 nm do 450 nm, kompozycji ulegającej procesowi fotopolimeryzacji, zwłaszcza materiałów powłokowych, otrzymywanych na drodze polimeryzacji, w szczególności na drodze fotopolimeryzacji, jak też służących do monitorowania stopnia usieciowania materiału polimerowego przy czym obserwacja, wizualizacja i obrazowanie zachodzących zmian w materiałach polimerowych może odbywać się:

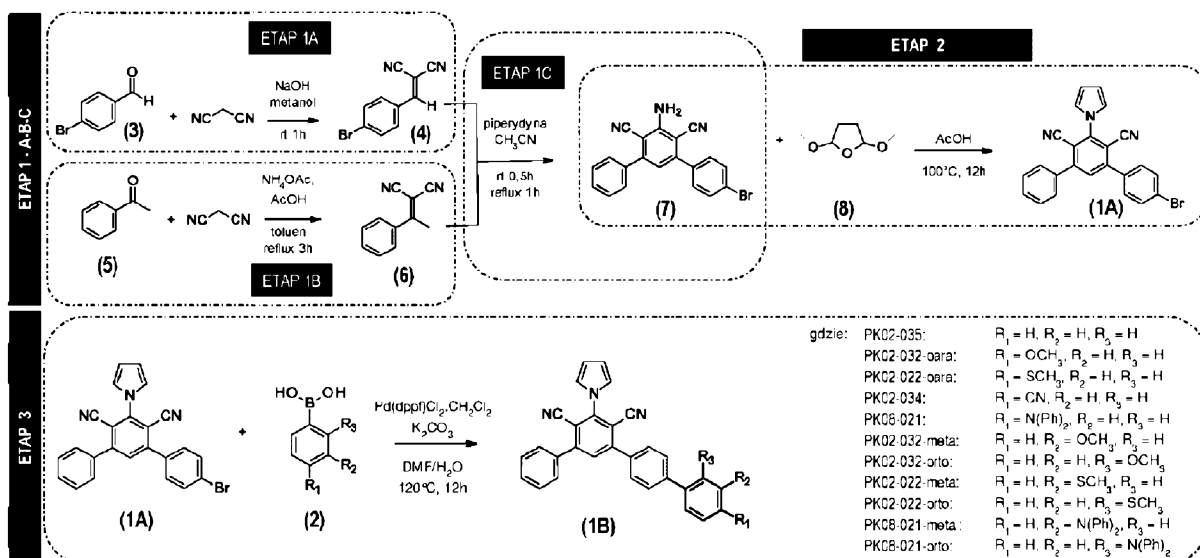
- (1) przy wykorzystaniu wyłącznie zmysłu wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych;
- (2) przy wykorzystaniu technik mikroskopii optycznej obejmującej mikroskopię fluorescencyjną lub konfokalną;
- (3) przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej inaczej zwanej spektroskopią luminescencyjną lub spektroskopią emisyjną;
- (4) lub przy wykorzystaniu kilku połączonych ze sobą technik z punktów od 1 do 3.

Zaletę stanowi stosowanie identyfikacji przereagowania materiału polimerowego lub określania jakości materiału polimerowego metodą wzrokową czyli bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych. Zmiana kolorymetryczna związana jest ze zmianą barwy materiałów polimerowych z zakresu widzialnego wykazującego barwę przy obserwacji okiem nieuzbrojonym przed procesem polimeryzacji, do uzyskania materiału bezbarwnego po procesie polimeryzacji (dla materiałów niebarwnych powłoki polimerowe po procesie polimeryzacji stanowią powłoki transparentne). Opisane zastosowanie wynalazku ma znaczenie przy aplikacji barwnych lub bezbarwnych materiałów powłokotwórczych na podłoża wykonane z dowolnych materiałów o różnorodnych właściwościach. Jako korzystne bezbarwne materiały powłokotwórcze rozumie się wszelkiego rodzaju lakiery, w tym szczególnie lakiery fotoutwardzalne, lakiery fotoutwardzalne o właściwościach dekoracyjnych takich jak wysoki połysk, stosowanych w przemyśle poligraficznym, przemyśle meblarskim, przemyśle motoryzacyjnym.

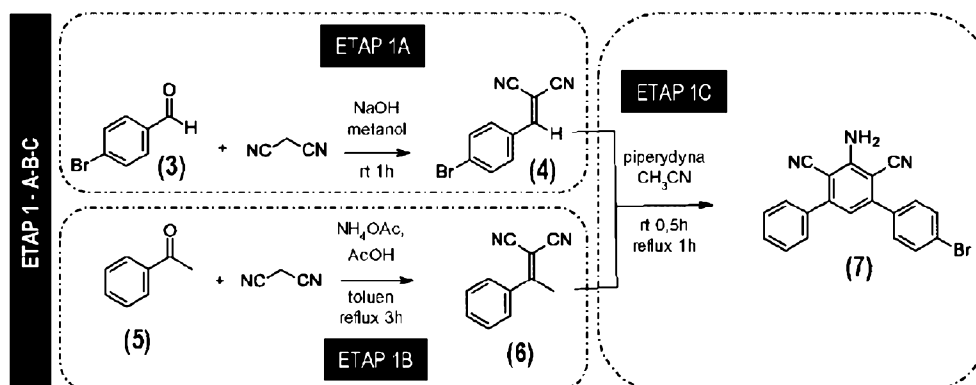
Wynalazek został bliżej przedstawiony i objaśniony w przykładach wykonania, które mają charakter ilustracyjny i nie ograniczają jego istoty. Pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu znane ze stanu techniki zostały wytworzone i użyte do doświadczeń w celach porównawczych.

Przykład 1

Synteza wybranych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu – etap 1A-C



Ogólny schemat otrzymywania związków będących przedmiotem wynalazku.

**Etap nr 1A:**

Bromobenzaldehyd (54 mmol, 1eq) i malononitryl (65 mmol, 1,2 eq) rozpuszczono w rozpuszczalniku organicznym, którym był metanol (30 ml), następnie dodano katalizator zasadowy w postaci wodnego roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) (0,27 mmol, 0,01 eq w 5 ml wody) i mieszano w temperaturze pokojowej przez godzinę. 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 254 nm (Al Foils, silica gel matrix, with fluorescent indicator 254 nm). Postęp reakcji obserwowano w komorze UV przy 254 nm. Do otrzymanego osadu dodano rozpuszczalnik metanol (10 ml) i przeprowadzono krystalizację. Otrzymany osad odsączono, przemyto zimnym metanolem i suszono na powietrzu. Nie prowadzono dodatkowych czynności mających na celu oczyszczenie uzyskanego produktu.

Etap nr 1B:

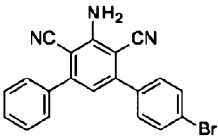
Acetofenon (83 mmol, 1eq) i malononitryl (166 mmol, 2 eq) rozpuszczono w rozpuszczalniku, którym był toluen (200 ml), dodano octan amonu (17 mmol, 0,2 eq) oraz kwas octowy (20 ml). Otrzymaną mieszaninę ogrzewano do wrzenia mieszaniny reakcyjnej reakcję prowadzono pod nasadką Deana-Starka przez 4 godziny. 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 254 nm (Al Foils, silica gel matrix, with fluorescent indicator 254 nm). Postęp reakcji obserwowano w komorze UV przy 254 nm. 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. Nie prowadzono dodatkowych czynności mających na celu oczyszczenie uzyskanego produktu.

Etap nr 1C:

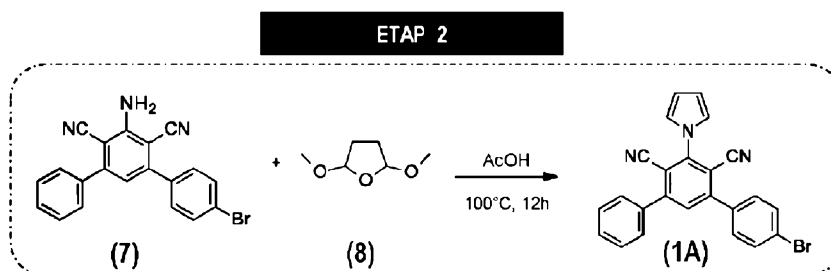
Kondensat bromobenzaldehydu z malonitrylem otrzymany w etapie 1A (43 mmol, 1 eq), kondensat acetofenonu z malonitrylem otrzymany w etapie 1B (43 mmol, 1 eq) oraz rozpuszczalnik acetonitryl (90 ml) zmieszano razem oraz dodano katalizator w postaci piperydyny (6,25 ml). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez godzinę, a następnie kontynuowano mieszanie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (reflux) przez godzinę. Reakcję monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC, z wykorzystaniem dichlorometanu jako eluentu oraz płytek aluminiowych z naniesionym żelom krzemionkowym ze znacznikiem fluorescencyjnym 254 nm (Al Foils, silica gel matrix, with fluorescent indicator 254 nm). Postęp reakcji obserwowano w komorze UV przy 254 nm. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej, otrzymany osad odsączono i przemyto zimnym rozpuszczalnikiem reakcyjnym acetonitrylem, suszono na powietrzu.

Tabela 1a

Dane spektroskopowe otrzymanego związku (7) z etapu 1C.

STRUKTURA i akronim	DANE SPEKTROSKOPOWE	Wydajność
 PK02-071	2-amino-4-(4-bromofenilo)-6-fenilo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.63 (m, 3H), 7.60 – 7.59 (m, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 3H), 6.88 (s, 2H), 6.81 (s, 1H).	98%

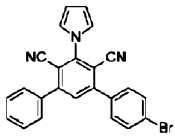
Etap 2



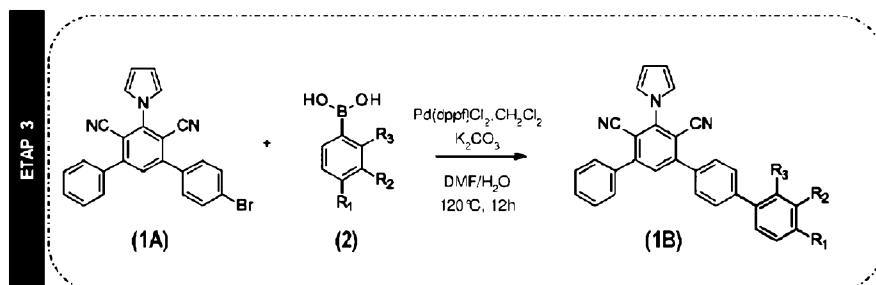
Odpowiedni produkt otrzymany w reakcji z etapu 1C (8 mmol, 1 eq) rozpuszczono w rozpuszczalniku w postaci kwasu octowego (25 ml), następnie dodano 2,5-dimetoksytetrahydrofuran (16 mmol, 2eq) i mieszano w temperaturze 100°C przez 12 godzin. Następnie dodano wodę i ekstrahowano rozpuszczalnikami organicznymi w postaci octanu 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 254 nm (Al Foils, silica gel matrix, with fluorescent indicator 254 nm). Postęp reakcji obserwowano w komorze UV przy 254 nm. 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.

Tabela 1b

Dane spektroskopowe otrzymanego związku (1 A) z etapu 2

STRUKTURA i akronim	DANE SPEKTROSKOPOWE	Wydajność
 PK02-016	4-(4-bromofenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.91 (s, 1H), 7.85 – 7.73 (m, 6H), 7.64 – 7.54 (m, 3H), 7.39 – 7.34 (m, 2H), 6.44 – 6.37 (m, 2H).	92%

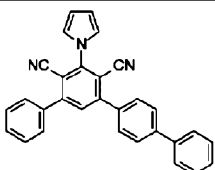
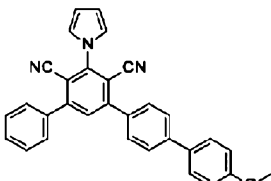
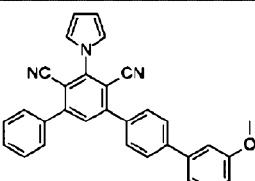
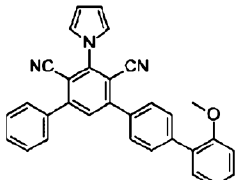
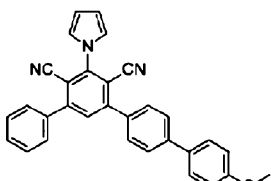
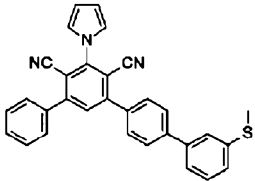
Etap 3

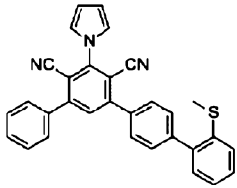
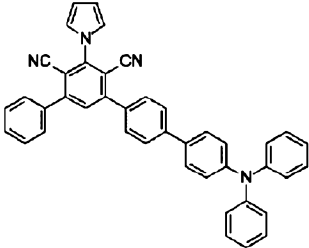
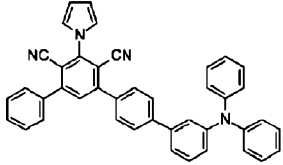
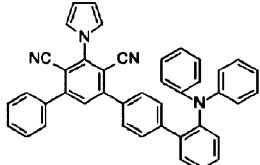
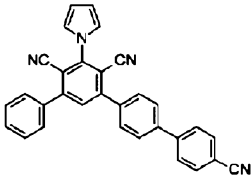


gdzie:	PK02-035:	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$
	PK02-032-para:	$R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$
	PK02-022-para:	$R_1 = \text{SCH}_3, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$
	PK02-034:	$R_1 = \text{CN}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$
	PK08-021:	$R_1 = \text{N(Ph)}_2, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$
	PK02-032-meta:	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{OCH}_3, R_3 = \text{H}$
	PK02-032-orto:	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{OCH}_3$
	PK02-022-meta:	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{SCH}_3, R_3 = \text{H}$
	PK02-022-orto:	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{SCH}_3$
	PK08-021-meta :	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{N(Ph)}_2, R_3 = \text{H}$
	PK08-021-orto:	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{N(Ph)}_2$

Produkt z etapu 2, to jest 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl (0,58 mmol, 1eq), arylową pochodną kwasu boronowego o wzorze (2) (0,70 mmol, 1,2 eq), zasadę stanowiącą czynnik alkaliczny, w postaci węglanu(IV) potasu K_2CO_3 , katalizator palladowy (0,05 eq) [1,1'-Bis(difenylofosfino)-ferroceno]dichloropallad(II), kompleks z dichlorometanem – $\text{Pd(dppf)Cl}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ i rozpuszczalnik dimetyloforamid (DMF) (3,8 ml) oraz wodę (0,8 ml) zmieszano razem w atmosferze gazu obojętnego argonu i ogrzewano 12 h w temperaturze 120°C . Stosunek molowy 4-(4-bromofenylo)-6-fenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu do arylowej pochodnej kwasu boronowego o wzorze ogólnym (2), do czynnika alkalicznego i do katalizatora palladowego wynosił, odpowiednio, 1 : 1,2 : 1,5 : 0,05. Następnie dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką wysuszono nad Na_2SO_4 , odpędzono rozpuszczalnik i oczyszczono w kolumnie chromatograficznej (SiO_2 , heksan/octan etylu), czystość potwierdzono analizą TLC przy wykorzystaniu eluentu heksan/octan etylu (w stosunku objętościowym 4:1).

Tabela 1c
Dane spektroskopowe otrzymanych związków z etapu 3

STRUKTURA i akronim	DANE SPEKTROSKOPOWE	Wydajność
 PK02-35	4-fenyl-6-(4-fenylfenylo)-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.96 – 7.88 (m, 5H), 7.86 – 7.81 (m, 2H), 7.81 – 7.77 (m, 2H), 7.65 – 7.58 (m, 3H), 7.52 (t, 2H), 7.43 (m, 1H), 7.40 – 7.37 (t, 2H), 6.44 – 6.40 (t, 2H) MS(ESI) m/z(%): 422 [M+H]⁺, 100%	78%
 PK02-032	4-fenyl-6-[4-(4-metoksyfenylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.93 (s, 1H), 7.91 – 7.80 (m, 6H), 7.75 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.65 – 7.56 (m, 3H), 7.38 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.43 – 6.40 (t, 2H), 3.83 (s, 3H).	74%
 PK02-32-meta	4-fenyl-6-[4-(3-metoksyfenylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.93 (d, 5H), 7.87 – 7.80 (m, 2H), 7.66 – 7.57 (m, 3H), 7.43 (t, 1H), 7.38 (t, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 2H), 7.09 – 6.96 (dd, 1H), 6.51 – 6.34 (t, 2H), 3.86 (s, 3H)	65%
 PK02-32-orto	4-fenyl-6-[4-(2-metoksyfenylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.95 (s, 1H), 7.88 – 7.81 (m, 4H), 7.70 (d, 2H), 7.64 – 7.58 (m, 3H), 7.43 – 7.36 (m, 4H), 7.17 (d, 1H), 7.08 (t, 1H), 6.47 – 6.38 (m, 2H), 3.81 (s, 3H)	75%
 PK02-022	4-fenyl-6-[4-(4-metylosulfanylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.95 – 7.86 (m, 5H), 7.85 – 7.79 (m, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.61 (m, 3H), 7.39 (m, 4H), 6.55 – 6.31 (t, 2H), 2.54 (s, 3H) MS(ESI) m/z(%): 468 [M+H]⁺, 100%	86%
 PK02-022-meta	4-fenyl-6-[4-(3-metylosulfanylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzene-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.98 – 7.86 (m, 5H), 7.85 – 7.79 -7.42(m, 4H), 7.61 (m, 3H), 7.41 (m, 4H), 6.55 – 6.31 (t, 2H), 2.55 (s, 3H) MS(ESI) m/z(%): 468 [M+H]⁺, 100%	74%

 PK02-022-orto	4-fenilo-6-[4-(2-metylosulfanylo)fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.95 – 7.82 (m, 5H), 7.87 – 7.73 (m, 4H), 7.60 (m, 3H), 7.34 (m, 4H), 6.57 – 6.31 (t, 2H), 2.53 (s, 3H) MS(ESI) m/z(%): 468 [M+H]⁺, 100%	69%
 PK08-021	4-fenilo-6-[4-[4-(N-fenylanilino)fenylo]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.95 – 7.78 (m, 7H), 7.72 (d, 2H), 7.60 (m, 3H), 7.42 – 7.30 (m, 6H), 7.14 – 7.03 (m, 8H), 6.46 – 6.37 (t, 2H) MS(ESI) m/z(%): 589 [M+H]⁺, 96,5%	68%
 PK08-021-meta	4-fenilo-6-[4-[3-(N-fenylanilino)fenylo]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.95 – 7.78 (m, 7H), 7.78-7.61 (m, 5H), 7.45 – 7.31 (m, 6H), 7.17 – 7.02 (m, 8H), 6.47 – 6.37 (t, 2H) MS(ESI) m/z(%): 589 [M+H]⁺, 96,5%	77%
 PK08-021-orto	4-fenilo-6-[4-[2-(N-fenylanilino)fenylo]fenylo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.95 – 7.76 (m, 7H), 7.75-7.60 (m, 5H), 7.42 – 7.30 (m, 6H), 7.14 – 7.03 (m, 8H), 6.46 – 6.35 (t, 2H) MS(ESI) m/z(%): 589 [M+H]⁺, 96,5%	58%
 PK02-034	4-[4-(4-cyano)fenylo]fenylo]-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.04 (s, 1H), 8.02 – 7.98 (m, 6H), 7.97 (d, 2H), 7.87 – 7.80 (m, 2H), 7.61 (m, 3H), 7.43 – 7.37 (t, 2H), 6.45 – 6.40 (t, 2H) MS(ESI) m/z(%): 447 [M+H]⁺, 90%	70%

Przykład 2

Badania charakterystyki absorpcji i fluorescencji otrzymanych w przykładzie 1 pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji sond fluorescencyjnych.

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

Badania fluorescencji – Aparatura do badań fluorescencji złożona była z źródła światła wzbudzenia fluorescencji, do którego zastosowano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm (UVT0P315-BL-T039, Roithner Laser Technik); spektrometru Silver Nova, oraz odpowiedniej głowicy pomiarowej, takiej jaką opisano w publikacji ((19)1. 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.).

Tabela 2

Charakterystyka absorpcji i fluorescencji pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu w acetonitrylu.

Akronim	Ekstynkcja [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{max-ab}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max-fluo}}$ [nm] $\lambda_{\text{ex}}=320\text{nm}$	$I_{\text{max-fluo}}$ [j.w.] $\lambda_{\text{ex}}=320\text{nm}$
			Czas integracji 1s	Czas integracji 1s
PK02-035	33293	272	Brak fluorescencji w acetonitrylu	Brak fluorescencji w acetonitrylu
PK02-022-para	21471	337	564	7552
PK02-022-meta	34520	276	563	7235
PK02-022-orto	36523	278	562	7120
PK02-034	37735	275	494	2359
PK02-032-para	18415	336	516	9681
PK02-032-meta	35552	269	514	4520
PK02-032-orto	14488	330	512	3520
PK08-021-para	16984	372	584	10680
PK02-021-meta	16520	373	582	7532
PK02-021-orto	16830	370	580	7420

Pierwszym etapem badań było przeprowadzenie pomiaru absorpcji nowych pochodnych związków opartych o układ 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu w acetonitrylu. Najbardziej długofalowe pasmo absorpcji odnotowano dla związku o akronimie PK08-021 ($\lambda_{\text{onset}} = 470 \text{ nm}$) (Wykres 1). Widma absorpcji dla związków PK02-022 oraz PK02-032 sięgają do ok. 400 nm. Pozostałe pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu: PK02-034, PK02-035, PHT15-057 oraz PHT19-057 absorbują w zakresie UV do 370. Położenie pasm absorpcyjnych oraz ich intensywność zależą w głównej mierze od struktury badanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu.

Fig. 1 – Wykres 1. Widmo absorpcji pochodnych 4,6- difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu w acetonitrylu (seria 1).

Fig. 2 – Wykres 2. Widmo absorpcji pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu w acetonitrylu (seria 2).

W celu dokładnego poznania charakterystyki spektroskopowej zarejestrowano również widma fluorescencji badanych związków, przy wzbudzeniu światłem o długości fali równej 320 nm, również w acetonitrylu. Wszystkie pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu wykazały wystarczająco silną fluorescencję w acetonitrylu, aby ich charakterystyka spektralna mogła być łatwo mierzalna przy stężeniu sondy ok. 0.1%-wag. i grubości próbki rzędu 0.1 mm. Jest to bardzo ważne, gdyż w przypadku zastosowania badanych związków w charakterze sond fluorescencyjnych do techniki FPT (Fluorescent Probe Technology) istotne jest, aby sonda wykazywała możliwie silną fluorescencję, (tj. nie mniejszą niż 1000 [j.wzg] – jednostki względne na dany spektrometr) przy wzbudzeniu światłem o długości fali co najmniej 320 nm, ponieważ intensywność światła wzbudzenia o krótszych długościach fali jest silnie tłumiona przez szkła mikroskopowe stosowane zwykle do przygotowania próbek cienkowarstwowych; dane zestawiono w tabeli numer 2.

Przykład 3

Badania techniką FPT – Fluorescence Probe Technology otrzymanych w przykładzie 1 pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji sond fluorescencyjnych.

Do badań efektywności inicjacji polimeryzacji monomeru winylowego zastosowano technologię FPT (Fluorescence Probe Technology). Podstawą tej metody jest pomiar zmian charakterystyki fluorescencji sondy fluorescencyjnej w miarę zmian właściwości otoczenia, w którym sonda się znajduje. Szczegóły metody FPT są opisane w publikacjach ((8) J. Pączkowski: Polimery 2005, 50, 520; (3) S. Flu, R. Popielarz, D.C. Neckers: Macromolecules, 1998, 31, 4107-4113 oraz (20) J. Ortyl, K. Sawicz, R. Popielarz, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010 48, 4522-4528). Pomiary wykonywano na próbkach cienkowarstwowych o grubości warstwy kompozycji rzędu 0.1 mm.

Przygotowanie cienkowarstwowych próbek do badań fotopolimeryzacji metodą FPT.

Sporządzano roztwór pochodnej 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu o stężeniu około $0,001 \text{ mol/dm}^3$ w stosunku do całości kompozycji, co stanowiło 0,1% wag. oraz fotoinicjatora o stężeniu 1,0% wag. w monomerze. Następnie kroplę kompozycji umieszczano pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi (Thermo Scientific) rozdzielonymi przekładkami o grubości rzędu 0.1 mm, utrzymywanymi w stałej odległości za pomocą ściskaczy. W ten sposób uzyskiwano próbki cienkowarstwowe gotowe do pomiaru.

Badania fotopolimeryzacji.

Badania fotopolimeryzacji przygotowanych próbek cienkowarstwowych wykonywano w termostatuowanej komorze, wyposażonej w odpowiednią głowicę pomiarową gdzie utrzymywana była stała temperatura 25°C . Budowa komory pomiarowej była analogiczna jak tej przedstawionej w publikacji ((21) I. Kamińska-Borek, J. Ortyl, R. Popielarz, Mechanism of interaction of coumarin-based fluorescent molecular probes with polymerizing medium during free radical polymerization of a monomer, *Polymer Testing*, 55, 310–317, 2016; oraz w publikacji (22) J. Ortyl, M. Czarna, I. Kamińska-Borek, R. Popielarz, *PRZEMYSŁ CHEMICZNY*, 2016, 95,10, 2085-2093 Spectroscopic study of applicability of imidazo[1,2-a]pyridines for monitoring photopolymerization processes by fluorescence probe technique – Spektroskopowe badania przydatności pochodnych imidazo[1,2-a]-pirydyny do monitorowania procesów fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu czujników fluorescencyjnych). Źródłem wzbudzenia fluorescencji była dioda UV-LED, która emitowała światło o długości fali $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ oraz szerokości widmowej w połowie wysokości piksu ok. 16 nm. Dioda była zasilana ze stabilizowanego źródła prądu stałego o natężeniu 20 mA i emitowała światło prostopadle do powierzchni próbki. W celu przeprowadzenia pomiaru włączano zasilanie diody i rozpoczynano zapis charakterystyk światła fluorescencji emitowanego z próbki. Czas pojedynczego pomiaru pojedynczego widma fluorescencyjnego był w zakresie 0,5–1 s. Pomiaru wykonywano automatycznie, przy użyciu odpowiednio przygotowanych makr sterujących spektrometrem i źródłem światła wzbudzenia, które nabywały dane bezpośrednio do arkuszy kalkulacyjnych programu Microsoft Excel. Podstawowym celem realizowanych badań było ustalenie przydatności pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu do roli sondy fluorescencyjnej do monitorowania procesu polimeryzacji. Cel ten został zrealizowany poprzez rejestrację zmian widm fluorescencji pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w toku procesów polimeryzacji modelowych kompozycji. Wszystkie badane sensory były rozpuszczalne zarówno w badanych monomerach będących częścią przygotowywanych kompozycji, przykładowo w monomerze akrylowym (TMPTA). W trakcie przebiegu procesu polimeryzacji nie obserwowano wytrącania się cząsteczek sensora, albowiem wszystkie badane związki wykazywały rozpuszczalność także w polimerach. Wraz z postępem procesu polimeryzacji zarówno rodnikowej jak i kationowej dla większości analizowanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu obserwowany był wzrost intensywności fluorescencji. Dla większości badanych związków obserwowano także hipsochromowy efekt przesunięcia widma fluorescencji w trakcie procesów fotopolimeryzacji. Zjawisko to wynika bezpośrednio ze zmniejszenia polarności otoczenia wzbudzonej cząsteczki sensora. Wykresy 3–9 obrazują zmiany położenia oraz intensywności fluorescencji dla pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej, wykresy 12–18 przedstawiają fotopolimeryzację kationową natomiast wykresy 22–27 polimeryzację typu tiol-en.

Do monitorowania procesów fotopolimeryzacji, przy wykorzystaniu metody FPT, zastosowano jako parametr postępu procesu polimeryzacji stosunek intensywności fluorescencji (R) oraz znormalizowaną intensywność fluorescencji (I_{max}/I_0). Parametr R był zdefiniowany jako stosunek intensywności przy mniejszej długości fali (λ_1) do intensywności przy większej długości fali (λ_2). W celu umożliwienia porównań czułości pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu do roli sensorów fluorescencyjnych, długości fal λ_1 i λ_2 dobierano indywidualnie dla każdego związku. Wartość λ_1 wybierano tak aby wypadła w środku liniowego odcinka widma fluorescencji po stronie krótkofalowej przed polimeryzacją natomiast długość fali λ_2 dobierano tak aby intensywność przy λ_2 przed polimeryzacją była równa intensywności przy λ_1 . Wyznaczone w ten sposób wartości R zaczynały się od jedności i wzrastały jeśli widmo fluorescencji przesunęło się w stronę fal krótszych. Parametr I_{max}/I_0 definiowany jest jako stosunek intensywności fluorescencji w danym momencie pomiaru (I_{max}) do intensywności początkowej (I_0).

Przykład 3A

Badania przydatności pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu do roli sond fluorescencyjnych do monitorowania fotopolimeryzacji rodnikowej monomerów.

Proces fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru triakrylanu trimetylopropanu TMPTA (Sigma Aldrich) prowadzono przy wykorzystaniu diody UV-LED emitującej promieniowanie o maksymalnej długości fali równej 320 nm. Do monomeru dodawano sondę fluorescencyjną o stężeniu około $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ w stosunku do całości kompozycji, co stanowiło 0,1% wag. oraz fotoinicjator o stężeniu 1,0% wag. w monomerze. Do inicjowania procesu fotopolimeryzacji rodnikowej wykorzystano fotoinicjator 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (OMEGA) firmy Sigma Aldrich w ilości 1,0% wag. Pomiaru dokonywane były w stałych, stacjonarnych warunkach, w temperaturze 25°C. Podczas pomiaru rejestrowano w czasie widma fluorescencyjne badanych związków (Wykresy 3–9). Zaobserwowano, że w miarę postępu procesu fotopolimeryzacji następuje zmiana intensywności widma, z jednoczesnym przesunięciem widma fluorescencji (jak na wykresie 3). Na poniższych wykresach zostały przedstawione widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej monomeru akrylowego dla wybranych związków.

Fig. 3 – Wykres 3. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej TMPTA z zastosowaniem fotoinicjatora OMEGA dla związku PK02-022-para przy długości fali światła 320 nm.

Fig. 4 – Wykres 4. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej TMPTA z zastosowaniem fotoinicjatora OMEGA dla związku PK02-032-para przy długości fali światła 320 nm.

Fig. 5 – Wykres 5. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej TMPTA z zastosowaniem fotoinicjatora OMEGA dla związku PK02-034 przy długości fali światła 320 nm.

Fig. 6 – Wykres 6. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej TMPTA z zastosowaniem fotoinicjatora OMEGA dla związku PK02-035 przy długości fali światła 320 nm.

Fig. 7 – Wykres 7. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej TMPTA z zastosowaniem fotoinicjatora OMEGA dla związku PK08-021-para przy długości fali światła 320 nm.

Fig. 8 – Wykres 8. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej TMPTA z zastosowaniem fotoinicjatora OMEGA dla związku PK02-032-meta dla światła 320 nm.

Fig. 9 – Wykres 9. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej TMPTA z zastosowaniem fotoinicjatora OMEGA dla związku PK02-032-orto przy długości fali światła 320 nm.

Badania wykazały, że badane pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu (PK08-021-para, PK02-022, PK02-032) charakteryzują się wystarczającym przesunięciem widma fluorescencji i w konsekwencji wystarczająco dużą zmianę wartości R, aby można je było uznać za przydatne do monitorowania rodnikowej fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu stosunków intensywności fluorescencji (R).

Fig. 10 – Wykres 10. Zależność parametru R od czasu dla pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm ((a) – od 0 do 700 s, oraz (b) – powiększenie od 0 do 150 s).

Fig. 11 – Wykres 11. Zależność parametru $I_{\max}/I_0$ od czasu dla pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm, ((a) – od 0 do 700 s, oraz (b) – powiększenie od 0 do 150 s).

Zaobserwowano, że dla badanych pochodnych w trakcie procesu fotopolimeryzacji rodnikowej intensywność fluorescencji znacznie wzrastała w trakcie tego procesu, dlatego można ewentualnie z powodzeniem do monitorowania tej fotopolimeryzacji zastosować parametr znormalizowanej intensywności fluorescencji ($I_{\max}/I_0$). Obserwowany wzrost intensywności fluorescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji związany jest ze wzrostem lepkości kompozycji polimeryzującej. Wszelkie dane spektroskopowe zestawiono w Tabeli 3.

Na Wykresie 10 przedstawiono zmiany wartości R pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu w funkcji czasu naświetlania badanej kompozycji, w trakcie którego kompozycje ulegały procesom fotopolimeryzacji. Na wykresie 11 zaprezentowano zmiany wartości znormalizowanej intensywności fluorescencji dla przykładowych związków będących przedmiotem wynalazku.

Dane spektroskopowe pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno 1,3-dikarbonitrylu w trakcie procesu polimeryzacji rodnikowej zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3

Dane spektroskopowe dla wybranych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w trakcie procesu polimeryzacji rodnikowej.

Akronim	$\lambda_{\max}$ bef przed polim. [nm]	$I_{\max}$ bef dla $\lambda_{\max}$ bef [j.w.]	$\lambda_{\max}$ aft po polim. [nm]	$I_{\max}$ aft dla $\lambda_{\max}$ aft [j.w.]	$ \Delta I_{\max} $ [j.w.]	$ \Delta I_{\max} $ [%]	$ \Delta \lambda_{\max} $ [nm]	S [%]
PK02-022-para	489	314272	444	196328	117944	38	45	401
PK02-032-para	463	157049	436	177001	19952	13	27	319
PK02-034	378	11574	439	17838	6264	54	61	35
PK02-035	380	10229	402	19548	9319	91	22	64
PK08-021-para	576	324968	505	444544	119576	37	71	1109
PK02-032-meta	415	10881	417	33816	22935	211	2	52
PK02-032-orto	-	-	406	10656	-	-	-	13

Przykład 3B

Badania przydatności pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno 1,3-dikarbonitrylu do roli sond fluorescencyjnych do monitorowania fotopolimeryzacji kationowej monomerów.

Kolejnym etapem badań z zastosowaniem technologii sond fluorescencyjnych było przeprowadzenie pomiarów fotopolimeryzacji kationowej, gdzie jako modelowy monomer użyto TEGDVE (eter diwinylowy glikolu trietylenowego Sigma Aldrich), jako fotoinicjator zastosowano Speedcure 938. Proces prowadzono przy wykorzystaniu diody UV-LED emitującej promieniowanie o maksymalnej długości fali równej 320 nm. Do monomeru dodawano pochodną 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno 1,3-dikarbonitrylu o stężeniu około 0,001 mol/dm³ w stosunku do całości kompozycji, co stanowiło 0,1% wag. oraz fotoinicjator Speedcure938 (firma Lambson) o stężeniu 1,0% wag. w monomerze.

Fig. 12 – Wykres 12. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji kationowej TEGDVE dla PK02-022 przy naświetlaniu światłem 320 nm.

Fig. 13 – Wykres 13. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji kationowej TEGDVE dla PK02-032 przy naświetlaniu światłem 320 nm.

Fig. 14 – Wykres 14. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE dla związku PK02-034 przy naświetlaniu światłem 320 nm.

Fig. 15 – Wykres 15. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE dla związku PK02-035 przy naświetlaniu światłem 320 nm.

Fig. 16 – Wykres 16. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE dla związku PK08-021 przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm.

Fig. 17 – Wykres 17. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE dla związku PK02-032-meta przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm.

Fig. 18 – Wykres 18. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE dla związku PK02-032-orto przy naświetlaniu światłem 320 nm.

Fig. 19 – Wykres 19. Zależność parametru R od czasu dla pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno 1,3-dikarbonitrylu przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm, (a) – pełny zakres, (b) powiększenie dla R od 0,6 do 1,8.

Pomiary dokonywane były w stałych, stacjonarnych warunkach, w temperaturze 25°C. Podczas pomiaru rejestrowano w czasie widma fluorescencyjne badanych związków (Wykresy 12-18). Zaobserwowano, że w miarę postępu procesu fotopolimeryzacji następuje zmiana intensywności, z jednoczesnym przesunięciem widma fluorescencji (jak na wykresie 12). Postęp procesu fotopolimeryzacji monitorowano stosując światło o długości fali równej 320 nm.

Fig. 20 – Wykres 20. Zależność parametru $I_{\max}/I_0$ od czasu dla pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm, (a) – pełny zakres, (b) powiększenie dla R od 0,5 do 3,0.

Badania wykazały, że badane pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu charakteryzują się wystarczająco dużym przesunięciem widma fluorescencji i w konsekwencji wystarczająco dużą zmianę wartości R, aby można je było uznać za przydatne do monitorowania kationowej

fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu stosunków intensywności fluorescencji (R). Zaobserwowano, że dla wszystkich badanych pochodnych w trakcie procesu fotopolimeryzacji kationowej intensywność fluorescencji większości badanych sensorów znacznie wzrastała w trakcie tego procesu, dlatego można z powodzeniem do monitorowania tej fotopolimeryzacji zastosować parametr znormalizowanej intensywności fluorescencji ($I_{\max}/I_0$). Obserwowany wzrost intensywności fluorescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji związany jest ze wzrostem lepkości kompozycji polimeryzującej. Wszelkie dane spektroskopowe zestawiono w Tabeli 4.

Tabela 4

Dane spektroskopowe przykładowych wybranych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu w trakcie procesu polimeryzacji kationowej przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm.

Akronim	$\lambda_{\max}$ bef przed polim. [nm]	$I_{\max}$ bef dla $\lambda_{\max}$ bef [j.w.]	$\lambda_{\max}$ aft po polim. [nm]	$I_{\max}$ aft dla $\lambda_{\max}$ aft [j.w.]	$ \Delta I_{\max} $ [j.w.]	$ \Delta I_{\max} $ [%]	$ \Delta \lambda_{\max} $ [nm]	S [%]
PK02-022-para	524	86819	445	137134	50315	58	79	512
PK02-032-para	490	58908	439	105557	46649	79	51	359
PK02-034	440	2840	417	47340	44500	1567	23	40
PK02-035	417	2248	417	53908	51660	2298	0	19
PK08-021-para	616	118486	516	257095	138609	117	100	1729
PK02-032-meta	436	2931	420	56246	53315	1819	16	33
PK02-032-orto	459	5079	420	62916	57837	1139	39	116

Przykład 3C

Badania przydatności pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu do roli sond fluorescencyjnych do monitorowania fotopolimeryzacji typu tiol-en monomerów.

Ostatnim etapem badań z zastosowaniem technologii sond fluorescencyjnych było przeprowadzenie pomiarów fotopolimeryzacji typu tiol-en, gdzie jako modelowe monomery użyto TATATO (1,3,5-triallilo-1,3,5-triazyno-2,4,6-trion Sigma Aldrich) oraz MERCAPTO (Tris(3-merkaptopropionian) trimetylopropanu Sigma Aldrich), jako fotoinicjator zastosowano 2,2-dimetoksy-2-fenyloacetofenon (OMEGA) firmy Sigma Aldrich. Proces prowadzono przy wykorzystaniu diody UV-LED emitującej promieniowanie o maksymalnej długości fali równej 320 nm. Do monomeru dodawano pochodną 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu o stężeniu około 0,001 mol/dm³ w stosunku do całości kompozycji, co stanowiło 0,1% wag. oraz fotoinicjator o stężeniu 1,0% wag. w monomerze. Pomiary dokonywane były w stałych, stacjonarnych warunkach, w temperaturze 25°C. Podczas pomiaru rejestrowano w czasie widma fluorescencyjne badanych związków (Wykresy 21–27). Zaobserwowano, że w miarę postępu procesu fotopolimeryzacji następuje głównie zmiana intensywności widma (jak na wykresie 21).

Fig. 21 – Wykres 21. Intensywność widma emisji przed i F po procesie polimeryzacji typu tiol-en monomerów TATATO i MERCAPTO dla PK02-022 przy naświetlaniu ME 320 nm.

Fig. 22 – Wykres 22. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji typu tiol-en monomerów TATATO i MERCAPTO dla związku PK02-032 przy naświetlaniu światłem 320 nm.

Fig. 23 – Wykres 23. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji typu tiol-en monomerów i TATATO i MERCAPTO dla związku PK02-034 przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm.

Fig. 24 – Wykres 24. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji typu tiol-en monomerów TATATO i MERCAPTO dla związku PK02-035 przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm.

Fig. 25 – Wykres 25. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji typu tiol-en monomerów TATATO i MERCAPTO dla PK08-021 przy naświetlaniu światłem 320 nm.

Fig. 26 – Wykres 26. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji typu tiol-en dla TATATO i MERCAPTO dla PK02-032-meta przy naświetlaniu światłem 320 nm.

Fig. 27 – Wykres 27. Intensywność widma emisji przed i po procesie polimeryzacji typu tiol-en monomerów TATATO i MERCAPTO dla PK02-032-orto przy naświetlaniu 320 nm.

Fig. 28 – Wykres 28. Zależność parametru R od czasu dla pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm.

Fig. 29 – Wykres 29. Zależność parametru $I_{\max}/I_0$ od czasu dla pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm.

Badania wykazały, że większość badanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu charakteryzowała się wystarczającym przesunięciem widma fluorescencji i w konsekwencji wystarczająco dużą zmianą wartości R, aby można było uznać je za przydatne do monitorowania kationowej fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu stosunków intensywności fluorescencji (R). Zaobserwowano, że dla wszystkich badanych pochodnych w trakcie procesu fotopolimeryzacji typu tiol-en intensywność fluorescencji wzrastała w trakcie tego procesu, dlatego można ewentualnie do monitorowania tej fotopolimeryzacji zastosować parametr znormalizowanej intensywności fluorescencji ($I_{\max}/I_0$). Wszelkie dane spektroskopowe zestawiono w Tabeli 5.

Tabela 5

Dane spektroskopowe przykładowych wybranych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w trakcie procesu polimeryzacji typu tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 320 nm.

Akronim	$\lambda_{\max \text{ bef}}$ przed polim. [nm]	$I_{\max \text{ bef}}$ dla $\lambda_{\max \text{ bef}}$ [j.w.]	$\lambda_{\max \text{ aft}}$ po polim. [nm]	$I_{\max \text{ aft}}$ dla $\lambda_{\max \text{ aft}}$ [j.w.]	$ \Delta I_{\max} $ [j.w.]	$ \Delta I_{\max} $ [%]	$ \Delta \lambda_{\max} $ [nm]	S [%]
PK02-022-para	453	12202	450	19004	6802	56	3	60
PK02-032-para	429	8681	428	14172	5491	63	1	30
PK02-034	429	670	429	1196	526	79	0	0
PK02-035	429	603	429	1198	595	99	0	0
PK08-021-para	519	339077	485	521569	182492	54	34	71
PK02-032-meta	429	868	428	1675	807	93	1	23
PK02-032-orto	429	846	429	1300	454	54	0	0

Przykład 4

Obrazowanie optyczne stopnia przereagowania kompozycji polimeryzującej za pomocą wyłącznie oka ludzkiego nieuzbrojonego – czyli nieinwazyjna wizualizacja stopnia polimeryzacji i stopnia usieciowania materiałów powłokowych na drodze polimeryzacji.

Związki stanowiące pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu, będące przedmiotem wynalazku, mogą mieć również zastosowanie jako markery fluorescencyjne (lub inaczej można je określać mianem barwników fluorescencyjnych) do monitorowania on-line oraz in-situ czyli bezpośredniej obserwacji i wizualizacji a także obrazowania stopnia przereagowania materiałów polimerowych, zwłaszcza materiałów powłokowych, otrzymywanych na drodze polimeryzacji, zwłaszcza otrzymywanych na drodze fotopolimeryzacji. Obserwacja, wizualizacja i obrazowanie zachodzących zmian w materiałach polimerowych może odbywać się:

- 1) obserwacja metodą optyczną to jest wyłącznie okiem ludzkim nieuzbrojonym (obserwacja odbywa się tylko zmysłem wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych);
- 2) przy wykorzystaniu technik mikroskopii optycznej obejmującej mikroskopię fluorescencyjną lub konfokalną
- 3) przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej (inaczej nazywanej spektroskopią luminescencyjną lub spektroskopią emisyjną);
- 4) lub przy wykorzystaniu kilku połączonych ze sobą technik z punktów od 1 do 3.

Opisane zastosowanie wynalazku może być wykorzystane przy aplikacji barwnych lub bezbarwnych materiałów powłokotwórczych na podłoża wykonane z dowolnych materiałów o różnorodnych właściwościach.

Detekcja metodą optyczną, którą stanowi tylko i wyłącznie oko ludzkie nieuzbrojone

Fig. 30 – Schemat 1. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru winylowego (TEGDVE) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK02-22-para – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiając obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. Zaprezentowane obok fotografie obrazują zmia-

ny jakie można obserwować przy pomocy wyłącznie oka ludzkiego nieuzbrojonego (obserwacja odbywa się tylko zmysłem wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych); widoczna jest w zmian barwy fluorescencji pomiędzy kompozycją na początku procesu fotopolimeryzacji z zielonej na kolor niebieski widoczny po procesie fotopolimeryzacji i całkowitym utwardzeniu powłoki polimerowej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 31 – Schemat 2. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru winylowego (TEGDVE) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK02-32-para – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. Zaprezentowane obok fotografie obrazują zmiany jakie można obserwować przy pomocy wyłącznie oka ludzkiego nieuzbrojonego (obserwacja odbywa się tylko zmysłem wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych); widoczna jest w zmian barwy fluorescencji pomiędzy kompozycją na początku procesu fotopolimeryzacji z zielonej na kolor niebieski widoczny po procesie fotopolimeryzacji i całkowitym utwardzeniu powłoki polimerowej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 32 – Schemat 3. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru winylowego (TEGDVE) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK08-021-para – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. Zaprezentowane obok fotografie obrazują zmiany jakie można obserwować przy pomocy wyłącznie oka ludzkiego nieuzbrojonego (obserwacja odbywa się tylko zmysłem wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych); widoczna jest w zmian barwy fluorescencji pomiędzy kompozycją na początku procesu fotopolimeryzacji z pomarańczowej na kolor żółty widoczny po procesie fotopolimeryzacji i całkowitym utwardzeniu powłoki polimerowej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 33 – Schemat 4. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru epoksydowego (CADE) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK02-22-para – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. Zaprezentowane obok fotografie obrazują zmiany jakie można obserwować przy pomocy wyłącznie oka ludzkiego nieuzbrojonego (obserwacja odbywa się tylko zmysłem wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych); widoczna jest w zmian barwy fluorescencji pomiędzy kompozycją na początku procesu fotopolimeryzacji z zielonej na kolor niebieski widoczny po procesie fotopolimeryzacji i całkowitym utwardzeniu powłoki polimerowej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 34 – Schemat 5. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru epoksydowego (CADE) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK02-32-para – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. Zaprezentowane obok fotografie obrazują zmiany jakie można obserwować przy pomocy wyłącznie oka ludzkiego nieuzbrojonego (obserwacja odbywa się tylko zmysłem wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych); widoczna jest w zmian barwy fluorescencji pomiędzy kompozycją na początku procesu fotopolimeryzacji z niebieskiej na kolor z zakresu ultrafioletu widoczny po procesie fotopolimeryzacji i całkowitym utwardzeniu powłoki polimerowej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 35 – Schemat 6. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru epoksydowego (CADE) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny Pk08-021-para – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. Zaprezentowane obok fotografie obrazują zmiany jakie można obserwować przy pomocy wyłącznie oka ludzkiego nieuzbrojonego (obserwacja od-

bywa się tylko zmysłem wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych); widoczna jest w zmianie barwy fluorescencji pomiędzy kompozycją na początku procesu fotopolimeryzacji z pomarańczowej na kolor żółty i widoczny po procesie fotopolimeryzacji i całkowitym utwardzeniu powłoki polimerowej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 36 – Schemat 7. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru tiolowego i allilowego (MARKAPTO i TATATO) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK08-021-para – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. Zaprezentowane obok fotografie obrazują zmiany jakie można obserwować przy pomocy wyłącznie oka ludzkiego nieuzbrojonego (obserwacja odbywa się tylko zmysłem wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych); widoczna jest w zmianie barwy fluorescencji pomiędzy kompozycją na początku procesu fotopolimeryzacji z pomarańczowej na kolor żółty i widoczny po procesie fotopolimeryzacji i całkowitym utwardzeniu powłoki polimerowej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest żółta.

Fig. 37 – Schemat 8. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru akrylanowego (TMPTA) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK08-021-para – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. Zaprezentowane obok fotografie obrazują zmiany jakie można obserwować przy pomocy wyłącznie oka ludzkiego nieuzbrojonego (obserwacja odbywa się tylko zmysłem wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych); widoczna jest w zmianie barwy fluorescencji pomiędzy kompozycją na początku procesu fotopolimeryzacji z pomarańczowej na kolor żółty i widoczny po procesie fotopolimeryzacji i całkowitym utwardzeniu powłoki polimerowej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest żółta.

Detekcja przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej

Fig. 38 – Schemat 9. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru tiolowego i allilowego (MARKAPTO i TATATO) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK02-022 – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 39 – Schemat 10. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru akrylanowego (TMPTA) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK02-032 – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 40 – Schemat 11. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru akrylanowego (TMPTA) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK02-034 – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 41 – Schemat 12. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru akrylanowego (TMPTA) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK02-035 – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Fig. 42 – Schemat 13. Wykres przedstawia widma fluorescencji kompozycji na bazie monomeru akrylanowego (TMPTA) polimeryzującego pod wpływem fotoinicjatora HIP zawierającej w swym składzie marker fluorescencyjny PK02-022 – zmiany położenia widma fluorescencji przed i po procesie polimeryzacji umożliwiają obserwację i monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej. W świetle słonecznym zarówno kompozycja przed polimeryzacją jak i powłoka po polimeryzacji jest transparentna.

Przykład 5

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

Do pełnego opisu właściwości kompozycji fotoinicjujących przeprowadzono także badania elektrochemiczne pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu, mające na celu określenie potencjałów utlenienia oraz redukcji badanych związków (Tabela 6). Badania te zostały wykonane metodą woltamperometrii cyklicznej przy użyciu analizatora elektrochemicznego (MTM, Polska). 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-1ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu) oraz solą oniową 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 oniowe w roli akceptora elektronów (na przykład sole jodoniowe), jednak dobór właściwego absorbera promieniowania (pełniącego rolę fotosensybilizatora, stanowiącego donor elektronu), który efektywnie współdziałałby z solą oniową nadal pozostaje wyzwaniem.

Celem badawczym było zaprojektowanie oraz synteza nowych związków organicznych charakteryzujących się zdolnością do absorpcji promieniowania z zakresu UV-Vis, Związki te powinny również być zdolne do efektywnego uczestnictwa w procesie fotoredox, gwarantując tym samym efektywność systemu fotoinicjującego podczas procesu fotopolimeryzacji. Istotnym parametrem określającym przydatność otrzymanych związków w kompozycjach inicjujących działających według mechanizmu utleniająco-redukcyjnego jest energia swobodna przeniesienia elektronu (ΔG_{et}) obliczona z równania Rehma-Wellera pomiędzy fotosensybilizatorem, a drugim składnikiem systemu fotokatalitycznego, np. solą jodoniową. Wyznaczone wartości ΔG_{et} wskazują czy proces przeniesienia elektronu w badanych układach fotoredoks jest termodynamicznie dozwolony ($\Delta G_{et} < 0$), a opracowany system będzie wydajnym i efektywnym układem inicjującym. Zarejestrowano również widma emisji i wzbudzenia pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu za pomocą spektrofлуorymetru Quanta Master™ 40 produkcji PTI aby wyznaczyć energię stanu wzbudzonego (E_{00}), niezbędną podczas obliczeń ΔG_{et} .

Tabela 6

Struktura, właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne stosowanych fotosensybilizatorów.

Akronim	E_{ox} vs Ag/AgCl [mV]	E_{red} vs Ag/AgCl [mV]	E_{00} [eV]	ΔG_{et}^* [eV]	Posiada zdolność do fotosensybilizowania soli jodoniowej
PK02-035	1930	-1359	3,23	-0,67	TAK
PK02-022-para	1507	-1431	2,91	-0,76	TAK
PK02-022-meta	1510	-1435	2,90	-0,77	TAK
PK02-022-orto	1505	-1438	2,89	-0,74	TAK
PK02-034	1835	-1355	3,02	-0,54	TAK
PK02-032-para	1741	-1373	2,98	-0,60	TAK
PK02-032-meta	1823	-1355	3,21	-0,75	TAK
PK02-032-orto	1823	-1375	3,09	-0,63	TAK
PK08-021-para	1023	-1415	3,24	-1,58	TAK
PK02-021-meta	1015	-1425	3,22	-1,52	TAK
PK02-021-orto	1030	-1415	3,23	-1,53	TAK

obliczone przy użyciu równania Rehma-Wellera: $\Delta G_{et}^ = F[E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A^-/A)] - Z\epsilon^2/\epsilon a - E_{00}$
 $E_{ox}(D/D^+)$ – potencjał utlenienia donora elektronów wyznaczony w MeCN
 $E_{red}(A^-/A) = -0,640$ V dla soli diaryljodoniowej - potencjał redukcji akceptora elektronów (względem Ag/AgCl)
 E_{00} – energia przejścia 00 wyznaczona na podstawie widm wzbudzenia i emisji luminescencji

Potencjał utleniania mierzono metodą cyklicznej woltamperometrii (wykorzystując aparat analizator elektrochemiczny M161E wraz ze statywem elektrodowym M164D zaopatrzonym w puszkę Faradaya produkcji MTM, Kraków), stosując, jako elektrodę pomiarową elektrodę platynową a jako porównawczą – elektrodę chlorosrebrową. Elektrolitem podstawowym był heksafluorofosforan tetrabutylamonowy (0,1 M). Wyniki badań i obliczeń zestawiono w Tabeli 6. Obliczone ujemne wartości ΔG_{et}^* wskazują że proces przeniesienia elektronu w badanych kompozycjach pochodna 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu – sól oniowa jest termodynamicznie dozwolony.

Fig. 43 – Wykres 30. a) Woltamperogram cykliczny dla procesu utleniania związku PK08-021 (vs. Ag/AgCl, w acetonitrylu). **b)** Widma wzbudzenia i emisji do wyznaczenia energii stanu wzbudzonego dla PK02-022.

Przykład 6

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

Podstawowym celem podjętych badań było ustalenie przydatności nowo opracowanych kompozycji fotoinicjujących zawierających opracowane pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu oraz sól oniową 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)
- kationowej monomeru winylowego (TEGDVE)
- 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 UV-LED 365 nm mocy nominalnej 190 mW emitującą światło prostopadle do powierzchni próbki o długości fali $\lambda_{max} = 365$ nm lub diodę z zakresu światła widzialnego UV-LED 405 nm mocy nominalnej 870 mW emitującą światło prostopadle do powierzchni próbki o długości fali o $\lambda_{max} = 405$ nm. Pomiar przeprowadzano w czasie do 800 sekund dla monomeru CADE, 600 sekund dla monomeru TMPTA, 400 sekund dla monomeru TEGDVE, 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 fotosensybilizator o stężeniu około $1 \cdot 10^3 \text{ mol/dm}^3$ w stosunku do całości kompozycji, co stanowiło 0,1%, którym były odpowiednie pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu. 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. Pomiarów wykonywano zachowując takie same grubości nałożonej warstwy kompozycji wynoszące odpowiednio 25 μm . Po 10 sekundach od uruchomienia oprogramowania OMNIC rejestrującego widmo IR włączano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda = 365 \text{ nm}$ (405 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 przy długości fali 1635 cm^{-1} , dla eteru diwinylowego glikolu trietylenowego TEGDVE 1620 cm^{-1}) wskazuje na efektywny przebieg procesu fotopolimeryzacji. Konwersję grup funkcyjnych można obliczyć z następującego wzoru:

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

gdzie:

K – konwersja

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

A₀ – początkowa wartość powierzchni pasma przy monitorowanej liczbie falowej

Fotopolimeryzacja kationowa z otwarciem pierścienia:

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

Fig. 44 – Wykres 31. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru epoksydowego CADE przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 365 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego Speedcure 938 + PK08-021.

Fig. 45 – Wykres 32. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru epoksydowego CADE przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 365 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego Speedcure 938 + PK02-022.

Fig. 46 – Wykres 33. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru CADE dla systemu inicjującego Speedcure938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu przy 365 nm.

Fig. 47 – Wykres 34. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru CADE dla systemu inicjującego Speedcure938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu przy 405 nm.

Badania wykazały, że w trakcie fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia oksiranowego większość badanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu doskonale nadaje się do roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów w dwuskładnikowej kompozycji inicjującej zawierającej sól jodoniową gwarantującej zachodzenie procesu fotopolimeryzacji kationowej przy długości fali 365 nm, a także z zakresu widzialnego przy długości fali 405 nm.

Fotopolimeryzacja rodnikowa:

Drugim etapem prac było potwierdzenie możliwości inicjowania fotopolimeryzacji rodnikowej przy wykorzystaniu opracowanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu do roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów w dwuskładnikowej kompozycji inicjującej zawierającej sól jodoniową.

Fig. 48 – Wykres 35. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru TMPTA przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 365 nm, przy użyciu inicjatora kompozycji inicjującej Speedcure 938 + PK08-021.

Fig. 49 – Wykres 36. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru epoksydowego TMPTA przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 405 nm, przy użyciu inicjatora kompozycji inicjującej Speedcure 938 + PK08-022.

Fig. 50 – Wykres 37. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru TMPTA dla kompozycji inicjującej SPEEDCURE938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu przy 365 nm.

Fig. 51 – Wykres 38. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru TMPTA dla kompozycji inicjującej SPEEDCURE938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu przy 405 nm.

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

Badania wykazały, że w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej wszystkie badane pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu doskonale nadają się do roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów w dwuskładnikowym systemie inicjującym zawierającym sól jodoniową gwarantującą zachodzenie procesu fotopolimeryzacji kationowej przy długości fali 365 nm a trzy z nich (PK02-022, PK02-032, PK08-021) także z zakresu widzialnego przy długości fali 405 nm.

Fotopolimeryzacja kationowa:

Trzecim etapem prac było potwierdzenie możliwości inicjowania fotopolimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE przy wykorzystaniu opracowanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu w roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów w dwuskładnikowym systemie inicjującym zawierającym sól jodoniową.

Fig. 52 – Wykres 39. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru TEGDVE przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 365 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego Speedcure 938 + PK08-021.

Fig. 53 – Wykres 40. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru epoksydowego TEGDVE przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 405 nm, przy użyciu inicjatora systemu inicjującego Speedcure 938 + PK02-022.

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

Badania wykazały, że w trakcie fotopolimeryzacji kationowej wszystkie badane pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu doskonale nadają się do roli wysokoefektywnych fotosensybilizatorów w dwuskładnikowej kompozycji inicjującej zawierającej sól jodoniową gwarantującą zachodzenie procesu fotopolimeryzacji kationowej przy długości fali 365 nm oraz z zakresu widzialnego przy długości fali 405 nm.

Fig. 54 – Wykres 41. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE dla systemu inicjującego SPEEDCURE938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu przy 365 nm.

Fig. 55 – Wykres 42. Profile kinetyczne przedstawiające przebieg fotopolimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE dla systemu inicjującego SPEEDCURE938 + pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu przy 405 nm.

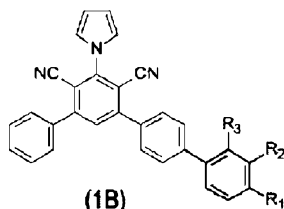
Tabela 7

Porównanie efektywności inicjacji polimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia dla monomeru epoksydowego CADE, monomer winylowego TEGDVE oraz monomeru akrylowego TMPTA z udziałem inicjatora jodoniowego Speedcure 938 oraz badanych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitrylu w roli fotosensybilizatorów pod wpływem naświetlania światłem UV o długości fali 365 nm i intensywności 190 mW/cm² oraz o długości 405 nm i intensywności 870 mW/cm²

Akronim	Konwersja przy 365nm [%]	Konwersja przy 405nm [%]	Konwersja przy 365nm [%]	Konwersja przy 405nm [%]	Konwersja przy 365nm [%]	Konwersja przy 405nm [%]
	Monomer CADE		Monomer TEGDVE		Monomer TMPTA	
PK02-022-para	55	32	89	89	59	46
PK02-022-meta	17	Nie polim.	86	3	46	Nie polim.
PK02-022-orto	23	Nie polim.	87	62	51	Nie polim.
PK02-034	Nie polimeryzuje		72	67	53	Nie polim.
PK02-035	Nie polimeryzuje		82	13	47	Nie polim.
PK08-021-para	56	52	89	89	49	48
PK08-021-orto	55	59	87	90	45	Nie polim.
PK08-021-meta	57	54	86	88	46	Nie polim.
PK02-032-para	43	22	89	89	58	52
PK02-032-orto	35	Nie polim.	86	65	45	Nie polim.
PK02-032-meta	25	Nie polim.	85	35	48	Nie polim.

Zastrzeżenia patentowe

1. Pochodne 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B),



w którym R₁ oznacza atom wodoru,

R₂ oznacza atom wodoru, ugrupowanie -OCH₃, -N(C₆H₅)₂, -SCH₃;

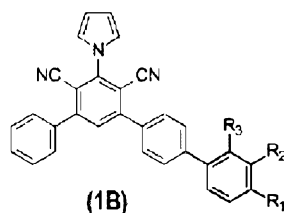
R₃ oznacza atom wodoru, ugrupowanie -OCH₃, -N(C₆H₅)₂, -SCH₃,

przy czym gdy R₂ oznacza atom wodoru, to R₃ jest różny od atomu wodoru, a gdy R₃ oznacza atom wodoru, to R₂ jest różny od atomu wodoru,

to jest następujące związki:

- 4-fenylo-6-[4-(3-metoksyfenilo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-[4-(2-metoksyfenilo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-[4-(3-metylosulfanylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-[4-(2-metylosulfanylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-[4-[3-(N-fenyloanilino)fenilo]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,
- 4-fenylo-6-[4-[2-(N-fenyloanilino)fenilo]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl.

2. Sposób wytwarzania pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B),



w którym R_1 oznacza atom wodoru,

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

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

przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy

R_3 oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

to jest następujących związków:

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

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

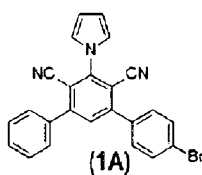
4-fenilo-6-[4-(3-metylosulfanylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

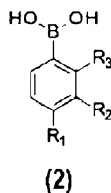
4-fenilo-6-[4-[3-(N-fenylanilino)fenilo]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitryl,

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

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



poddaje się reakcji z arylową pochodną kwasu boronowego o wzorze ogólnym (2)



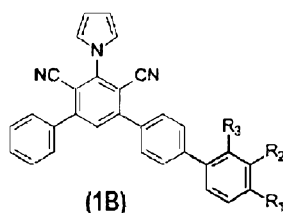
w którym znaczenie podstawników R_1 , R_2 , i R_3 jest takie jak we wzorze ogólnym (1B),

przewodząc reakcję w środowisku wodno-organicznym w obecności katalizatora palladowego, w obecności czynnika alkalicznego i w atmosferze gazu obojętnego – argonu lub azotu, w temperaturze z zakresu 90°C – 120°C , w ciągu 12 godzin, po czym dodaje się wodę i prowadzi się ekstrakcję mieszaniny poreakcyjnej octanem etylu, następnie połączone warstwy organiczne przemywa się wodą i suszy się nad Na_2SO_4 , z kolei odpędza się rozpuszczalnik i uzyskany produkt oczyszcza się, przy czym:

- stosunek molowy 4-(4-bromofenilo)-6-fenilo-2-pirol-1-ylo-benzeno-1,3-dikarbonitrylu do arylowej pochodnej kwasu boronowego o wzorze ogólnym (2), do czynnika alkalicznego i do katalizatora palladowego wynosi, odpowiednio, 1 : 1,2 : 1,5 : 0,05;
- jako środowisko organiczne, w którym prowadzi się reakcję, stosuje się rozpuszczalnik wybrany z grupy obejmującej toluen, dioksan, tetrahydrofuran, etanol, dimetyloformamid i izopropanol;
- jako czynnik alkaliczny stosuje się węglanu(IV) cezu Cs_2CO_3 , węglan sodu Na_2CO_3 , węglan potasu K_2CO_3 , tertbutanolan potasu KOt-Bu , tertbutanolan sodu NaOt-Bu , piwalan cezu CsOPiv , octan potasu KOAc lub trietyloaminę Et_3N ;

- jako katalizator palladowy stosuje się 1,1'-bis(difenylofosfino)ferroceno]dichloropallad(II) w formie kompleksu z dichlorometanem – $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ lub tetrakis (trifenylofosfino)pallad – $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, lub dichlorek bis(trifenylofosfino) palladu(II) – $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, lub tris(dibenzylidenoaceton) dipallad(0) – Pd_2dba_3 , lub kompleks tris(dibenzylidenoaceton)dipaliadu(0) z chloroformem – $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$, lub chlorek bis(benzonitrylu)palladu(II) – $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ lub octan palladu z trifenylofosfiną – $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{PPh}_3$, lub octan palladu z 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-diizopropoksybifenylem.
- 3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się dimetyloformamid, jako czynnik alkaliczny stosuje się węglanu(IV) potasu K_2CO_3 , jako katalizator palladowy stosuje się 1,1'-bis(difenylofosfino)ferroceno]dichloropallad(II) w formie kompleksu z dichlorometanem – $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, a uzyskany produkt końcowy oczyszcza się chromatograficznie.
- 4. Kompozycje fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierające fotosensybilizator i co najmniej jedną sól oniovą 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,

znamiennie tym, że jako fotosensybilizator zawierają co najmniej jeden związek wybrany z grupy nowych pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B)



w którym R_1 oznacza atom wodoru,

R_2 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{SCH}_3$;

R_3 oznacza atom wodoru, ugrupowanie $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{SCH}_3$,

przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy R_3 oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

to jest następujące związki:

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

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

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

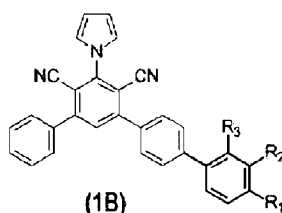
4-fenylo-6-[4-(2-metylosulfanylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

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

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

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

- 5. Zastosowanie pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B),



w którym R_1 oznacza atom wodoru,

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

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

przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy

R_3 oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

to jest następujących związków:

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,

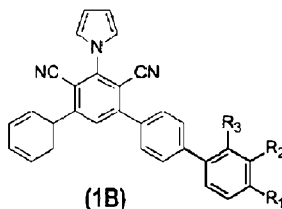
4-fenilo-6-[4-(2-metylosulfanylo)fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

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

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

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

6. Zastosowanie pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B)



w którym R_1 oznacza atom wodoru,

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

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

przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy

R_3 oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

to jest następujących związków:

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,

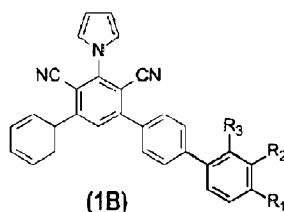
4-fenilo-6-[4-[3-(N-fenylanilino)fenilo]fenilo]-2-pirol-1-ylo-benzono-1,3-dikarbonitryl,

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

jako fluorescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, a zwłaszcza do monitorowania zmian parametrów środowiskowych takich jak lepkość i polarność, stopień polimeryzacji,

zwłaszcza przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej inaczej zwanej spektroskopią luminescencyjną lub spektroskopią emisyjną.

7. Zastosowanie pochodnych 4,6-difenylo-2-pirol-1-ylobenzono-1,3-dikarbonitrylu o wzorze ogólnym (1B)



w którym R_1 oznacza atom wodoru,

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

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

przy czym gdy R_2 oznacza atom wodoru, to R_3 jest różny od atomu wodoru, a gdy

R_3 oznacza atom wodoru, to R_2 jest różny od atomu wodoru,

to jest następujących związków:

- 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,

jako markerów fluorescencyjnych służących do prowadzenia bezpośredniej obserwacji, wizualizacji, obrazowania i monitorowania stopnia przereagowania, w warunkach naświetlania zewnętrznym źródłem światła emitującym promieniowanie z zakresu UV-Vis to jest od 200 nm do 500 nm, w szczególności z zakresu 300 nm do 450 nm, kompozycji ulegającej procesowi fotopolimeryzacji, zwłaszcza materiałów powłokowych, otrzymywanych na drodze polimeryzacji, w szczególności na drodze fotopolimeryzacji, jak też służących do monitorowania stopnia usieciowania materiału polimerowego,

przy czym obserwacja, wizualizacja i obrazowanie zachodzących zmian w materiałach polimerowych może odbywać się:

- (1) przy wykorzystaniu wyłącznie zmysłu wzroku bez pomocy jakichkolwiek przyrządów optycznych;
- (2) przy wykorzystaniu technik mikroskopii optycznej obejmującej mikroskopię fluorescencyjną lub konfokalną;
- (3) przy wykorzystaniu technik spektroskopii fluorescencyjnej inaczej zwanej spektroskopią luminescencyjną lub spektroskopią emisyjną;
- (4) lub przy wykorzystaniu kilku połączonych ze sobą technik z punktów od 1 do 3.

Rysunki

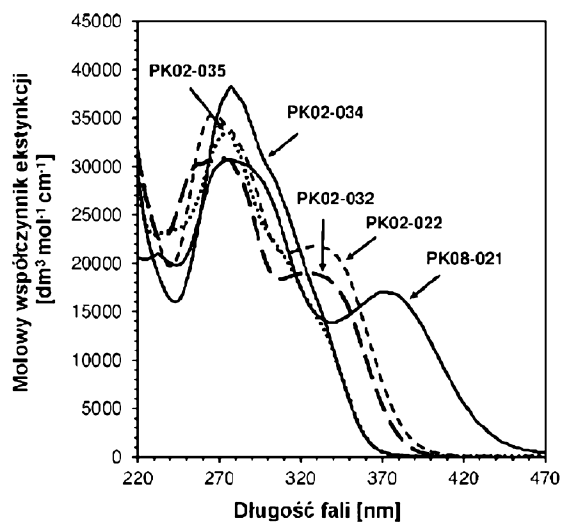


Fig. 1

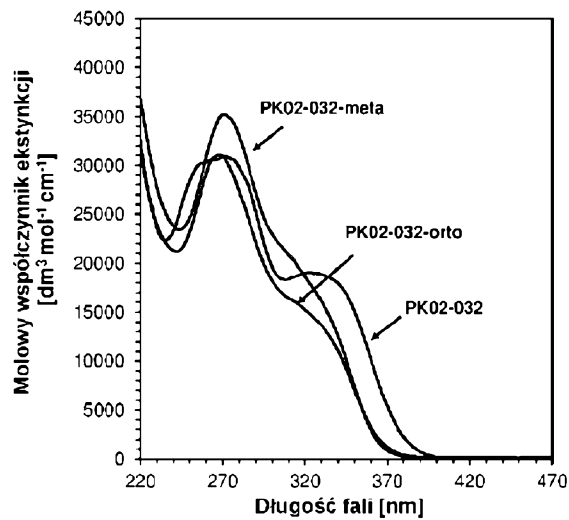


Fig. 2

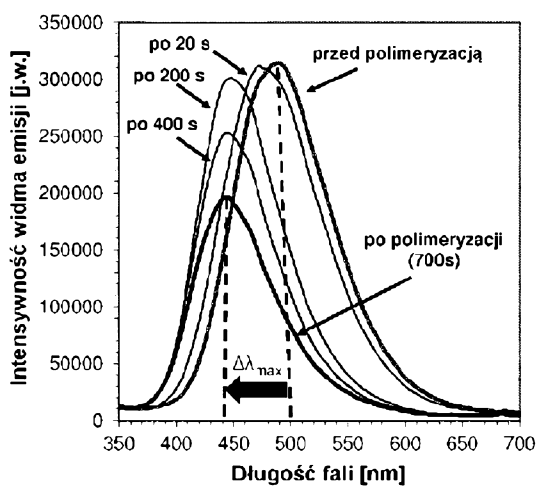


Fig. 3

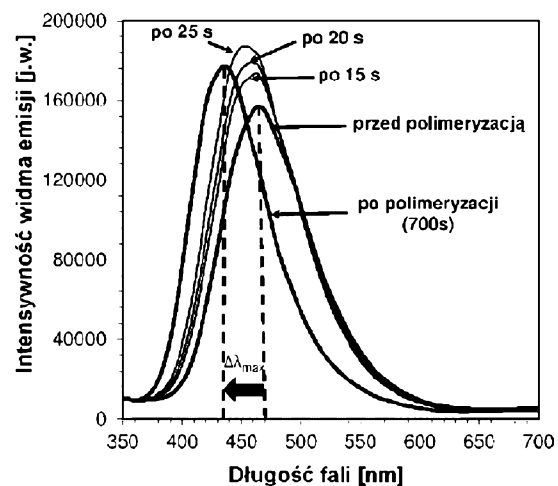


Fig. 4

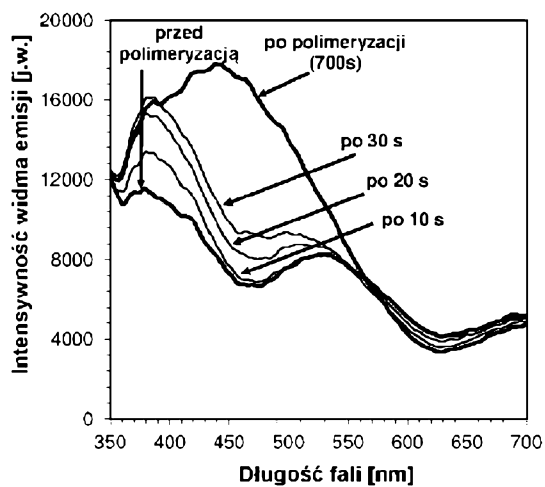


Fig. 5

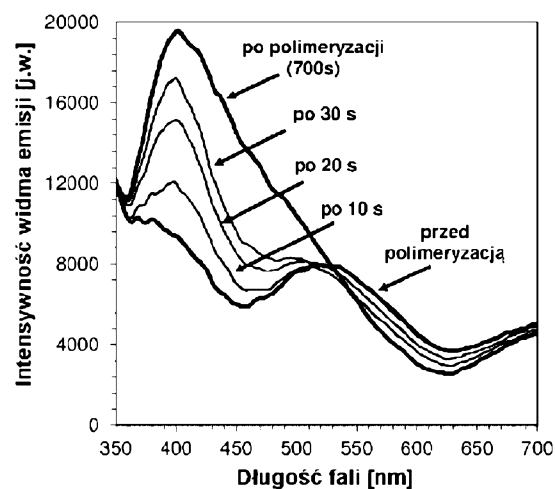


Fig. 6

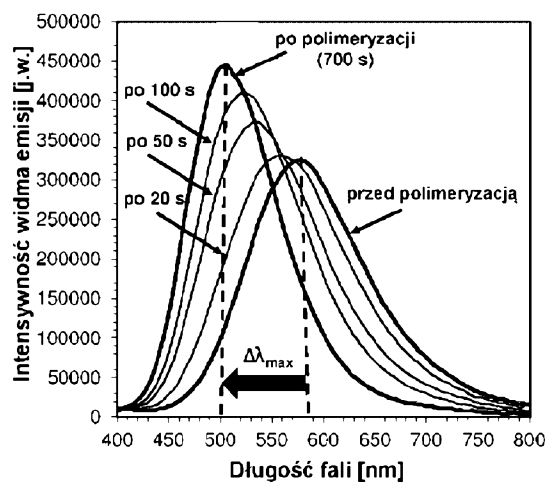


Fig. 7

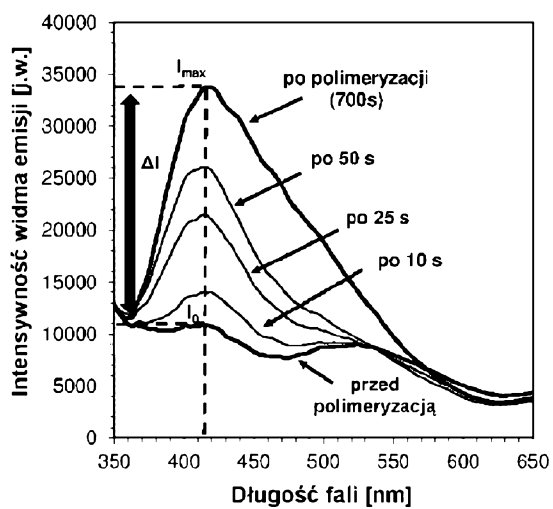


Fig. 8

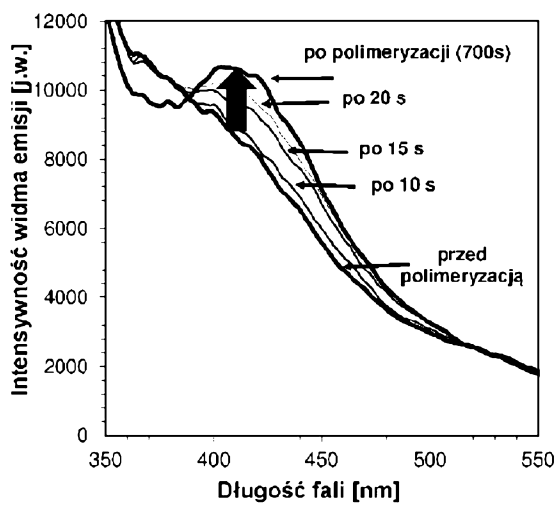


Fig. 9

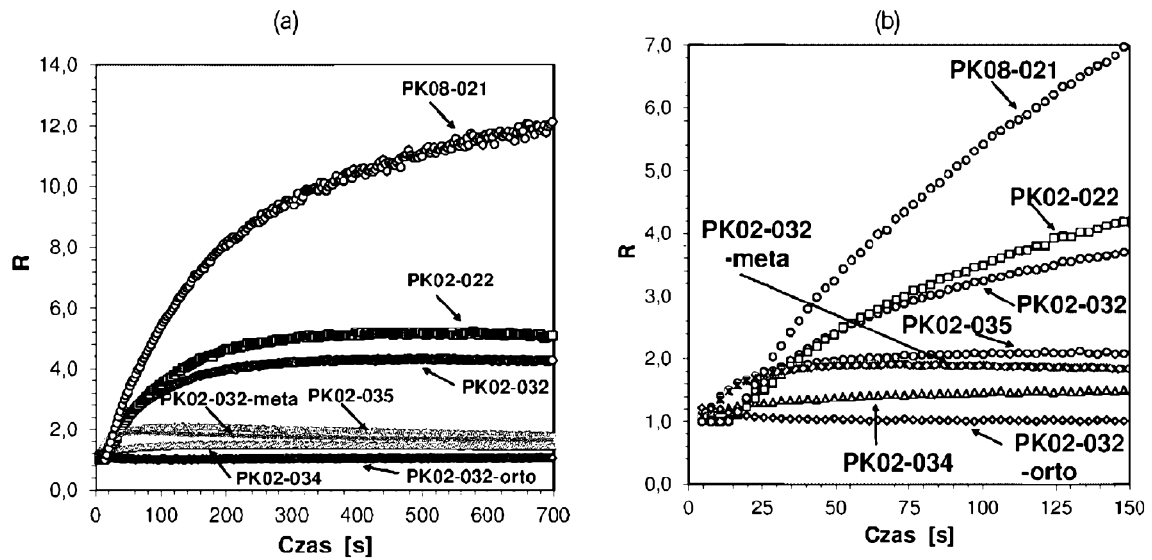


Fig. 10

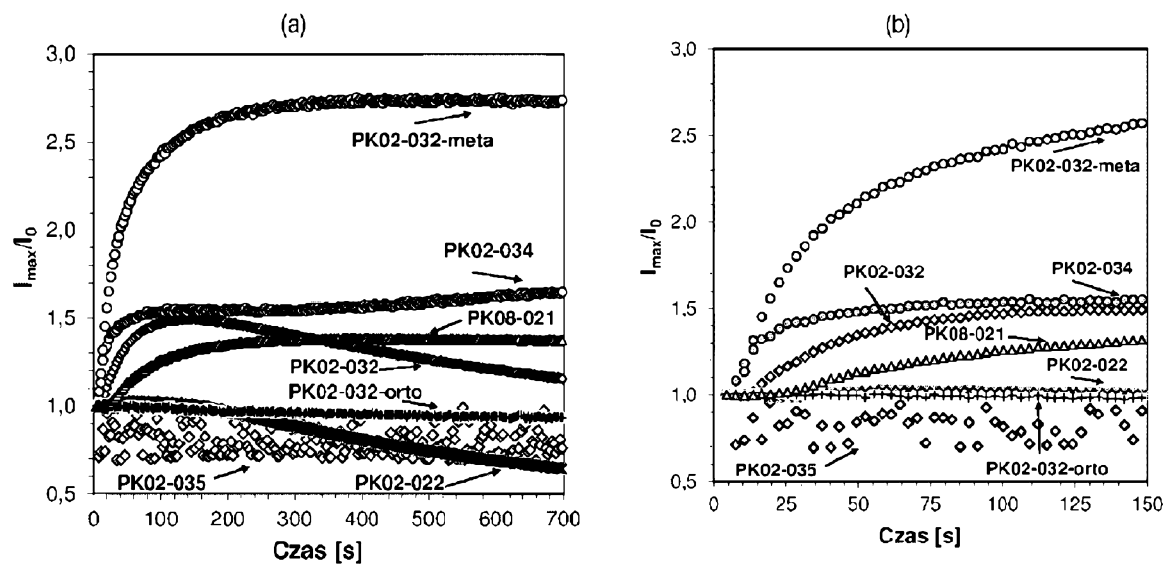


Fig. 11

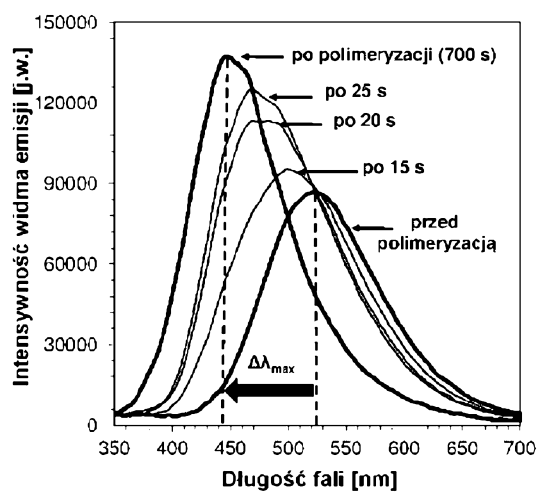


Fig. 12

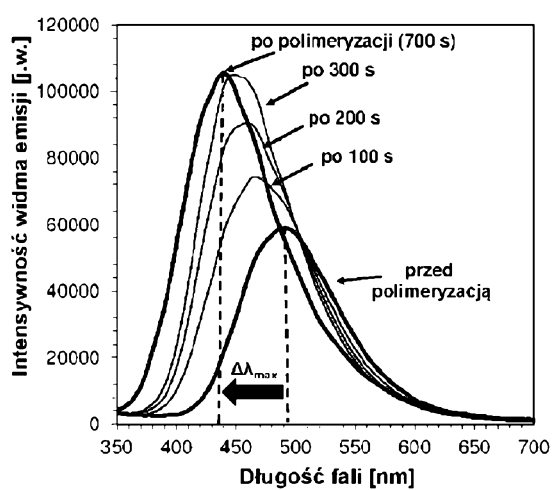


Fig. 13

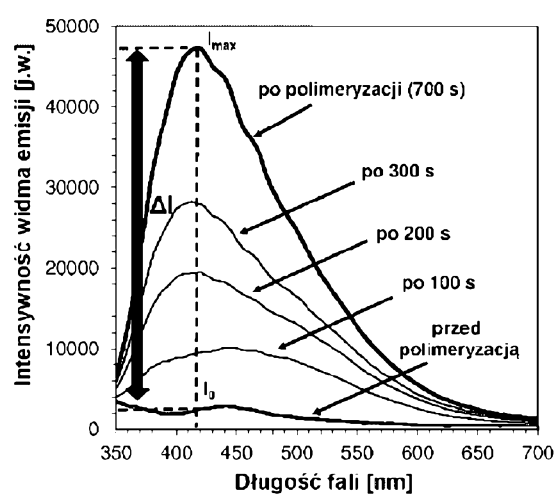


Fig. 14

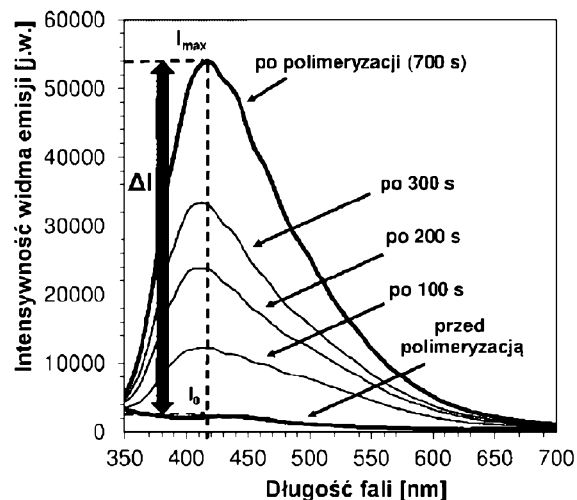


Fig. 15

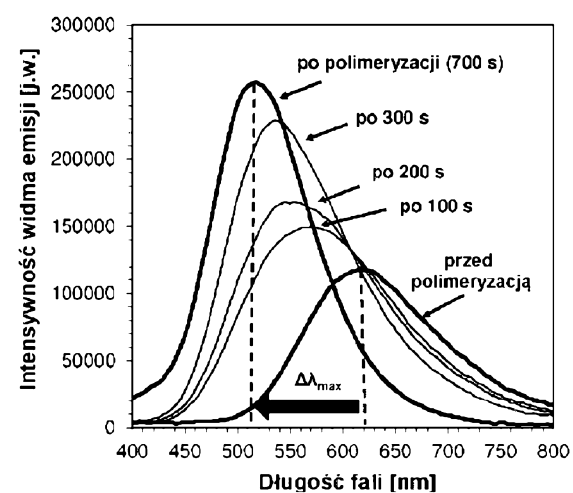


Fig. 16

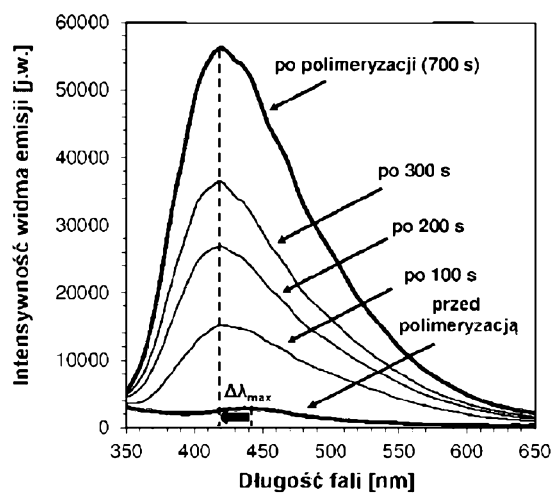


Fig. 17

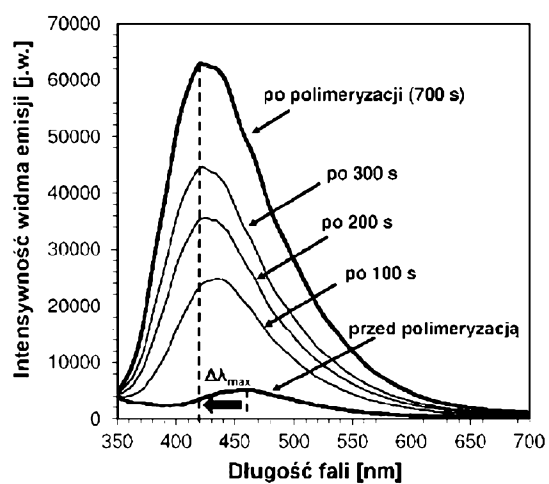


Fig. 18

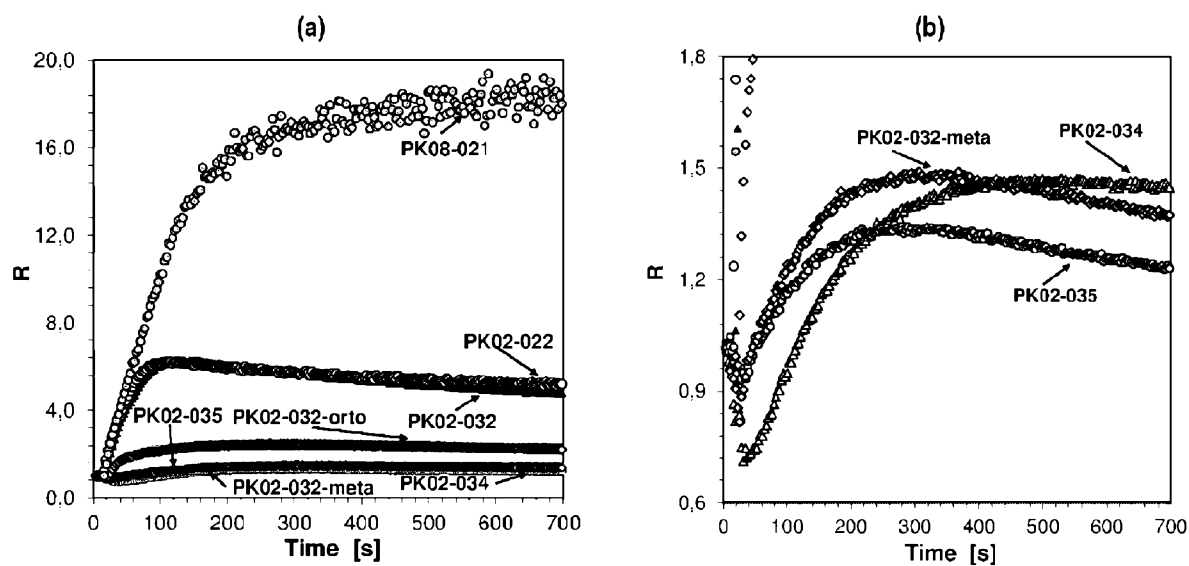


Fig. 19

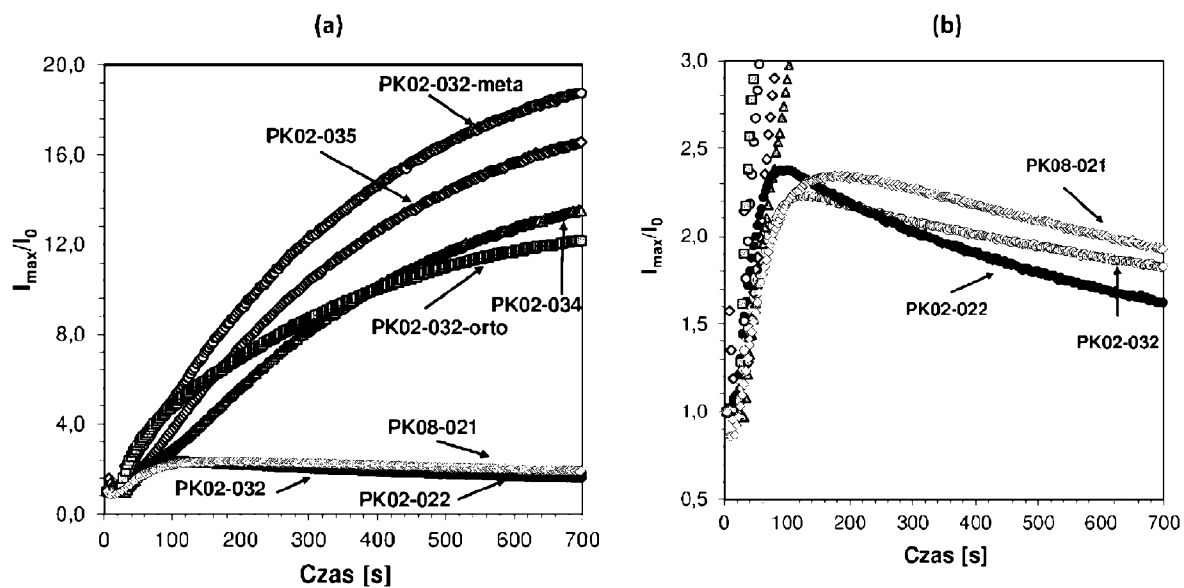


Fig. 20

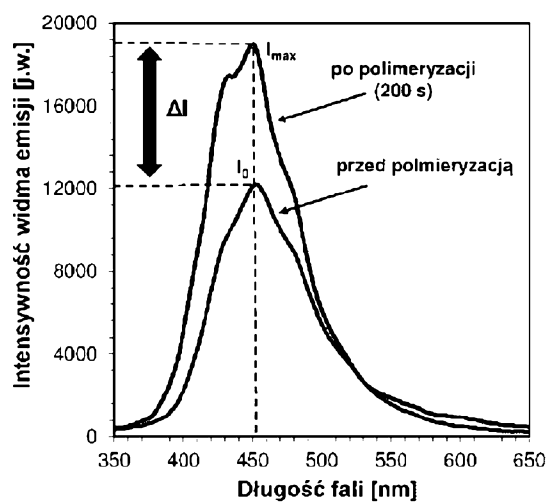


Fig. 21

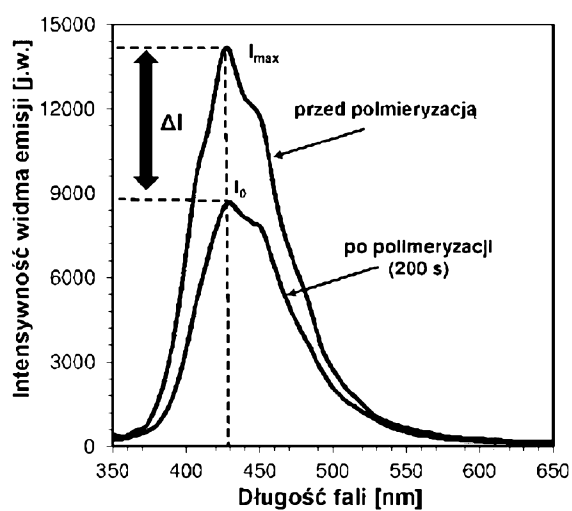


Fig. 22

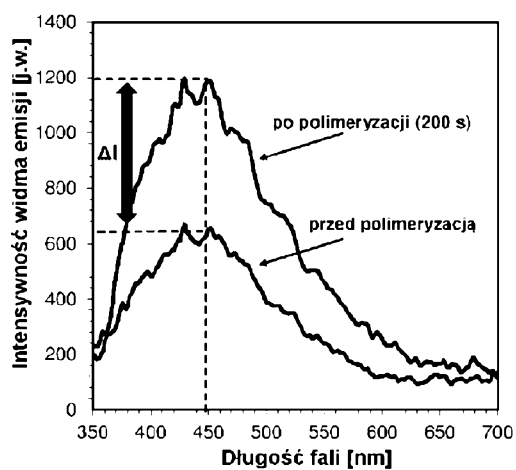


Fig. 23

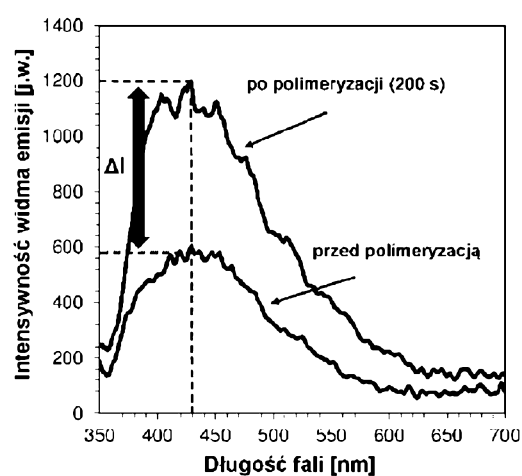


Fig. 24

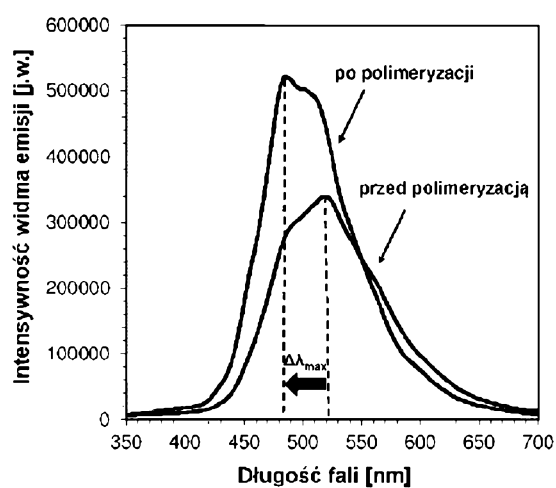


Fig. 25

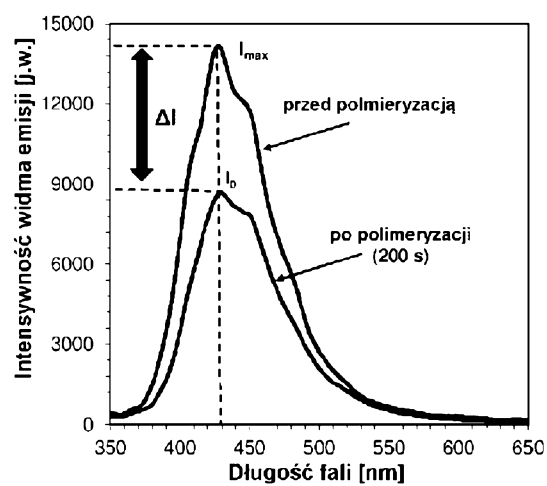


Fig. 26

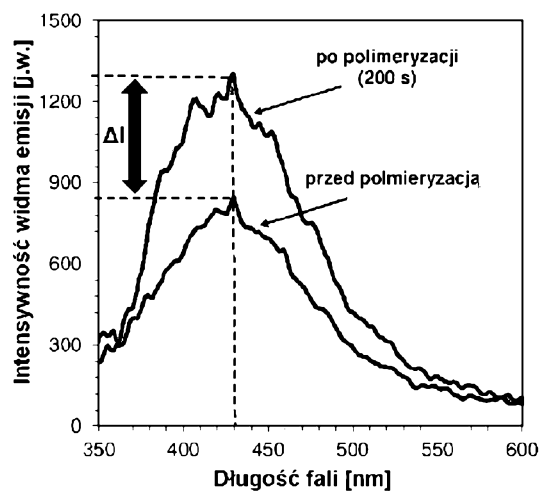


Fig. 27

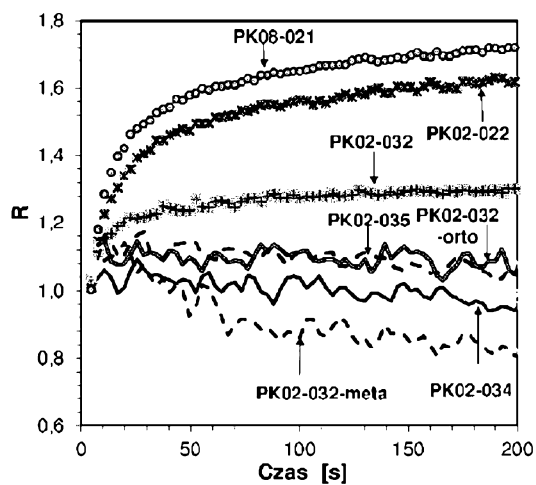


Fig. 28

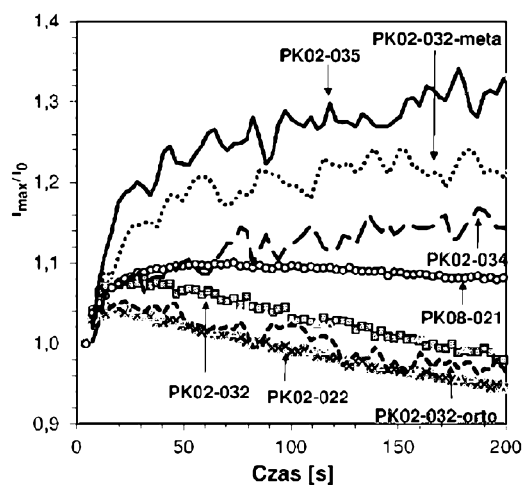
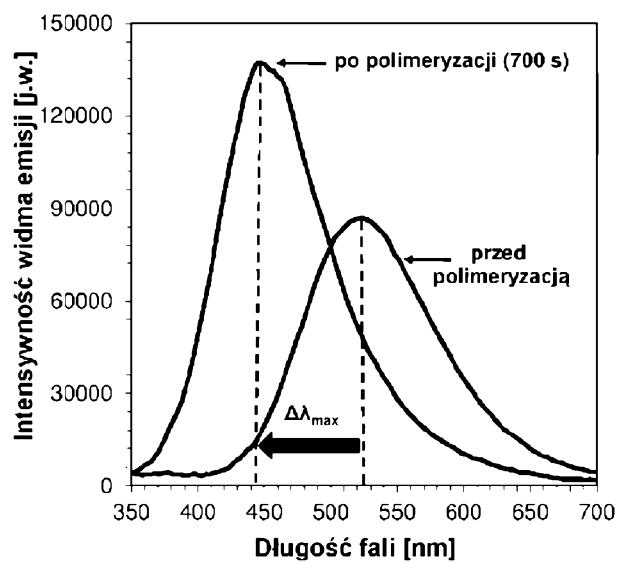


Fig. 29



Detekcja metodą optyczną, którą stanowi tylko i wyłącznie oko ludzkie nieuzbrojone – monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie widocznej zmiany koloru fluorescencji z zielonej na niebieską

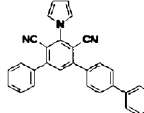
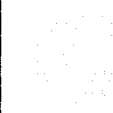
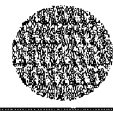
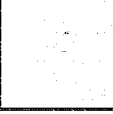
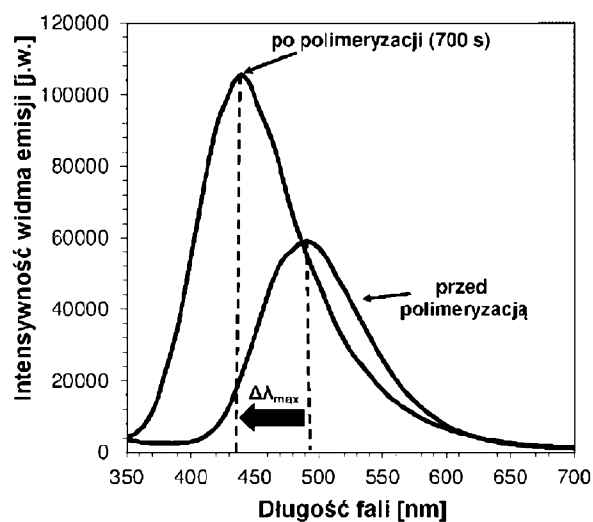
obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanka stosowana do produkcji lakieru	

Fig. 30



Detekcja metoda optyczna, która stanowi tylko i wyłącznie oko ludzkie nieuzbrojone – monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie widocznej zmiany koloru fluorescencji z zielonej na niebieską

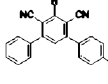
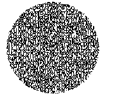
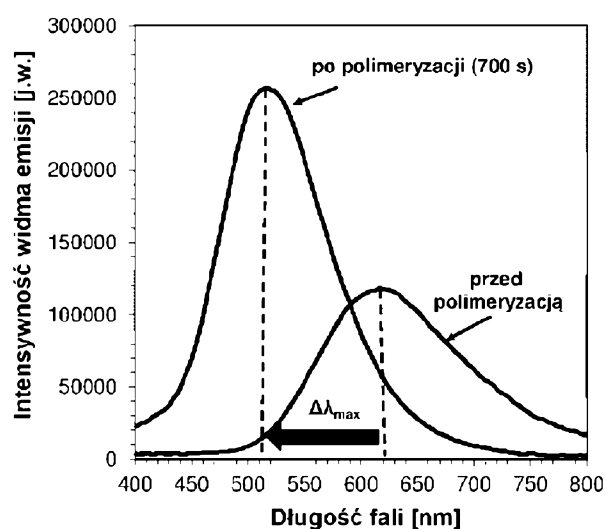
obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

Fig. 31



Detekcja metoda optyczna, która stanowi tylko i wyłącznie oko ludzkie nieuzbrojone – monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie widocznej zmiany koloru fluorescencji z pomarańczowej na żółtą

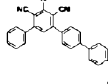
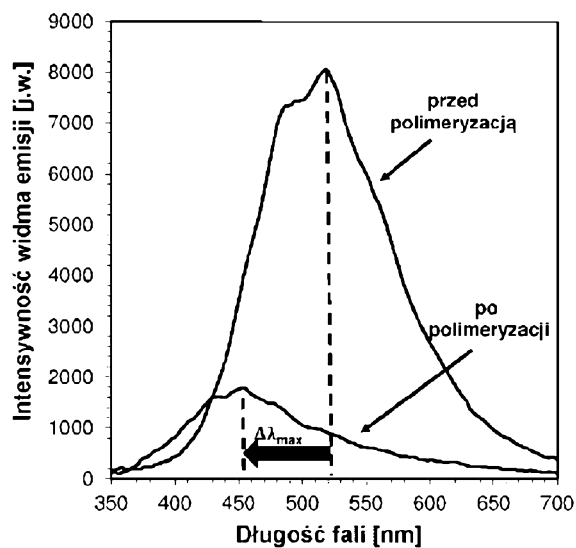
obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

Fig. 32



Detekcja metodą optyczną, którą stanowi tylko i wyłącznie oko ludzkie nieuzbrojone – monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie widocznej zmiany koloru fluorescencji z zielonej na niebieską

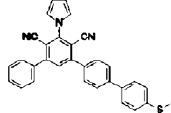
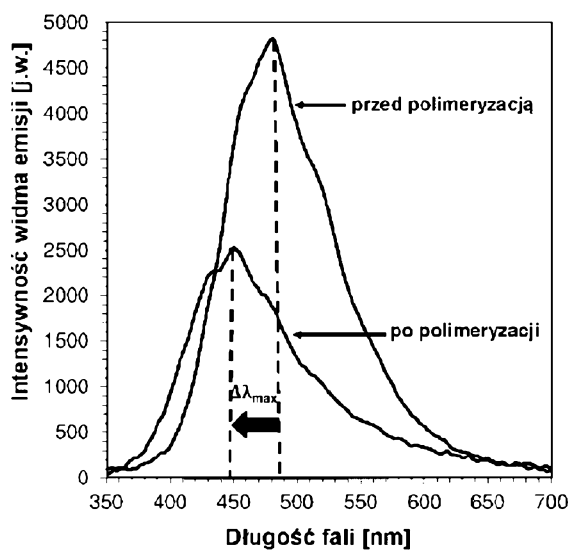
obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

Fig. 33



Detekcja metodą optyczną, którą stanowi tylko i wyłącznie oko ludzkie nieuzbrojone – monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie widocznej zmiany koloru fluorescencji z niebieskiej na zakres ultrafioletu

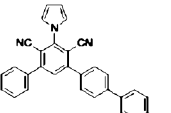
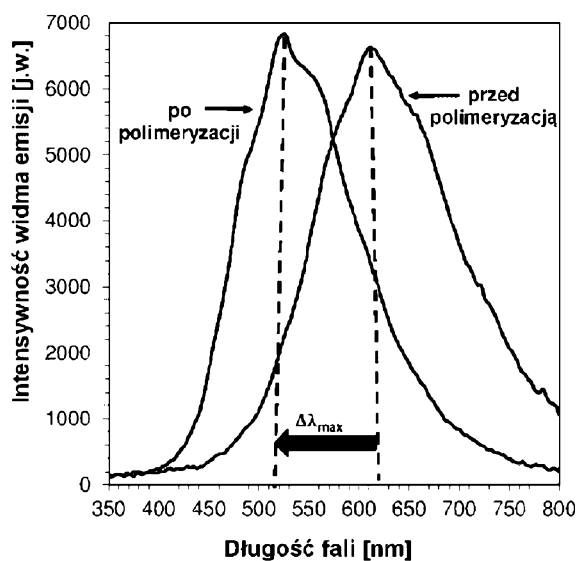
obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

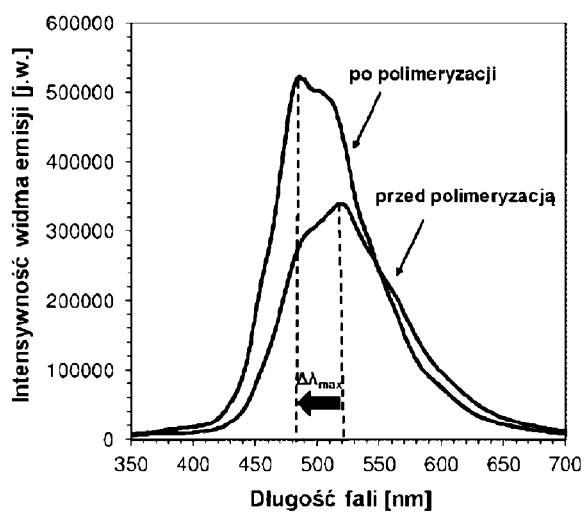
Fig. 34



Detekcja metodą optyczną, którą stanowi tylko i wyłącznie oko ludzkie nieuzbrojone – monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie widocznej zmiany koloru fluorescencji z **pomarańczowej** na **żółtą**

obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

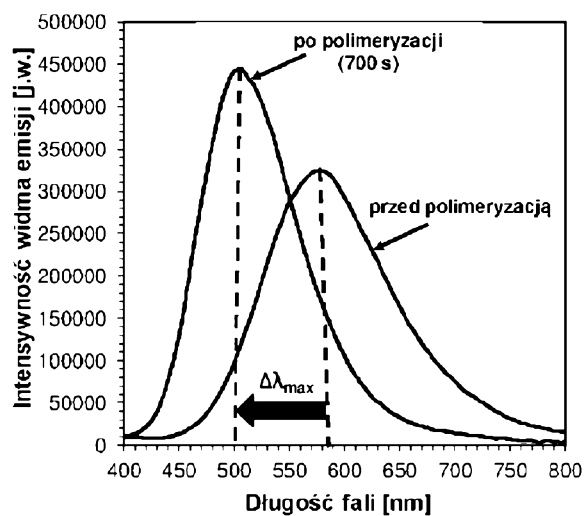
Fig. 35



Detekcja metodą optyczną, którą stanowi tylko i wyłącznie oko ludzkie nieuzbrojone – monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie widocznej zmiany koloru fluorescencji z **pomarańczowej** na **żółtą**

obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

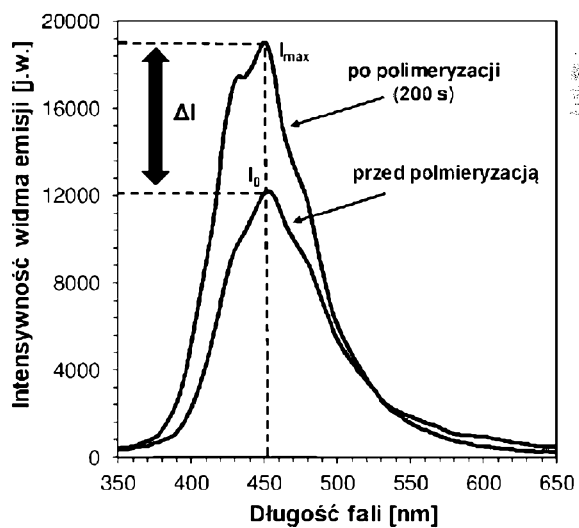
Fig. 36



Detekcja metodą optyczną, którą stanowi tylko i wyłącznie oko ludzkie nieuzbrojone – monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie widocznej zmiany koloru fluorescencji z pomarańczowej na żółtą

obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

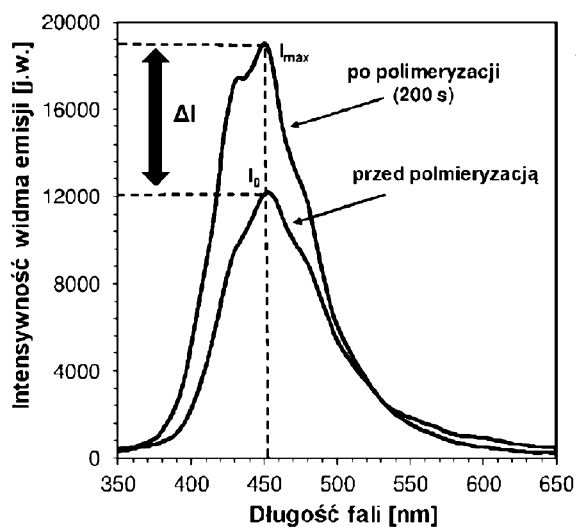
Fig. 37



Detekcja przy wykorzystaniu techniki spektroskopii fluorescencyjnej – monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie zmian położenia widm fluorescencji

obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

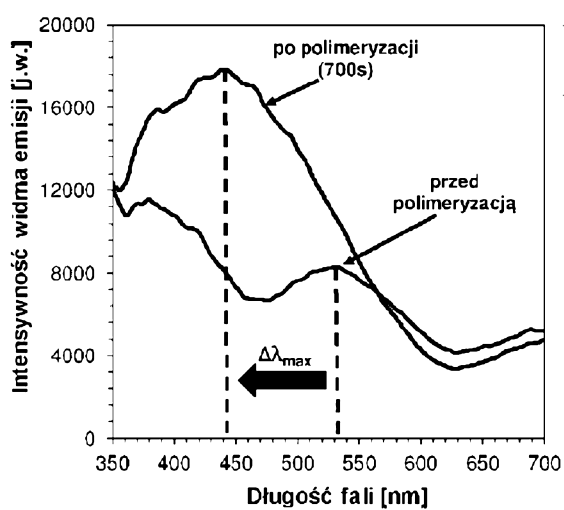
Fig. 38



Detekcja przy wykorzystaniu techniki spektroskopii fluorescencyjnej
monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie zmian
położenia wdm fluorescencji

obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

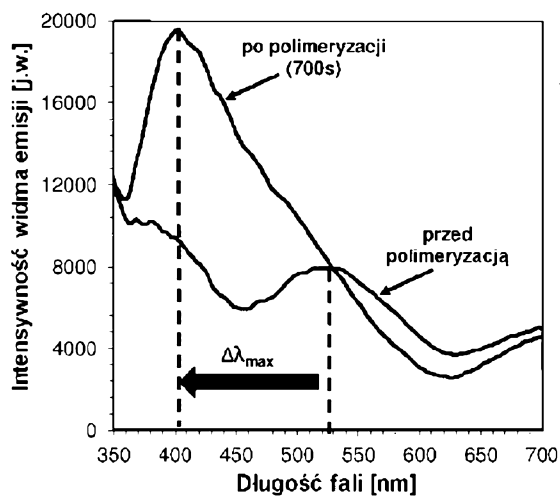
Fig. 39



Detekcja przy wykorzystaniu techniki spektroskopii fluorescencyjnej
monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie zmian
położenia wdm fluorescencji

obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

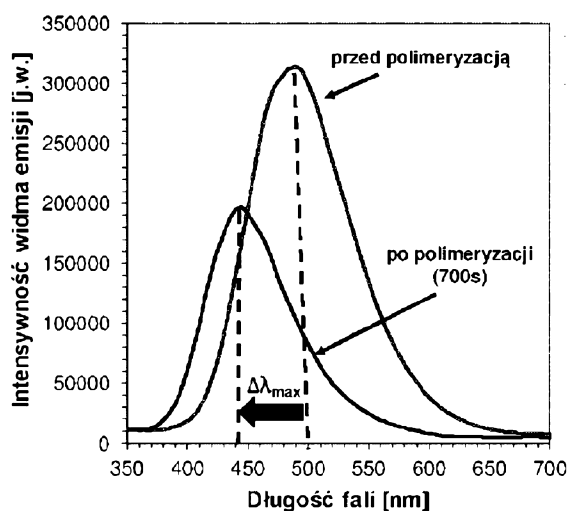
Fig. 40



Detekcja przy wykorzystaniu techniki spektroskopii fluorescencyjnej
monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie zmian
położenia widm fluorescencji

obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

Fig. 41



Detekcja przy wykorzystaniu techniki spektroskopii fluorescencyjnej
monitorowanie stopnia przereagowania kompozycji na podstawie zmian
położenia widm fluorescencji

obserwacja w świetle UV		obserwacja w świetle słonecznym
	po polimeryzacji -finalny produkt powłoka lakierowa	
	przed polimeryzacją -mieszanina stosowana do produkcji lakieru	

Fig. 42

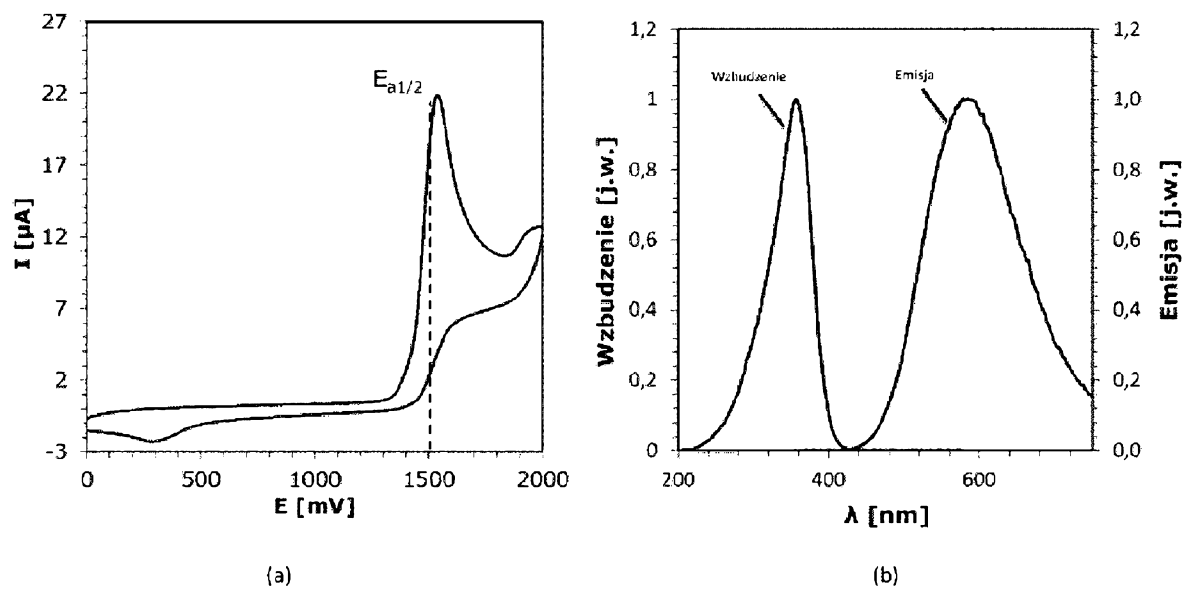


Fig. 43

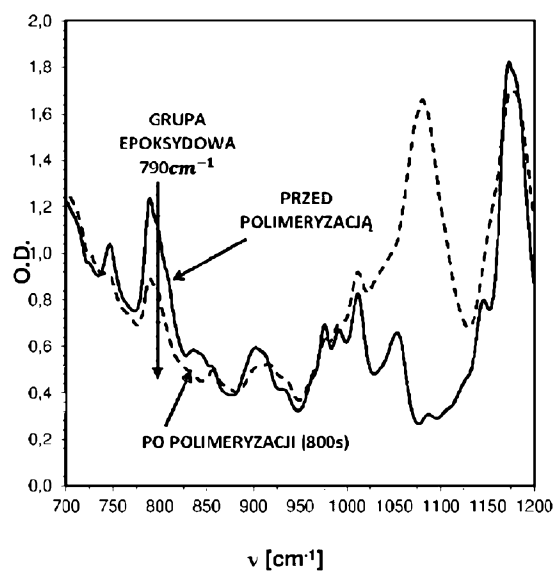


Fig. 44

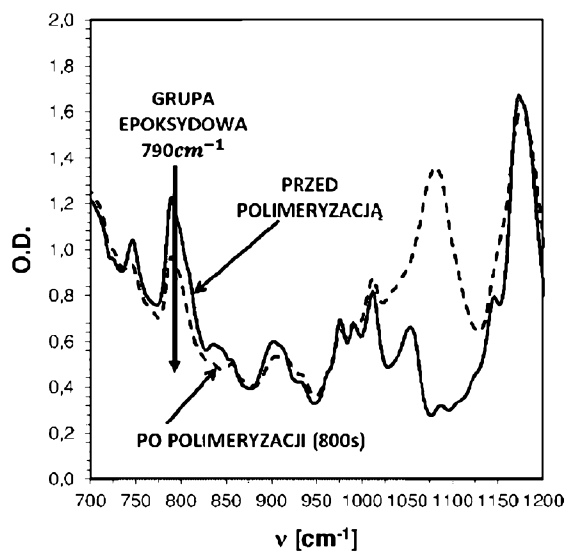


Fig. 45

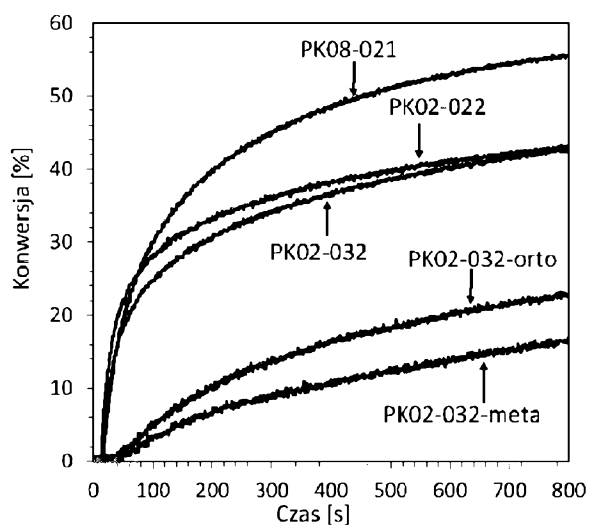


Fig. 46

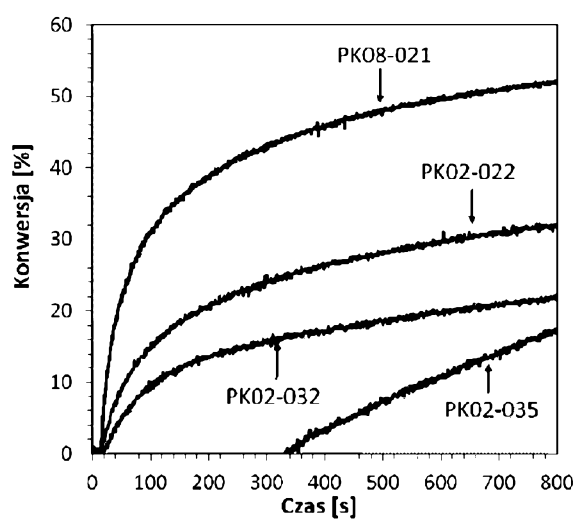


Fig. 47

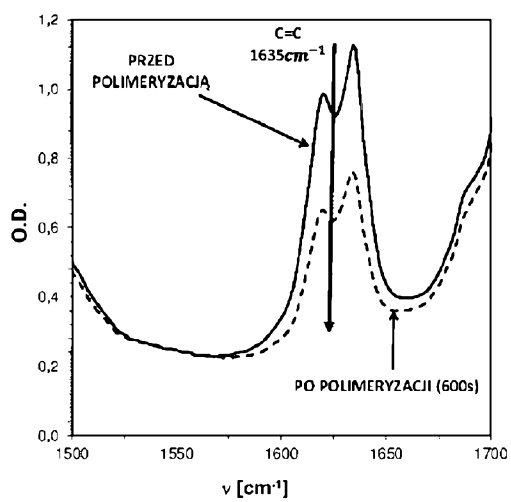


Fig. 48

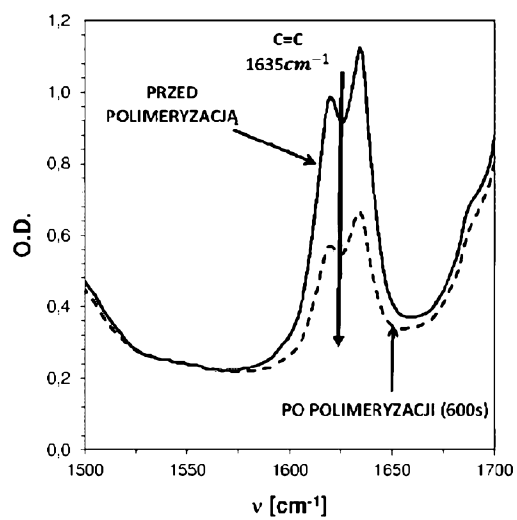


Fig. 49

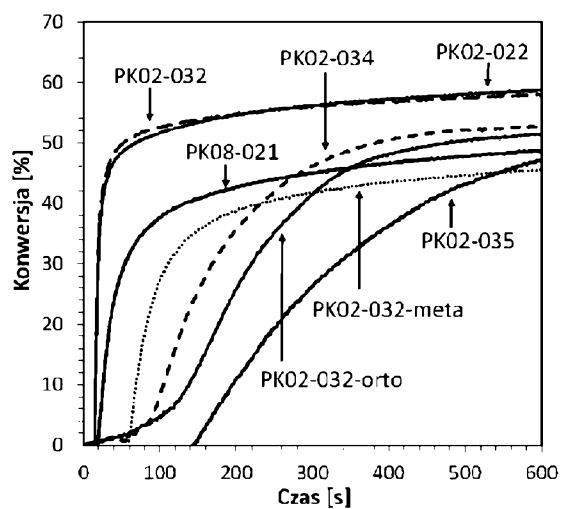


Fig. 50

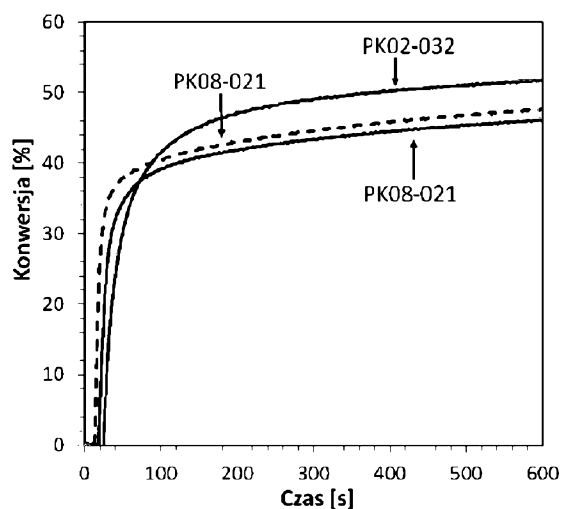


Fig. 51

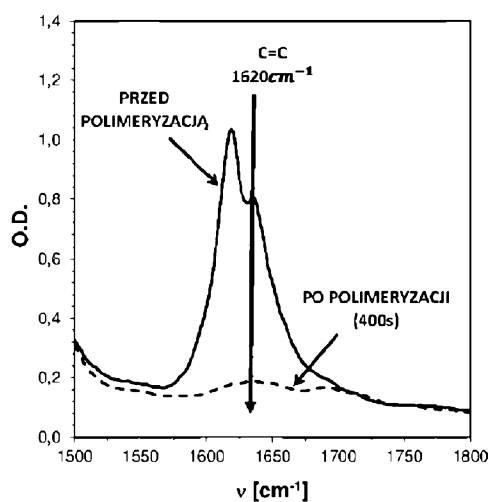


Fig. 52

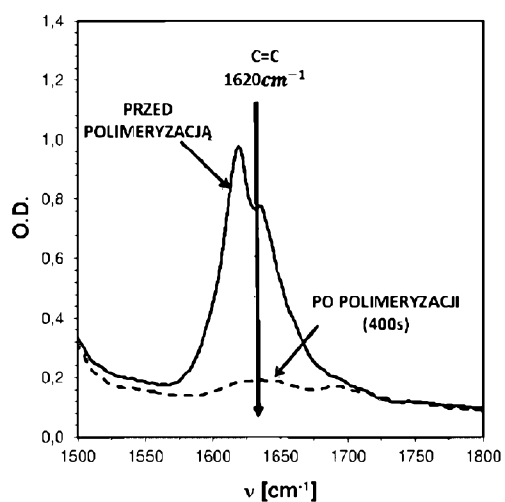


Fig. 53

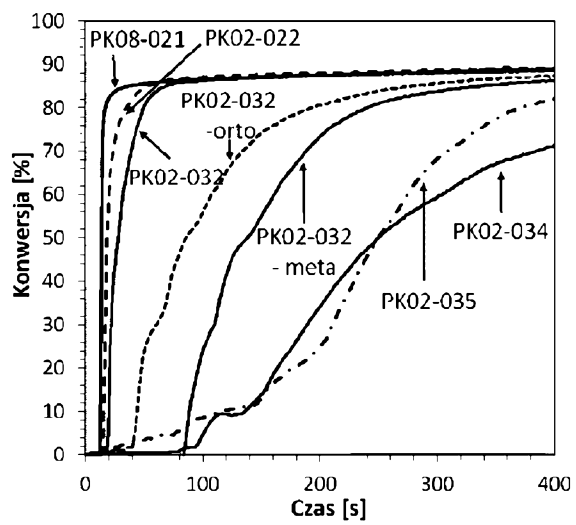


Fig. 54

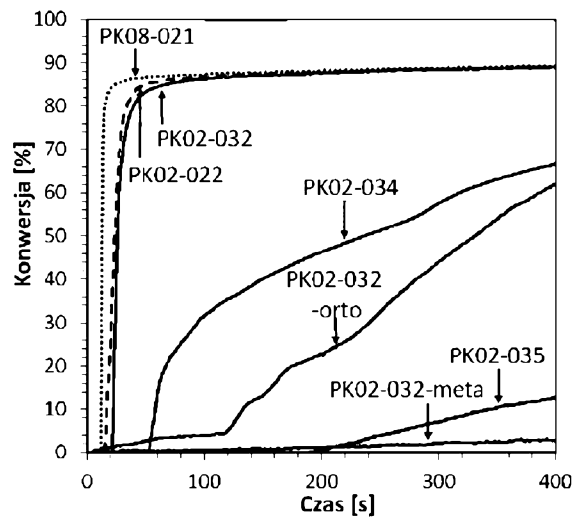


Fig. 55