

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239287**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418195**

(51) Int.Cl.

C08F 2/48 (2006.01)

C08K 5/3445 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **03.08.2016**

(54) **Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, nowe pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny, oraz zastosowania pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.02.2018 BUP 04/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.11.2021 WUP 34/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JOANNA AGNIESZKA ORTYL, Złotniki, PL
IWONA KAMIŃSKA-BOREK, Radymno, PL
MAGDALENA CZARNA, Radłów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Dorskoczyńska-Groyecka

PL 239287 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Wynalazek dotyczy nowych systemów fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, nowych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny oraz zastosowań pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny.

Nowe systemy fotoinicjujące według wynalazku mogą mieć zastosowanie do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej monomerów potencjalnie dla potrzeb poligrafii, stomatologii, medycyny, stereolitografii oraz produkcji kolorowych lakierów, farb i klejów fotoutwardzalnych a także do produkcji bezbarwnych lakierów, farb i klejów fotoutwardzalnych. Niniejszy wynalazek obejmuje również zastosowania pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny.

STAN TECHNIKI

Fotoinicjowana polimeryzacja zdobywa na rynkach światowych coraz większe znaczenie jako tania, energooszczędna i nieszkodliwa dla środowiska metoda otrzymywania usieciowanych powłok polimerowych. Wzrastające zainteresowanie fotopolimeryzacją skłania do poszukiwań nowych typów wysoko wydajnych fotoinicjatorów, ponieważ to właśnie od ich właściwości zależy efektywność i szybkość polimeryzacji. Dodatkowym aspektem aktualnie realizowanym jest opracowanie fotoinicjatorów lub systemów fotoinicjujących odznaczających się nie tylko efektywnością w procesie inicjacji ale i wszechstronnością działania. Wszechstronność wiąże się z przydatnością systemów fotoinicjujących do różnych typów procesów fotopolimeryzacji m.in.:

- do fotopolimeryzacji kationowej,
- fotopolimeryzacji wolnorodnikowej,
- fotopolimeryzacji tiol-ene oraz
- fotopolimeryzacji hybrydowej.

W związku z powyższym poszukuje się fotoinicjatorów lub systemów fotoinicjujących dających możliwość jednoczesnego inicjowania wszystkich typów procesów fotopolimeryzacji.

Znane są z doniesień literaturowych barwnikowe fotoinicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej z zakresu światła widzialnego.

Z publikacji ((1) I. Pyszka, Z. Kucybała, J. Pączkowski, *Journal of Polymer Science: Part A- Polymer Chemistry*, **2003**, **41**, 3048–3055) znane jest zastosowanie pochodnych imidazopirydyny (z ang.: BIPDs) jako składnika w barwnikowych fotoinicjatorach polimeryzacji wolnorodnikowej z zakresu światła widzialnego. Autorzy publikacji (1) zsyntetyzowali kilka barwników posiadających w swych cząsteczkach szkielet benzylienoimidazopirydyny i badali ich przydatność w charakterze fotoinicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej indukowanej światłem widzialnym. Wyniki badań wykazały, że eliminacja możliwości izomeryzacji wiązania C=C zdecydowanie poprawia właściwości fotoinicjujące tej grupy barwników. Fakt ten jednocześnie wskazuje na to, że izomeryzacja to główny kanał dezaktywacji stanów wzbudzonych dla tej grupy związków. Szybkość fotoinicjacji polimeryzacji rodnikowej zależy od struktury barwnika czyli pochodnej imidazopirydyny. W trakcie badań okazało się, że BIPDs nie są szczególnie dobrymi fotoinicjatorami. W publikacji (1) opisano również inny zsyntetyzowany barwnik, to jest bromek chinolino[2,3-b]-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pirydyniowy (z ang.: QDIPB). Związek ten charakteryzował się zwiększoną zdolnością do fotoinicjacji w porównaniu do BIPDs, co sprawiło, że został uznany za dobrego kandydata do stosowania w systemach fotoinicjujących aplikowanych w materiałach dentystycznych. Autorzy zamieścili w publikacji (1) wykres porównania kinetyki fotoinicjowanej polimeryzacji dwóch monomerów z użyciem mieszaniny QDIPB i ko-inicjatora oraz BIPD i ko-inicjatora; w obu przypadkach ko-inicjatorem (donorem elektronów) była N-(4-acetylo-fenyl)glicyna (APG). Poniżej zamieszczona jest tabela I zawierająca wzór ogólny BIPDs oraz wykaz podstawników.

Z publikacji ((2) I. Pyszka, Z. Kucybała *Polymer* **48**, **2007**, 959–965) znane są barwniki posiadające w swych cząsteczkach szkielet chinolino-imidazopirydyny (z ang.: QIPDs). Autorzy publikacji (2) zsyntetyzowali kilka barwników, będących pochodnymi chinolino-imidazopirydyny i badali ich przydatność w charakterze fotoinicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej indukowanej światłem widzialnym emitowanym przez komercyjne lampy dentystyczne. Badane związki testowano pod kątem ich przydatności jako fotoinicjatorów w obecności wybranych donorów elektronów. Mechanizm fotoinicjowania dotyczył procesu przeniesienia elektronu między pochodną imidazopirydyny (QIPD) a donorem elektronu (DE); donorami elektronu w tym przypadku może być szereg związków takich jak n-butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy (TMABTB), N-(4-acetylofenyl)glicyna (APG), N-(4-cyjanofenyl)glicyna (CPG)

i N-(4-etoksykarbonylofenylo) glicyna (EPG). W poniższej tabeli II zamieszczony jest ogólny wzór badanych pochodnych QIPD oraz wyszczególnienie podstawników i donorów elektronu.

W publikacji ((3) I. Pyszka, Z. Kucybała, *Polymer Bulletin* **2008**, 61, 553–562) omówiono wyniki badań fotopolimeryzacji wolnorodnikowej, indukowanej emisją promieniowania UV 351 i 361 nm, prowadzonych z zastosowaniem par związków: bromek chinolino[2,3-b]-1H-imidazo[1,2-a]pirydinyowy (z ang.: QIPB) i donor elektronów. Jako donory elektronów stosowano pochodne kwasu fenoksyoctowego i pochodne N,N-dimetyloaniliny. Badano szybkość procesu przeniesienia elektronu między QIPB a badanymi ko-inicjatorami i wpływ struktury otrzymanych wolnych rodników na zdolność fotoinicjowania polimeryzacji. W tabeli III zestawione są wzór QIPB oraz dane dotyczące donorów elektronu.

TABELA I. Donor elektronów: N-(4-acetylofenylo)glicyna (APG); lit.: (1)

Barwnik	R ₁	R ₂	R ₃	X
S1	—H	—H	—H	Br [•]
S2	—H	—H	—Cl	Br [•]
S3	—H	—H	—Br	Br [•]
S4	—H	—H	—N(CH ₃) ₂	Br [•]
S5	—H	—H	—NO ₂	Br [•]
S8	—H	—H	—OCH ₃	Br [•]
S10	—Cl	—H	—N(CH ₃) ₂	Br [•]
S11	—Br	—H	—N(CH ₃) ₂	Br [•]
S12	—Br	—Br	—N(CH ₃) ₂	Br [•]
S13	—NO ₂	—H	—N(CH ₃) ₂	Br [•]
S14	—H	—H	—N(CH ₃) ₂	Cl [•]
S17	—H	—H	—N(CH ₃) ₂	I [•]
S4a	—H	—H	—N(CH ₃) ₂	B(C ₆ H ₅) ₃ C ₄ H ₉

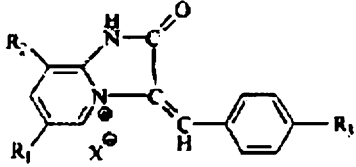


TABELA II. Donory elektronów: n-butylotrifenylboran tetrametyloamoniowy (TMABTB), N-(4-acetylofenylo)glicyna (APG), N-(4-cyjanofenylo)glicyna (CPG) i N-(4-etoksykarbonylofenylo)glicyna (EPG); lit.: (2)

Barwnik	R ₁	R ₂	X
S20	—H	—H	Br [•]
S21	—Cl	—H	Br [•]
S22	—Br	—H	Br [•]
S23	—Br	—Br	Br [•]
S24	—H	—NO ₂	Br [•]
S25	—H	—I	Br [•]
S26	—H	—H	Cl [•]
S27	—H	—H	I [•]
S28	—H	—H	B(C ₆ H ₅) ₃ C ₄ H ₉

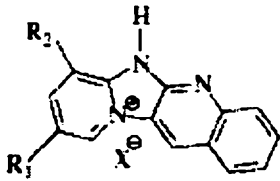
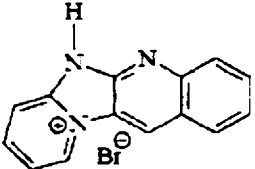
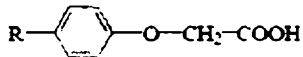
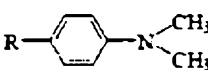


TABELA III; lit.: (3)

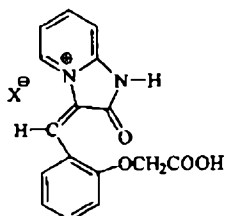
Electron donor	R	R_p [$\mu\text{mol s}^{-1}$]	E_{ox} [V]	${}^0\Delta G_{el}$ [eV]	k_p [$M^{-1}s^{-1}$]
					
					
MePAA	-OCH ₃	81.45	1.170	-0.056	1.25×10^9
MPAA	-CH ₃	66.10	1.310	0.084	7.02×10^8
PAA	-H	35.40	1.450	0.216	2.52×10^8
CIPAA	-Cl	26.10	1.320	0.085	2.30×10^8
AcPAA	-C(O)CH ₃	15.12	1.600	0.374	1.39×10^8
HPAA	-OH	11.80	0.800	-0.426	2.60×10^8
					
DMT	-CH ₃	82.39	0.785	-0.441	5.62×10^8
DMA	-H	72.01	0.805	-0.421	5.00×10^8
BrDMA	-Br	53.35	0.890	-0.336	4.40×10^8
EDAB	-C(O)OC ₂ H ₅	30.92	1.320	0.094	3.08×10^8
DMABN	-CN	21.74	1.435	0.209	2.46×10^8

Z literatury znane są kompozycje światłoczułe zawierające w swym składzie absorber promieniowania i donor elektronu-koinicjator.

Należą do nich kompozycje zawierające barwniki akrydynowe, ksantenowe, tiazynowe, cyjaninowe, czy też kamforochinon oraz jako donory elektronów aminy aromatyczne lub alifatyczne, czwartorzędowe sole boru, kwas tioenoksyoctowy, kwas fenoksyoctowy i N-fenyloglicynę.

Z polskiego opisu patentowego (4) PL 213826 znana jest kompozycja fotoinicjująca polimeryzację zwłaszcza dla potrzeb stomatologii, poligrafii, stereolitografii oraz produkcji lakierów i klejów fotoutwardzalnych.

Według istotnych cech wynalazku kompozycja charakteryzuje się tym, że zawiera absorber promieniowania – sól 3-(2-karboksymetoksybenzylideno)-2-okso-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pirydyniową o ogólnym wzorze (I), w którym X⁻ oznacza -Cl, -Br, -I.



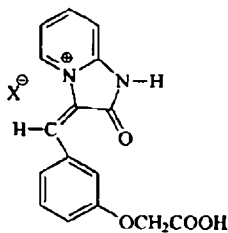
(I)

Sól 3-(2-karboksymetoksybenzylideno)-2-okso-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pirydyniowa ma szerokie pasmo absorpcji światła, co umożliwia stosowanie różnych rodzajów źródeł promieniowania, w tym lamp stosowanych w stomatologii.

W kompozycji według wynalazku objętego patentem PL 213826 wyeliminowano drugi składnik, tj. ko-inicjator.

Z polskiego opisu patentowego (5) PL 221778 znana jest kompozycja fotoinicjująca polimeryzację zwłaszcza dla potrzeb stomatologii, poligrafii, stereolitografii oraz produkcji lakierów i klejów fotoutwardzalnych.

Według istotnych cech wynalazku kompozycja charakteryzuje się tym, że zawiera absorber promieniowania – sól 3-(3-karboksymetoksybenzylideno)-2-okso-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pirydyniową o ogólnym wzorze (II), w którym X⁻ oznacza -Cl, -Br, -I.



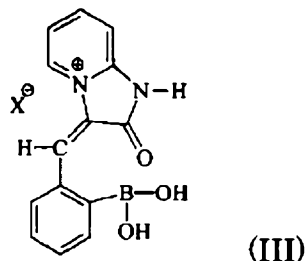
(II)

Sól 3-(3-karboxymetoksybenzylideno)-2-okso-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pirydyniowa ma szerokie pasmo absorpcji światła, co umożliwia stosowanie różnych rodzajów źródeł promieniowania, w tym lamp stosowanych w stomatologii.

W kompozycji według wynalazku objętego patentem (5) PL 221778 wyeliminowano drugi składnik, tj. ko-inicjator.

Z polskiego opisu patentowego (6) PL 221779 znana jest kompozycja fotoinicjująca polimeryzację zwłaszcza dla potrzeb stomatologii, poligrafii, stereolitografii oraz produkcji lakierów i klejów fotoutwardzalnych.

Według istotnych cech wynalazku kompozycja charakteryzuje się tym, że zawiera absorber promieniowania – sól 3-(2-dihydroksyborylobenzylideno)-2-okso-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pirydyniową o ogólnym wzorze (III), w którym X[⊖] oznacza –Cl, –Br, –I.



Sól 3-(2-dihydroksyborylobenzylideno)-2-okso-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]pirydyniowa ma szerokie pasmo absorpcji światła, co umożliwia stosowanie różnych rodzajów źródeł promieniowania, w tym lamp stosowanych w stomatologii.

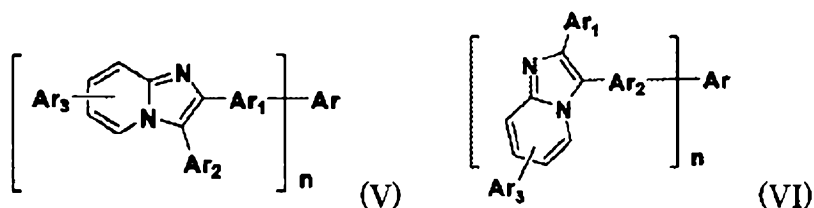
W kompozycji według wynalazku objętego patentem (6) PL 221779 wyeliminowano drugi składnik, tj. ko-inicjator.

Z polskiego opisu patentowego (7) PL 200869 znana jest kompozycja fotoinicjująca polimeryzację zwłaszcza dla potrzeb stomatologii, poligrafii, stereolitografii oraz produkcji kolorowych lakierów i klejów fotoutwardzalnych.

Według istotnych cech wynalazku objętego patentem (7) PL 200869 kompozycja charakteryzuje się tym, że zawiera absorber promieniowania, tj. sól chinolinoimidazopyridyniową. W przykładach wykonania wynalazku, ilustrujących realizację polimeryzacji, jako donor elektronu zastosowano N-fenyloglicynę.

Sole chinolinoimidazopyridyniowe mają szerokie pasmo absorpcji światła, co umożliwia stosowanie różnych rodzajów źródeł promieniowania, w tym lamp stosowanych w stomatologii.

Z chińskich opisów patentowych (8) CN103788087, (9) CN103788116 i (10) CN103709180 znane są pochodne policyklicznych węglowodorów aromatycznych zawierające ugrupowanie imidazo[1,2-a]pirydynowe, stosowane w organicznych diodach emitujących światło (z ang.: OLED), o wzorach ogólnych (V) i (VI)

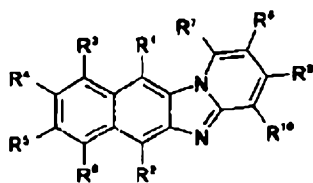


w których podstawnik Ar oznacza policykliczną grupę aromatyczną o ilości atomów węgla od 6 do 30; podstawniki Ar₁, Ar₂ i Ar₃ niezależnie od siebie wybrane są z grupy obejmującej atom wodoru, alkil alifatyczny o ilości atomów węgla od 1 do 20, ugrupowanie aromatyczne o ilości atomów węgla od 6 do 20 lub aromatyczne ugrupowanie heterocykliczne zawierające azot lub siarkę, o ilości atomów węgla od 4 do 30; Ar₁ i Ar₂ nie mogą jednocześnie oznaczać atomu wodoru; n = 1 lub 2.

Pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny należą do ważnej klasy związków organicznych, mających zastosowanie w agrochemii ((11) U. Egnér, K. P. Gerbling, G. A. Hoyer, G. Krüger, P. Wegner, *Pestic Sci.*, **1996**, 47, 145), w produkcji materiałów funkcjonalnych ((12) EP 1824942) i produktów farmaceutycznych ((13) G. C. Moraski, L. D. Markley, P. A. Hipskind, H. Boshoff, S. Cho, S. G. Franzblau, M. J. Miller,

ACS Med. Chem. Lett., 2011, 2, 466). W szczególności pochodne 3-aryloimidazo[1,2-a]pirydyny przejawiają doskonałe właściwości przeciwzapalne ((14) R. B. Lacerda, C. K. F. de Lima, L. L. da Silva, N. C. Romeiro, A. L. P. Miranda, E. J. Barreiro, C. A. M. Fraga, *Bioorg. Med. Chem.*, 2009, 17, 74), przeciw-rakowe ((15) W. M. El-Sayed, W. A. Hussin, Y. S. Al.-Faiyz, M. A. Ismail, *Eur. J. Pharmacol.*, 2013, 715, 212), przeciwpierwotniakowe ((16) M. A. Ismail, R. K. Arafa, T. Wenzler, R. Brun, F. A. Tanious, W. D. Wilson, D. W. Boykin, *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, 16, 683), przeciwbakteryjne ((17) N. M. Shukla, D. B. Salunke, E. Yoo, C. A. Mutz, R. Balakrishna, S. A. David, *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, 20, 5850), przeciwwrzodowe ((18) J. J. Kamiński, A. M. Doweiko, *J. Med. Chem.*, 1997, 40, 427), przeciwwirusowe ((19) J. B. Véron, H. Allouchi, C. Enguehard-Gueiffier, R. Snoeck, G. Andrei, E. De Clercq, A. Gueiffier, *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, 16, 9536) i przeciwgrzybicze ((20) Y. Rival, G. Grassy, A. Taudon and R. Ecalle, *Eur. J. Med. Chem.*, 1991, 26, 13).

W opisie patentowym (12) EP 1824942 przedstawiony został wynalazek, którym jest organiczne urządzenie elektroniczne zawierające dwie elektrody i umieszczoną pomiędzy nimi co najmniej jedną warstwę organiczną zawierającą związek o wzorze ogólnym (VII)



(VII)

w którym podstawniki R₁ do R₁₀ niezależnie od siebie wybrane są z grupy obejmującej atom wodoru, podstawioną lub niepodstawioną grupę alkilową, podstawioną lub niepodstawioną grupę alkoksylową, podstawioną lub niepodstawioną grupę alkenyloową, podstawioną lub niepodstawioną grupę aryloową, podstawioną lub niepodstawioną grupę aminoaryloową, podstawioną lub niepodstawioną grupę heterocykliczną, podstawioną lub niepodstawioną grupę alicykliczną, podstawioną lub niepodstawioną grupę boronową, grupę aminową, grupę nitylową, grupę nitrową, grupę halogenową, grupę amidową, grupę estrową, przy czym dwa sąsiadujące podstawniki mogą tworzyć pierścień alicykliczny lub heterocykliczny. Ochronie patentowej podlegają także związki o wzorze ogólnym (VII).

Z publikacji ((21) Bing Mu, Yusheng Wu, Jingya Li, Dapeng Zou, Junbiao Chang, Yangjie Wu, *Org. Biomol. Chem.*, 2016, 14, 246–250), poświęconej omówieniu sposobu wytwarzania C-3 – podstawionych imidazo[1,2-a]pirydyn znane są następujące związki:

3-fenylimidazo[1,2-a]pirydyna, 3-(p-tolilo)imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-(4-metoksyfenilo)-imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-(4-nitrofenilo)imidazo[1,2-a]pirydyna, 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-yloanilina, 1-(4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylofenilo)etanon, 3-(1-naftylo)imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-(o-tolilo)-imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-(m-tolilo)imidazo[1,2-a]pirydyna oraz 3-(2-metoksyfenilo)imidazo[1,2-a]pirydyna. Otrzymano je w wyniku reakcji dekarboksylacji i arylowania kwasu imidazo[1,2-a]pirydno-3-karboksylowego odpowiednim chlorkiem aryłu w obecności katalizatora octanu palladu oraz węglanu potasu, w środowisku dimetyloacetamidu i wody, przy udziale liganda S-Phos (2-dicykloheksylofosfino-2',6'-dimetoksybifenyl), w atmosferze powietrza, w temperaturze 150°C.

Z publikacji ((22) Hai Yan Fu, Lu Chen, Henri Doucet, *J. Org. Chem.*, 2012, 77, 4473–4478), w której opisano reakcję arylowania imidazo[1,2-a]pirydyny para-podstawionymi, meta-podstawionymi i orto-podstawionymi bromkami aryłowymi, w obecności katalizatora octanu palladu i octanu potasu, w środowisku dimetyloacetamidu, w temperaturze 150°C, znane są następujące związki:

4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl, 1-(4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylofenilo)etanon, 3-(4-nitrofenilo)imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-[4-(trifluoro-metylo)fenilo]imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-(4-tert-butylofenilo)-imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-(4-metoksyfenilo)-imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl, 3-[3-(trifluorometylo)-fenilo]imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-[2-(trifluorometylo)fenilo]imidazo[1,2-a]pirydyna, 2-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl, 3-(9-antrylo)imidazo[1,2-a]pirydyna, 3-(1-naftylo)imidazo[1,2-a]pirydyna.

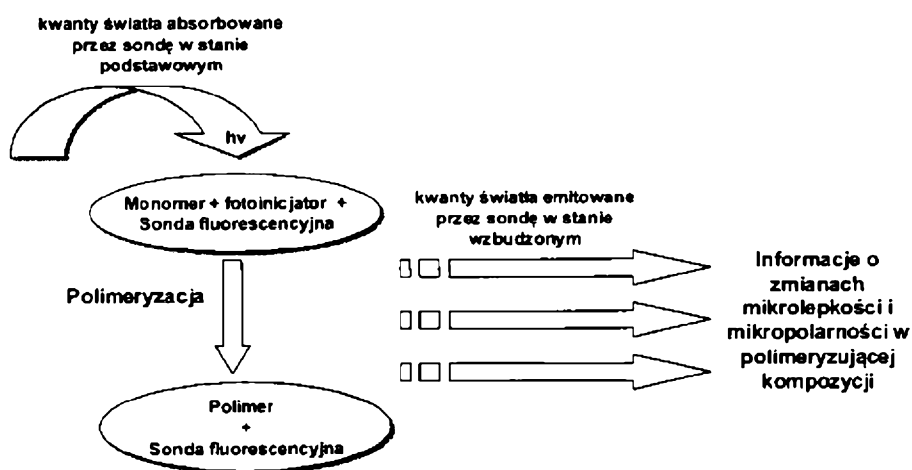
Publikacja ((23) Pui Ying Choy, Kwan Chak Luk, Yinuo Wu, Chau Ming So, Lai-lai Wang, Fuk Yee Kwong, *J. Org. Chem.* 2015, 80, 1457–1463), traktuje o bezpośrednim arylowaniu imidazo[1,2-a]pirydyny przy atomie węgla C-3. Stosowanymi do arylowania odczynnikami były – według tej publikacji – tosylany i mezyłany aryłowe, octan palladu, ligand S-Phos, rozpuszczalnik t-butanol lub inny, zasady (K₃PO₄ x H₂O). W wyniku arylowania otrzymano m.in. następujące związki:

4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl, 3-(4-tert-butylofenylo)imidazo[1,2-a]pirydynę, 3-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl, 3-(m-tolilo)imidazo-[1,2-a]pirydynę, 3-(3-metoksyfenylo)imidazo-[1,2-a]pirydynę.

W żadnej z powyższych publikacji (1) – (23) nie wspomniano o zastosowaniu opisywanych tam związków, będących pochodnymi imidazo[1,2-a]pirydyny, jako ko-inicjatorów, tj. donorów elektronów w systemach fotoinicjujących przeznaczonych do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej.

LUMINESCENCYJNE SONDY MOLEKULARNE W CHEMII POLIMERÓW

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 fotopolimeryzacji, czyli polimeryzacji inicjowanej światłem, jak również metod kontroli procesów polimeryzacji oraz charakteryzacji otrzymywanych tworzyw sztucznych ((24) Pączkowski J. *Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie* Toruń 2003). Jednak intensywny rozwój technik fotochemicznych w chemii polimerów nastąpił dopiero w XX wieku 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 ((25) Popielarz R., Neckers D.C., *Proceedings Rad. Tech.* 1996, 271). Ponadto, zaczęto ją stosować do optymalizacji procesów fotopolimeryzacji powłok polimerowych oraz ilościowej oceny sprawności nowych fotoinicjatorów polimeryzacji ((26) Hu S., Popielarz R., Neckers D.C. *Macromolecules* 1998, 31, 4107). Spektroskopia fluorescencyjna posiada szereg zalet, których pozbawione są tradycyjne metody kontroli postępu polimeryzacji. Technika FPT jest metodą nie-destruktywną, o wysokiej czułości, charakteryzującą krótkim czasem odpowiedzi ($< 10^{-8}$ s) ((27) Itagaki H., Horie K., Mitra I., *Progress in Polymer Science* 1990, 15: 361–424; (28) 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*) ((29) US 5955002; 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 (Schemat I).



Schemat I. Zasada działania technologii FPT.

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 ((30) 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 molekularnych 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 ((31) 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 (29). Ostatnio opracowano serię nowych sond fluorescencyjnych do monitorowania polimeryzacji kationowej, będących pochodnymi stilbenu (przykładowo *trans*-2-(2',5'-dimetoksyfenyl)etynylo-2,3,4,5,6-pentafluorobenzen) oraz kumaryny. Stwierdzono, że dodatek tych sond do monomeru nie zwiększa czasu indukcji fotopolimeryzacji kationowej tak jak dodatek typowych sond stosowanych do polimeryzacji wolnorodnikowej, co jest cennym odkryciem ((32) Ortyl J., Sawicz-Kryniger K., Popielarz R., Galek M., *Przemysł Chemiczny*, **2010**, 12; (33) Ortyl J., Sawicz K., Popielarz R., *Journal of Polymer Science Part A- Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 4522–4528). Ograniczona uniwersalność znanych aktualnie związków do stosowania jako sondy powoduje, że nadal konieczne jest poszukiwanie nowych molekuł do roli sond fluorescencyjnych do monitorowania procesów polimeryzacji kationowej, wolnorodnikowej, tiol-ene i hybrydowej.

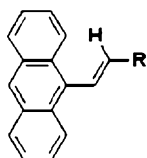
Z polskiego zgłoszenia patentowego (34) P.417649, nie opublikowanego w dacie wniesienia niniejszego zgłoszenia, znane są nowe systemy fotoinicjujące przeznaczone do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, zawierające

a) co najmniej jedną sól oniówą wybraną z grupy obejmującej:

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

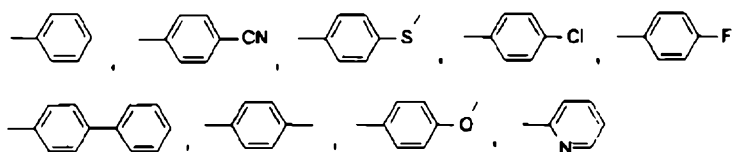
oraz

b) co najmniej jeden fotosensybilizator wybrany z grupy izomerów *trans* arylowych pochodnych 9-winyloantracenu o wzorze ogólnym (VIII)



(VIII)

w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:



W przykładzie Nr 3 (Fotosensybilizacja polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene oraz hybrydowej monomerów) w opisie wynalazku według zgłoszenia (34) P.417649 zawarto informację, że izomery *trans* arylowych pochodnych 9-winyloantracenu pełniły w badanym układzie komponentów poddawanych polimeryzacji dwojaką rolę:

- zarówno akceleratora procesów fotopolimeryzacji (fotosensybilizatora), czyli składnika systemu fotoinicjującego proces fotopolimeryzacji
- a także rolę sondy molekularnej, której promieniowanie emitowane w postaci fluorescencji służyło do monitorowania badanych procesów fotopolimeryzacji.

ISTOTA WYNALAZKU

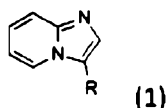
Nieoczekiwanie okazało się, że efektywnymi systemami fotoinicjującymi do procesów fotoinicjuwanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, są systemy, które zawierają co najmniej jedną sól oniówą wybraną z grupy obejmującej:

a)

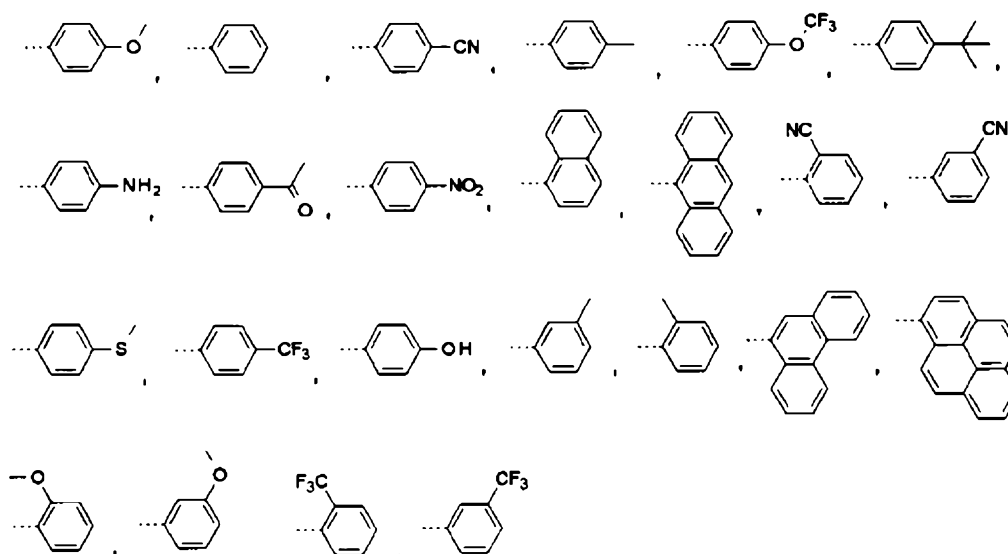
- sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,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

oraz

- b) co najmniej jeden ko-inicjator i charakteryzują się tym, że jako ko-inicjator zawierają co najmniej jeden związek wybrany z grupy pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1) w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:



w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:



Korzystną postać wynalazku stanowią systemy fotoinicjujące, w których sól oniowa wybrana jest z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,

a ko-inicjator wybrany jest z grupy obejmującej 3-pireno-1-ylimidazo[1,2-a]pirydynę, 3-(9-antrylo)imidazo[1,2-a]pirydynę i 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl.

Dla potrzeb niniejszego wynalazku ko-inicjator oznacza cząsteczkę, która po zaabsorbowaniu kwantu światła, staje się donorem elektronów, (czyli jest utleniana w wyniku przeniesienia elektronu), a cząsteczki soli jodoniowej w stanie podstawowym wykazują silne zdolności elektroakceptorowe i w wyniku przeniesienia elektronu ulegają redukcji. Powstałe w wyniku redukcji kationu oniowego rodniki rozpadają się na rodniki wtórne, zdolne do ulegania dalszym reakcjom (w tym do inicjowania polimeryzacji rodnikowej), podczas gdy powstałe w wyniku utlenienia ko-inicjatora rodnikokationy w połączeniu z anionami pochodzącymi z soli oniowej, mogą rozpadać się na mocne kwasy protonowe, zdolne do inicjowania polimeryzacji kationowej, albo mogą inicjować ten proces bezpośrednio. Opisany proces jest procesem fotoredox. Niemniej jednak procesy tego typu są dotychczas znacznie rzadziej stosowane niż procesy bezpośredniego foto-rozszczepienia wiązań i to pomimo tego, że można je stosować do inicjowania jednoczesnej fotopolimeryzacji rodnikowej i kationowej. Wynika to z niewielkiej liczby dotychczas opracowanych związków chemicznych do roli absorberów promieniowania które charakteryzują się zdolnością do absorpcji światła z zakresu bliskiego ultrafioletu lub światła widzialnego i równocześnie dostatecznie niskim potencjałem utleniania aby pełnić rolę ko-inicjatora lub sensybilizatora do odpowiednich systemów inicjujących.

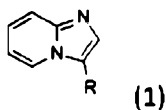
W niniejszym wynalazku ko-inicjatorami są pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1), w którym znaczenie podstawnika R zostało sprecyzowane powyżej, oddające elektrony solom jodoniowym i/lub sulfoniowym sprecyzowanym powyżej.

Nowe systemy fotoinicjujące 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 glicydydowych oraz do fotopolimeryzacji tiol-ene monomerów akrylanowych i/lub metakrylanowych z monomerami tiolowymi.

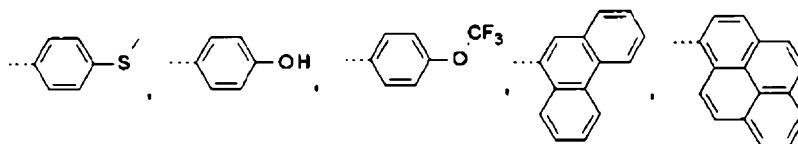
Nieoczekiwanie okazało się, że efektywnymi ko-inicjatorami stosowanymi w systemach inicjujących przeznaczonych do procesów fotoinicjujanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, mogą być pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1). Większość pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1) jest znana z doniesień literaturowych, co zostało omówione powyżej w stanie techniki niniejszego wynalazku.

Niektóre związki objęte wzorem ogólnym (1) są nowe.

Przedmiotem wynalazku są zatem nowe pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1)



w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:

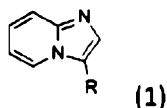


to jest związki:

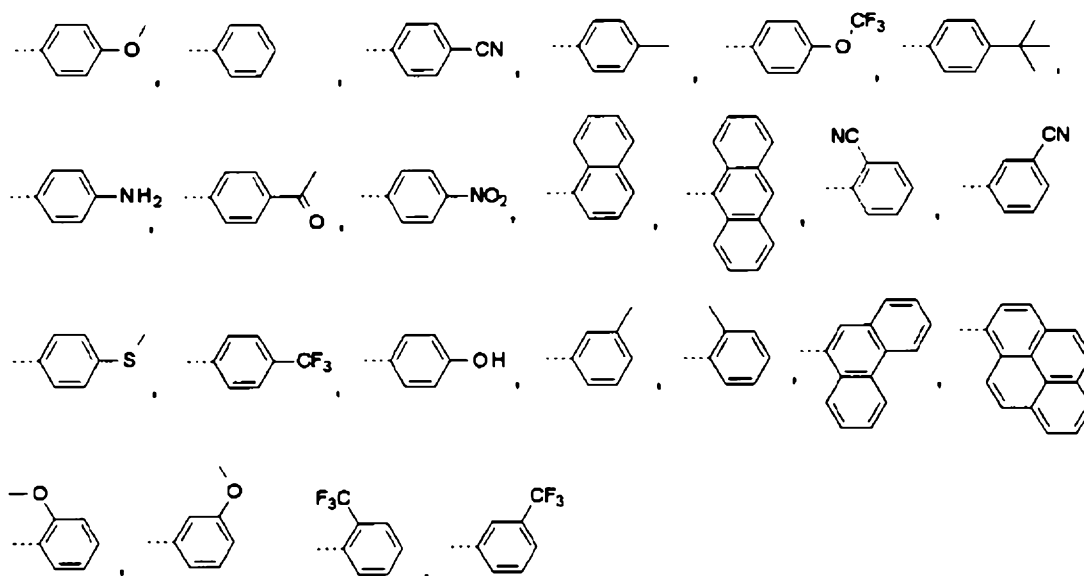
- 3-(4-metylosulfanylofenylo)-imidazo[1,2-a]pirydyna,
- 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylofenol,
- 3-[4-(trifluorometoksy)fenylo]-imidazo[1,2-a]pirydyna,
- 3-(9-fenantrylo)imidazo[1,2-a]pirydyna,
- 3-pireno-1-ylimidazo[1,2-a]pirydyna.

W trakcie badań procesów fotopolimeryzacji z zastosowaniem nowych układów fotoinicjujących według niniejszego wynalazku okazało się, że pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (I) mogą pełnić, oprócz roli ko-inicjatorów, również rolę fluorescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej.

Kolejnym aspektem wynalazku jest zastosowanie pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1)



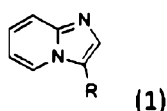
w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej”



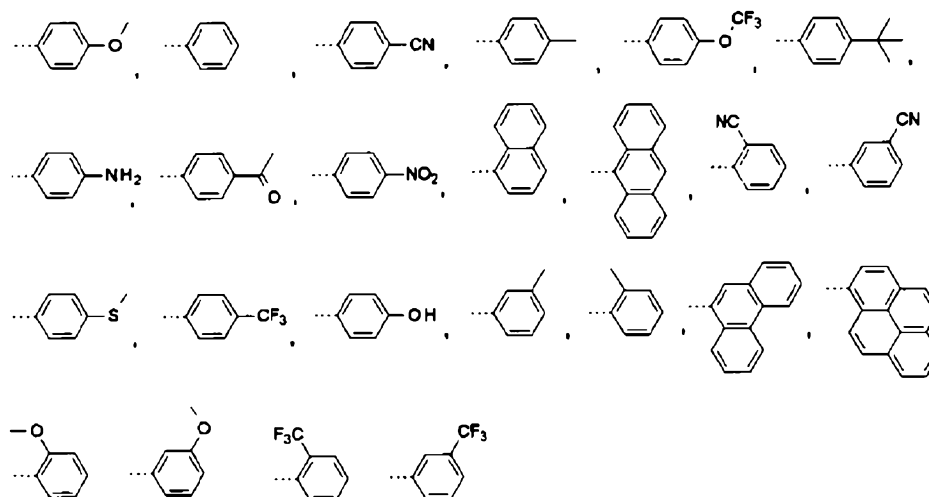
jako ko-inicjatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, zawierających sole oniove wybrane z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego.

Według korzystnej wersji zastosowania pochodna imidazo[1,2-a]pirydyny wybrana jest z grupy obejmującej 3-pireno-1-ylimidazo[1,2-a]pirydynę, 3-(9-antrylo)imidazo[1,2-a]pirydynę i 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylbenzonieryl.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także zastosowanie pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1)



w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:



jako fluorescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimerizacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej.

Według korzystnej wersji zastosowania pochodna imidazo[1,2-a]pirydyny wybrana jest z grupy obejmującej 3-pireno-1-ylimidazo[1,2-a]pirydynę, 3-(9-antrylo)imidazo[1,2-a]pirydynę i 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl.

Pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny stosowane w niniejszym wynalazku można wytwarzać w reakcjach imidazo[1,2-a]pirydyny z odpowiednią pochodną jodobenzenu lub z odpowiednim jodoaremem wielopierścieniowym. Schematy reakcji i szczegółowy przepis wykonania zamieszczone są w przykładzie 1.

Reakcję syntezy prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy obejmującej dimetyloacetamid (DMA), dimetylosulfotlenek, toluen, etanol, metanol, w obecności katalizatora wybranego z grupy obejmującej octan palladu(II), dichloro[1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen]palladu(0) z dichlorometanem 1:1, tris(dibenzylidenoacetono)dipalladu(0) lub, tris(dibenzylideno-acetono)dipallad(0), w obecności czynnika alkalicznego wybranego z grupy obejmującej octan potasu, węglanu sodu, węglanu cezu, wodorowęglanu potasu, wodorowęglanu sodu, wodorowęglanu cezu, octanu amonu, octanu sodu, octanu potasu, fosforan(V) potasu, trietyloaminę pirydynę, piperydynę.

Korzystnie reakcję prowadzi się w dimetyloacetamidzie, w obecności octanu palladu, a także octanu potasu jako czynnika alkalicznego, bez dostępu powietrza, w temperaturze 150°C.

Celem sprawdzenia pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny w roli składnika systemu fotoinicjującego pełniącego rolę ko-inicjatora – donora elektronów w procesach fotopolimeryzacji przeprowadzono odpowiednie doświadczenia. Dla zbadania skuteczności systemów fotoinicjujących zawierających pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny oraz sól oniówą, w porównaniu z jednoskładnikowym tradycyjnym fotoinicjatorem handlowym, przeprowadzono próby fotopolimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej badanych monomerów. We wszystkich próbach uzyskano w przypadku badanych systemów fotoinicjujących, zawierających pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny według wynalazku oraz sól oniówą, warstwę polimeru w postaci cienkiej powłoki polimerowej o grubości około 10 μm. Co więcej, nowe systemy fotoinicjujące według wynalazku wykazywały wielokrotnie większą efektywność inicjacji, a tym samym znaczne skrócenie czasu indukcji polimerizacji oraz wzrost szybkości fotoutwardzania i fotopolimeryzacji monomerów.

Przeprowadzone eksperymenty udowodniły, że nowe systemy fotoinicjujące według wynalazku, zawierające pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny oraz sól oniówą, mają korzystne właściwości fotooptyczne, tj. wykazują silne pasmo absorpcji w długofalowym zakresie światła UV (powyżej 300 nm), dzięki czemu mogą być stosowane jako systemy inicjujące procesy fotopolimeryzacji wielu monomerów, takich jak monomery epoksydowe, epoksy silikonowe, winylowe, akrylowe oraz metakrylowe, glicydylowe i tiolowe.

Objaśnienie figur rysunku:

Fig. 1 – **Wykresy 1A-C.** Wykresy zależności ekstynkcji od długości fali dla wybranych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny wykazujących zróżnicowane właściwości spektroskopowe;

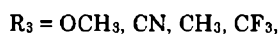
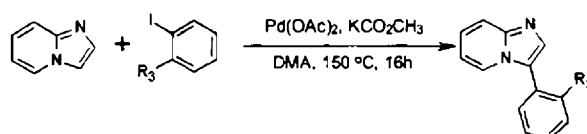
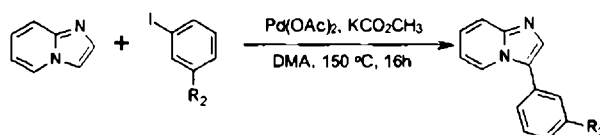
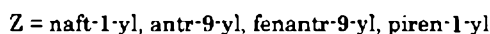
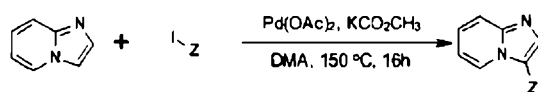
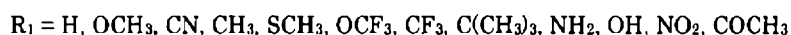
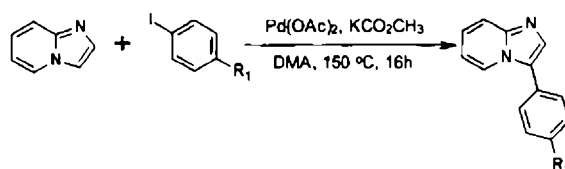
Fig. 2 – **Wykres.2.** Zmiany widm fluorescencji dla związku MC1 w trakcie fotopolimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm;

- Fig. 3 – **Wykres.3.** Zmiany widm fluorescencji dla związku MC1 w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm przy czasie integracji 1000 ms;
- Fig. 4 – **Wykres.4.** Zależność stosunku intensywności luminescencji (R) od czasu dla pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny z podstawnikiem w poz. 3 różnym od wielopierścieniowego arylu, w monomerze winylowym (TEGDVE) przy naświetlaniu światłem 320 nm;
- Fig. 5 – **Wykres.5.** Zależność stosunku intensywności luminescencji (R) od czasu dla pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny z arylem wielopierścieniowym w poz. 3, w monomerze winylowym (TEGDVE) przy naświetlaniu światłem 320 nm;
- Fig. 6 – **Wykres.6.** Zależność stosunku intensywności luminescencji (R) od czasu dla pochodnych imidazo[1,2-a] pirydyny z podstawnikiem w poz. 3 różnym od wielopierścieniowego arylu, w monomerze akrylowym (TMPTA) przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm;
- Fig. 7 – **Wykres.7.** Zależność stosunku intensywności luminescencji (R) od czasu dla pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny z arylem wielopierścieniowym w poz. 3, w monomerze akrylowym (TMPTA) przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm;
- Fig. 8 – **Wykres.8.** Zależność stosunku intensywności luminescencji (R) od czasu dla pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny w monomerze winylowym (TEGDVE) przy naświetlaniu światłem 365 nm oraz zastosowaniu sondy neutralnej Coumarin 7;
- Fig. 9 – **Wykres.9.** Zależność stosunku intensywności luminescencji (R) od czasu dla pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny w monomerze akrylowym (TMPTA) przy naświetlaniu światłem 365 nm oraz zastosowaniu sondy neutralnej Coumarin 7;
- Fig. 10 – **Wykres.10.** Zależność stosunku intensywności luminescencji (R_i) od czasu dla pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny w trakcie fotopolimeryzacji tiol-ene przy naświetlaniu światłem 365 nm oraz zastosowaniu sondy neutralnej Coumarin 7.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie ograniczają zakresu jego ochrony.

PRZYKŁADY

Przykład 1. Synteza nowych i znanych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny objętych wzorem ogólnym (1) przedstawiona została na poniższych schematach, ilustrujących optymalne warunki syntezy.



Przepis wykonania:

W fiolce ciśnieniowej umieszczono imidazo[1,2-a]pirydynę (Combi Block) 1,5 mmol (0,195 g), odpowiednią pochodną jodobenzenu lub odpowiedni wielopierścieniowy jodoaren w ilości 1 mmola, octan potasu (Sigma Aldrich) 2 mmol (0,217 g) oraz rozpuszczalnik dimetyloacetamid (DMA) (Sigma Aldrich), następnie przy użyciu argonu przedmuchiowano zawartość fiolki ciśnieniowej w celu odpowietrzenia mieszaniny reakcyjnej. W trakcie odpowietrzania dodano katalizator w postaci octanu palladu (Combi Block) 0,01 mmola (0,002 g). Reakcję prowadzono przez 16 h w 150°C. Postęp reakcji monitorowano przy wykorzystaniu techniki TLC w eluencie octan etylu:heksan (1:2), która potwierdziła przereagowanie substratów. Do mieszaniny dodano 20 cm³ wody i ekstrahowano trzykrotnie porcjami octanu etylu po 20 cm³. Warstwy organiczne połączono i przemyto nasyconym roztworem chlorku sodu, osuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu i zateżono na wyparce. Następnie produkt wstępnie oczyszczono na żelu krzemionkowym (Sigma-Aldrich) techniką chromatografii kolumnowej (eluent – heksan → octan etylu). Produkt ostatecznie oczyszczono poprzez krystalizację z metanolu.

W poniższej Tabeli 1 zebrano dane spektroskopowe i inne dane dotyczące związków otrzymanych w reakcjach według Przykładu 1.

Celem łatwego przywoływania w tekście konkretnych związków nadano im numery. Wzory związków i ich numery są następujące:

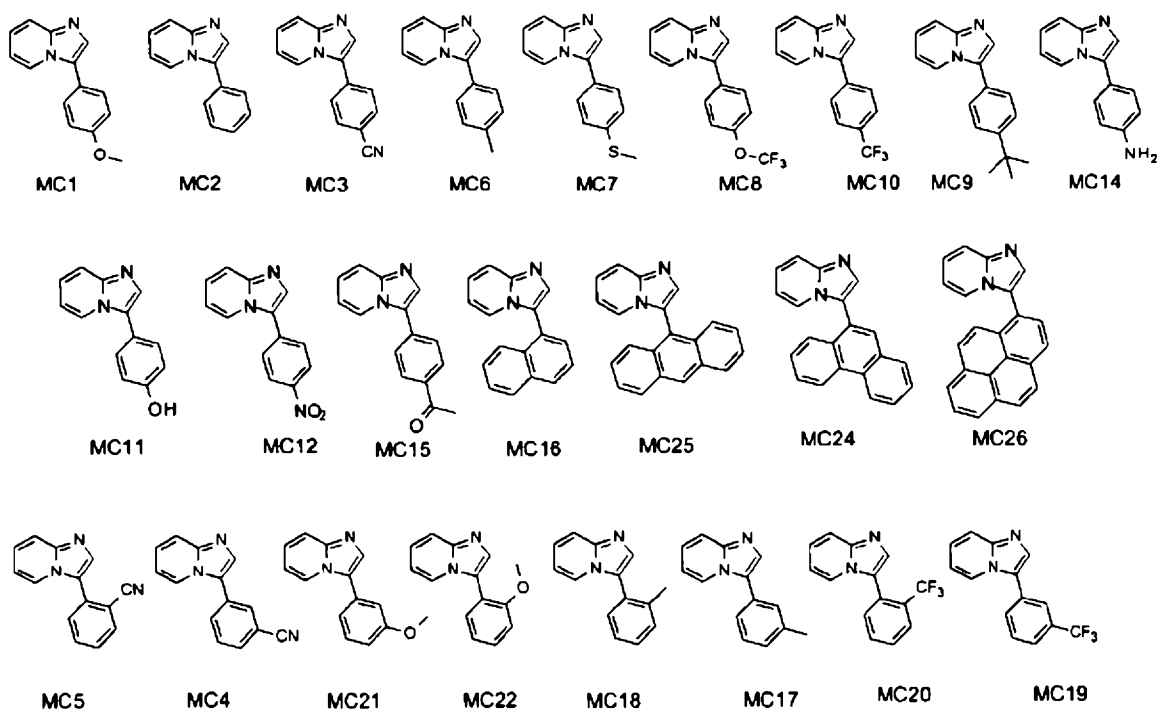
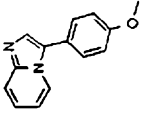
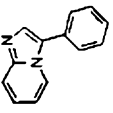
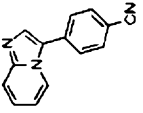
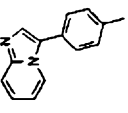
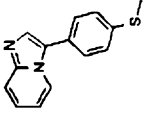
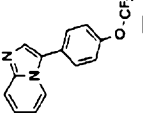
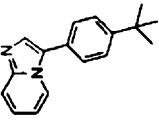
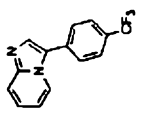
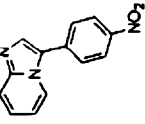
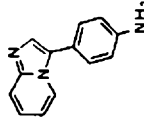
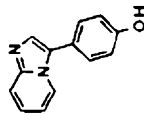
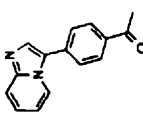
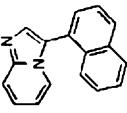
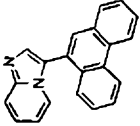
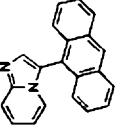
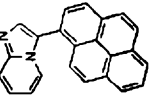
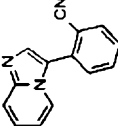
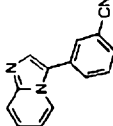
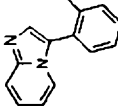
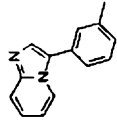
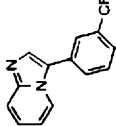
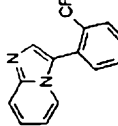
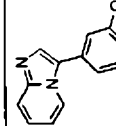
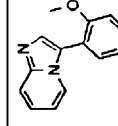


Tabela 1. Dane spektroskopowe związków o wzorze ogólnym (1) otrzymanych według Przykładu 1

Nr zw.	Związek	Nazwa związku	Analiza NMR ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ [ppm]:	Wydajność
MC1		3-(4-metoksyfenylo)- imidazol[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.44 – 8.46 (d, 2H), 7.65 – 7.67 (m, 2H), 7.57 – 7.59 (m, <i>J</i> = 8.70 Hz, 2H), 7.25 – 7.29 (m, <i>J</i> ₁ = 6.85 Hz, <i>J</i> ₂ = 0.85 Hz, 1H), 7.11 – 7.13 (d, <i>J</i> = 8.70 Hz, 2H), 6.92 – 6.96 (t, <i>J</i> ₁ = 6.85 Hz, <i>J</i> ₂ = 0.85 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H). Znany związek: Lit.: (21), (22)	43%
MC2		3-fenylimidazo[1,2- a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.54 – 8.56 (d, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.65 – 7.67 (m, 3H), 7.53 – 7.57 (t, <i>J</i> = 7.44 Hz, 2H), 7.42 – 7.46 (t, <i>J</i> = 6.92 Hz, 1H), 7.28 – 7.32 (t, <i>J</i> = 7.44 Hz, 1H), 6.94 – 6.98 (t, <i>J</i> = 6.92 Hz, 1H) Znany związek: Lit.: (21)	55%
MC3		4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3- ylobenzonitryl	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 – 8.69 (d, 1H), 7.89 – 7.99 (d, 3H), 7.89 – 7.91 (d, <i>J</i> = 8.70 Hz, 2H), 7.69 – 7.71 (d, <i>J</i> = 8.70 Hz, 1H), 7.35 – 7.39 (t, <i>J</i> = 6.96 Hz, 1H), 7.01 – 7.05 (t, <i>J</i> = 6.96 Hz, 1H) Znany związek: Lit.: (22), (23)	52%
MC6		3-(p-tolilo)imidazo-[1,2- a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.51 – 8.53 (d, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.64 – 7.66 (d, 1H), 7.54 – 7.56 (d, <i>J</i> = 7.90 Hz, 2H), 7.35 – 7.37 (d, <i>J</i> = 7.90 Hz, 1H), 7.27 – 7.31 (m, <i>J</i> ₁ = 6.90 Hz, <i>J</i> ₂ = 1.10 Hz, 1H), 6.93 – 6.97 (m, <i>J</i> ₁ = 6.90 Hz, <i>J</i> ₂ = 1.10 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H) Znany związek: Lit.: (21)	60%
MC7		3-(4- metylosulfanylofenylo)- imidazol[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.52 – 8.54 (m, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.64 – 7.67 (d, 1H), 7.59 – 7.62 (m, <i>J</i> = 8.50 Hz, 2H), 7.42 – 7.45 (m, <i>J</i> = 8.50 Hz, 1H), 7.28 – 7.32 (m, 1H), 6.95 – 6.98 (m, 1H), 2.54 (s, 3H)	43%
MC8		3-[4- (trifluorometoksy)fenylo] imidazol[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.57 – 8.59 (m, 1H), 7.80 – 7.83 (m, 3H), 7.67 – 7.69 (m, 1H), 7.53 – 7.55 (m, 2H), 7.31 – 7.35 (m, <i>J</i> = 6.60 Hz, 1H), 6.97 – 7.00 (m, <i>J</i> = 6.60 Hz, 1H)	64%

MC9		3-(4-tert-butylfenylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.55 – 8.56 (d, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.60 – 7.61 (d, 1H), 7.56 – 7.59 (m, 4H), 7.27 – 7.31 (m, J = 6.80 Hz, 1H), 6.93 – 6.97 (m, J = 6.80 Hz, 1H), 1.35 (s, 9H) Znany związek; Lit.: (22), (23)	52%
MC10		3-[4-(trifluorometylo)fenylo]imidazo[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 – 8.69 (m, 1H), 7.92 – 7.94 (m, J = 8.50 Hz, 3H), 7.88 – 7.90 (m, J = 8.50 Hz, 3H), 7.69 – 7.72 (m, 1H), 7.34 – 7.39 (m, 1H), 7.00 – 7.04 (m, J ₁ = 6.75 Hz, J ₂ = 1.26 Hz, 1H) Znany związek; Lit. (22)	64%
MC12		3-(4-nitrofenylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.76 – 8.77 (d, 1H), 8.36 – 8.38 (d, 2H), 8.00 – 8.06 (m, 3H), 7.73 – 7.75 (d, 1H), 7.40 – 7.43 (t, 1H), 7.06 – 7.10 (t, 1H) Znany związek; Lit.: (21), (22)	38%
MC14		4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-yloanilina	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.39 – 8.41 (m, 1H), 7.58 – 7.60 (m, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.26 – 7.28 (m, 2H), 7.22 – 7.24 (m, 2H), 6.89 – 6.92 (m, 1H), 6.72 – 6.74 (m, 1H), 5.39 (s, 2H) Znany związek; Lit.: (21)	18%
MC11		4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylofenol	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.75 (s, 1H), 8.42 – 8.44 (d, 1H), 7.61 – 7.63 (m, 2H), 7.44 – 7.46 (m, 2H), 7.24 – 7.28 (m, 1H), 6.91 – 6.95 (m, 3H)	26%
MC15		1-(4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylofenylo)etanon	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.69 – 8.71 (d, 1H), 8.10 – 8.12 (d, 2H), 7.95 (s, 1H), 7.85 – 7.88 (d, 2H), 7.70 – 7.72 (d, 1H), 7.35 – 7.39 (m, 1H), 7.02 – 7.05 (m, 1H), 2.61 (s, 3H) Znany związek; Lit.: (21), (22)	60%

MC16		3-(1-nafthyl)imidazo[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.08 – 8.14 (m, 2H), 7.85 – 7.86 (d, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.69 – 7.75 (m, 3H), 7.59 – 7.63 (m, 1H), 7.49 – 7.54 (m, 1H), 7.42 – 7.44 (m, 1H), 7.31 – 7.35 (m, 1H), 6.86 – 6.90 (m, 1H) Znany związek: Lit.: (21), (22)	65%
MC24		3-(9-fenantylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.99 – 9.01 (d, 1H), 8.93 – 8.96 (d, 1H), 8.07 – 8.09 (m, 2H), 7.88 – 7.90 (m, 2H), 7.72 – 7.80 (m, 4H), 7.58 – 7.62 (m, 1H), 7.42 – 7.44 (d, 1H), 7.32 – 7.36 (m, 1H), 6.85 – 6.89 (m, 1H)	79%
MC25		3-(9-antrylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.89 (s, 1H), 8.24 – 8.27 (d, 2H), 7.93 (s, 1H), 7.81 – 7.83 (d, 1H), 7.57 – 7.61 (m, 2H), 7.34 – 7.50 (m, 6H), 6.78 – 6.82 (m, 1H) Znany związek: Lit.: (22)	85%
MC26		3-pireno-1-ylimidazo[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.46 – 8.48 (d, 1H), 8.39 – 8.41 (d, 1H), 8.34 – 8.36 (d, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.20 – 8.22 (d, 2H), 8.12 – 8.16 (t, 1H), 7.99 – 8.01 (d, 1H), 7.94 – 7.96 (d, 1H), 7.78 – 7.80 (d, 1H), 7.73 – 7.75 (d, 1H), 7.35 – 7.39 (m, 1H), 6.87 – 6.92 (m, 1H)	74%
MC5		2-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.36 – 8.38 (d, 1H), 8.06 – 8.08 (d, 1H), 7.82 – 7.90 (m, 3H), 7.72 – 7.74 (d, 1H), 7.66 – 7.71 (m, 1H), 7.37 – 7.41 (m, 1H), 6.99 – 7.03 (m, 1H) Znany związek: Lit.: (22)	85%
MC4		3-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.66 – 8.68 (d, 1H), 8.18 (s, 1H), 8.02 – 8.04 (d, 1H), 7.87 – 7.91 (m, 2H), 7.68 – 7.76 (m, 2H), 7.34 – 7.37 (t, 1H), 6.99 – 7.03 (t, 1H) Znany związek: Lit.: (22), (23)	82%
MC18		3-(o-tolilo)imidazo[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.92 – 7.94 (d, 1H), 7.65 – 7.68 (m, 2H), 7.36 – 7.44 (m, 4H), 7.27 – 7.31 (m, 1H), 6.90 – 6.93 (m, 1H), 2.12 (s, 3H) Znany związek: Lit.: (21)	69%

MC17		3-(m-tolilo)imidazol[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.55 – 8.58 (m, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.64 – 7.67 (m, 1H), 7.44 – 7.46 (m, 3H), 7.28 – 7.32 (m, 2H), 6.95 – 6.99 (m, 1H), 2.41 (s, 3H) Znany związek: Lit.: (22), (23)	74%
MC19		3-[3-(trifluorometylo)fenylo]imidazol[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.58 – 8.60 (d, 1H), 7.99 – 8.02 (m, 2H), 7.91 (s, 1H), 7.78 – 7.80 (d, 2H), 7.68 – 7.71 (d, 1H), 7.33 – 7.37 (m, 1H), 6.99 – 7.03 (m, 1H) Znany związek: Lit.: (22)	47%
MC20		3-[2-(trifluorometylo)fenylo]imidazol[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.98 – 8.00 (d, 1H), 7.93 – 7.95 (d, 1H), 7.85 – 7.89 (t, 1H), 7.76 – 7.80 (t, 1H), 7.66 – 7.69 (m, 2H), 7.62 (s, 1H), 7.30 – 7.34 (m, 1H), 6.89 – 6.93 (m, 1H) Znany związek: Lit.: (22)	53%
MC21		3-(3-metoksyfenylo)imidazol[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.58 – 8.60 (m, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.65 – 7.67 (m, 1H), 7.45 – 7.49 (m, 1H), 7.28 – 7.31 (m, 1H), 7.19 – 7.25 (m, 2H), 6.95 – 7.03 (m, 2H), 3.84 (s, 3H) Znany związek: Lit.: (23)	52%
MC22		3-(2-metoksyfenylo)imidazol[1,2-a]pirydyna	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.92 – 7.95 (m, 1H), 7.62 – 7.65 (m, 2H), 7.49 – 7.52 (m, 1H), 7.41 – 7.43 (m, 1H), 7.23 – 7.30 (m, 2H), 7.09 – 7.13 (m, 1H), 6.89 – 6.92 (m, 1H), 3.79 (s, 3H) Znany związek: Lit.: (22)	43%

Przykład 2. Badania charakterystyki absorpcji i fluorescencji otrzymanych w przykładzie 1 pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1) w celu określenia ich przydatności do roli sond fluorescencyjnych.

Pomiary widm absorpcyjnych UV-Vis wykonywano w acetonitrylu (Sigma Aldrich, cz.d.a.) w kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm. Do pomiarów stosowano miniaturowy spektrometr EPP2000C, o zakresie widmowym 190–850 nm, natomiast jako źródło światła stosowano lampę deuterowo-halogenową. Analiza widm absorpcyjnych badanych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny potwierdziła, że wszystkie badane związki wykazują silne pasmo absorpcji w długofalowym zakresie światła UV mieszczącym się nawet do 400 nm, a jego położenie oraz intensywność zależą w głównej mierze od struktury danego związku (**Wykres 1 A-C**). Położenie maksimum absorpcji badanych związków zestawiono w Tabeli 2.

W pierwszej kolejności zbadano charakterystyki absorpcji i fluorescencji badanych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny w acetonitrylu. Najistotniejsze dane spektroskopowe zostały zebrane w Tabeli 2. Badane związki wykazywały różnorodność strukturalną, a tym samym zróżnicowane właściwości spektroskopowe. Wszystkie badane pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny wykazały wystarczająco silną fluorescencję, 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 istotne, gdyż w przypadku zastosowania badanych związków w charakterze sond fluorescencyjnych do techniki FPT ważne 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 szkiełka mikroskopowe stosowane 30 zwykle do przygotowania próbek cienkowarstwowych.

Tabela 2. Charakterystyka absorpcji badanych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny.

Symbol związku	$\lambda_{\max-ab}$ [nm]	ϵ_{\max} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\max-fl}$ [nm]	$I_{\max fl}$ [j.wzg.]	Przesunięcie Stokes'a [cm ⁻¹]
MC1	295	7920	432	1800	10800
MC2	298	6600	416	3200	9520
MC3	333	14800	415	13000	5930
MC6	298	9680	420	2500	9750
MC7	304	16500	431	3400	9690
MC8	303	8280	415	2700	8910
MC10	314	11100	411	4500	7520
MC12	386	2230	-	~100	-
MC14	298	8740	489	2500	13100
MC15	335	10500	453	7700	7780
MC16	308	7440	416	7400	8430
MC24	311	6380	417	4300	8170
MC25	386	3130	491	1100	5540
MC26	345	10800	461	9400	7290

$\lambda_{\max-ab}$ – położenie maksimum absorpcji dla pasma długofalowego
 $\lambda_{\max-fl}$ – położenie maksimum intensywności fluorescencji
 ϵ_{\max} – molowy współczynnik ekstynkcji mierzony przy $\lambda_{\max-ab}$
 $I_{\max fl}$ – intensywność fluorescencji przy $\lambda_{\max-fl}$

Tylko nieliczne pochodne z grupy badanych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny dodatkowo wykazywały emisję fluorescencji przy wzbudzeniu światłem o długości fali 365 nm; do tych związków należały pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny z wbudowanym chromoforem w postaci pirenu oraz antracenu – odpowiednio były to związki: 3-pireno -1-ylimidazo[1,2-a]pirydyna (MC26) oraz 3-(9-antrylo)-imidazo[1,2-a]pirydyna (MC25). Emisję fluorescencji przy wzbudzeniu światłem o długości fali 365 nm wykazywała także pochodna 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl (MC3) charakteryzująca się obecnością ugrupowania o charakterze silnie elektronoakceptorowym.

Przesunięcie Stokes'a jest złożoną funkcją rozkładu gęstości elektronowych zarówno w stanie wzbudzonym jak i stanie podstawowym fluoroforów. Wartość przesunięcia Stokes'a maleje ze wzrostem elektrono-akceptorowego charakteru podstawnika. Sondy fluorescencyjne do praktycznych zastosowań powinny wykazywać możliwie jak największe przesunięcie Stokes'a, ponieważ wtedy nakładanie się widma światła wzbudzenia odbitego od badanej próbki na widmo fluorescencji sondy jest najmniejsze i nie zaburza kształtu widma fluorescencyjnego, co jest istotne szczególnie w przypadku małych intensywności fluorescencji. Zatem, z punktu widzenia separacji widma fluorescencji od widma światła wzbudzenia, pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny zawierające podstawniki elektrondonorowe mają lepszą charakterystykę niż te z podstawnikami elektronoakceptorowymi.

Przykład 3. Badania techniką FPT – Fluorescence Probe Technology otrzymanych w przykładzie 1 pochodnych [1,2-a]pirydyny w celu określenia ich przydatności do roli 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, dodawanej do badanego układu w niewielkiej ilości, w miarę zmian właściwości otoczenia, w którym sonda się znajduje. Szczegóły metody FPT są opisane w publikacjach ([1] J. Pączkowski : *Polimery* **2005**, 50, 520; [2] S. Hu , R. Popielarz, D.C. Neckers : *Macromolecules*, **1998**, 31, 4107–4113; oraz [3] 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 sondy fluorescencyjnej o stężeniu około $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ 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 ścisłkaczy. W ten sposób uzyskiwano próbki cienkowarstwowe gotowe do pomiaru.

Badania fotopolimeryzacji

Badania fotopolimeryzacji przygotowanych próbek cienkowarstwowych wykonywano w termostawianej komorze, wyposażonej w odpowiednią głowicę pomiarową gdzie utrzymywana była stała temperatura 25°C. Budowa komory pomiarowej była analogiczna jak tej przedstawionej w ([4] I. Kamińska, J. Ortyl, R. Popielarz, *Polym. Test.* **2015**, 42, 99), z tą różnicą że pokrywa komory została zastąpiona głowicą termostatyczną wyposażoną w ogniwo Peltiera sterowane elektronicznie. Źródłem wzbudzenia fluorescencji była dioda UV-LED, która emitowała światło o długości fali $\lambda_{\max}=320$ 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 nie przekraczał 1 s. Pomiary wykonywano automatycznie, przy użyciu odpowiednio przygotowanych makr sterujących spektrometrem i źródłem światła wzbudzenia, które nabywały dane bezpośrednio do arkusza kalkulacyjnych programu Microsoft Excel.

Podstawowym celem realizowanych badań było ustalenie przydatności pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny do monitorowania procesu polimeryzacji. Cel ten został zrealizowany poprzez rejestrację zmian widm fluorescencji sensorów imidazo[1,2-a]pirydynowych w toku fotochemicznie inicjowanych procesów polimeryzacji zarówno rodnikowej jak i kationowej modelowych kompozycji. Wszystkie badane sensory były rozpuszczalne zarówno w monomerze winylowym (TEGDVE) jak i w monomerze akrylowym (TMPTA). W trakcie przebiegu procesu fotopolimeryzacji nie obserwowano wytracania się cząsteczek sensora, gdyż wszystkie badane związki wykazywały rozpuszczalność także w polimerach.

Wraz z postępowaniem procesu fotopolimeryzacji zarówno rodnikowej jak i kationowej dla większości analizowanych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny obserwowany był wzrost intensywności fluorescencji. Niemniej jednak dla wszystkich badanych związków obserwowano hipsochromowy efekt przesunięcia widma fluorescencji w trakcie procesów fotopolimeryzacji. Zjawisko to wynika bezpośrednio ze zmniejszenia polarności otoczenia wzbudzonej cząsteczki sensora (imidazo[1,2-a]pirydyny). **Wykresy 2 i 3** obrazują zmiany położenia oraz intensywności fluorescencji dla pochodnej 3-(4-metoksyfenylo)imidazo[1,2-a]pirydyny (MC1), w trakcie zarówno fotopolimeryzacji kationowej jak i fotopolimeryzacji rodnikowej.

Do monitorowania procesów fotopolimeryzacji, przy wykorzystaniu metody FPT, zastosowano jako parametr postępu procesu polimeryzacji stosunek intensywności fluorescencji (R). Parametr ten 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 imidazo[1,2-a]pirydyny przewidzianych do pełnienia 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. Dane spektroskopowe pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny badanych w trakcie procesów fotopolimeryzacji zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Dane spektroskopowe pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny w trakcie procesów fotopolimeryzacji.

Nr	$\lambda_{\max-B}$ przed polim.	Int. dla $\lambda_{\max-Before}$ [j.w.]	$\lambda_{\max-A}$ po polim.	Int. dla $\lambda_{\max-After}$ [j.w.]	$\Delta\lambda_{\max}$ [nm]	ΔI	Zmiana intensywności luminescencji wyrażona w [%]	ΔR
Fotopolimeryzacja kationowa - dane zebrane przy czasie integracji 500 ms								
MC1	432	1312	412	2246	20	-934	71	1,582
MC2	415	1621	392	1699	23	-78	5	2,196
MC3	408	9784	389	4027	19	5757	59	2,893
MC6	415	1749	405	2289	10	-540	31	2,837
MC7	431	2332	415	4066	16	-1734	74	1,346
MC8	415	2145	390	1439	25	706	33	2,648
MC10	410	3482	389	1628	21	1854	53	2,579
MC12	546	189	502	121	44	68	36	0,606
MC14	438	925	412	1139	26	-214	23	0,056
MC15	437	607	412	279	25	328	54	1,312
MC16	415	3380	407	3652	8	-272	8	1,682
MC24	415	3329	391	1784	24	1545	46	1,995
MC25	465	1071	427	2901	38	-1830	171	7,662
MC26	448	7257	400	11651	48	-4394	61	7,489
Fotopolimeryzacja rodnikowa - dane zebrane przy czasie integracji 1000 ms								
MC1	430	810	414	1654	16	-844	-104	0,864
MC2	414	1531	410	2905	4	-1374	-90	0,649
MC3	406	13776	393	8619	13	5157	37	0,737
MC6	416	1490	413	2533	3	-1043	-70	0,681
MC7	430	2316	415	3815	15	-1499	-65	1,025
MC8	412	1687	410	2246	2	-559	-33	0,642
MC10	410	2149	396	2763	14	-614	-29	0,792
MC12	535	793	506	795	29	-2	0	1,269
MC14	431	415	414	1388	17	-973	-234	0,485
MC15	432	1117	426	367	6	750	67	0,607
MC16	412	5218	407	5752	5	-534	-10	0,828
MC24	414	4726	407	3320	7	1406	30	1,205
MC25	465	2622	438	1846	27	776	30	1,480
MC26	440	18225	431	16170	9	2055	11	1,593
ΔR – zmiana stosunku intensywności fluorescencji przed i po procesie fotopolimeryzacji								
$\Delta I = \lambda_{\max-Before} - \lambda_{\max-After}$ – zmiana intensywności fluorescencji w maksimum emisji – wartość ujemna oznacza ze nastąpił wzrost intensywności luminescencji po procesie fotopolimeryzacji								

Badania wykazały, że spośród badanych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny, wszystkie związki charakteryzują się wystarczająco dużym przesunięciem widma fluorescencji i w konsekwencji wystarczająco dużą zmianą wartości R , aby można je było uznać za przydatne do monitorowania wolnorodnikowej jak i kationowej fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu stosunków intensywności fluorescencji (R). Na **Wykresach 4 i 5** przedstawiono zmiany wartości R pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny w funkcji

czasu naświetlania badanej kompozycji, w trakcie którego kompozycje ulegały procesom fotopolimeryzacji.

Zaobserwowano, że w trakcie procesu fotopolimeryzacji rodnikowej intensywność fluorescencji większości badanych sensorów znacznie wzrastała w trakcie tego procesu. Obserwowany wzrost intensywności fluorescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji związany jest ze wzrostem lepkości kompozycji polimeryzującej. Zjawisko to bezpośrednio związane jest ze wzrostem wydajności kwantowej fluorescencji tych pochodnych w trakcie procesu fotopolimeryzacji rodnikowej. W trakcie usztywniania środowiska, w którym znajdują się badane sensory, następuje eliminacja bezpromienistych procesów konkurencyjnych do procesu promienistego przejścia ze wzbudzonego stanu singletowego do stanu podstawowego. Wraz ze wzrostem lepkości, a tym samym usztywnienia cząsteczki sensora w kompozycji polimeryzującej, nie ma ona aż tak dużej swobody do rozpraszania energii wzbudzenia pomiędzy wibracyjne i rotacyjne stany, co przykładowo może zachodzić bez większych ograniczeń w medium o małej lepkości. Na **Wykresach 6 i 7** przedstawiono zależność stosunku intensywności luminescencji (R) od czasu dla pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny w monomerze akrylowym (TMPTA) przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.

W zależności od rodzaju podstawników, które występują w budowie pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny wykazano, że związki te wykazują zróżnicowaną czułość na zmiany jakie zachodzą podczas procesu fotopolimeryzacji zarówno kationowej jak i rodnikowej, co możemy stwierdzić za pomocą zmienności parametru (R). Aby porównać w sposób ilościowy jak rodzaj ligandów w budowie kompleksów wpływa na ich wrażliwość, zdefiniowano względną czułość otrzymanych związków wykorzystując parametr S (ang. *Sensitivity*).

$$S = \frac{(R)_{\text{końcowe}} - (R)_{\text{pocz.}}}{(R)_{\text{pocz.}}} \cdot 100\%$$

$(R)_{\text{końcowe}}$ – wartość stosunku intensywności fluorescencji dla kompozycji po procesie fotopolimeryzacji,

$(R)_{\text{pocz.}}$ – wartość stosunku intensywności fluorescencji dla świeżej kompozycji przed procesem fotopolimeryzacji

Tabela 4. Czułość pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny w trakcie procesów fotopolimeryzacji.

Nr	S - czułość	$S_{\text{względna}}$	S - czułość	$S_{\text{względna}}$
	Fotopolimeryzacja kationowa		Fotopolimeryzacja rodnikowa	
Pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny z podstawnikiem różnym od wielopierścieniowego arylu w poz. 3				
MC1	157	0,54	86	0,68
MC2	218	0,77	64	0,51
MC3	289	1,00	73	0,58
MC6	283	0,98	68	0,53
MC7	134	0,46	102	0,81
MC8	263	0,91	64	0,50
MC10	256	0,89	79	0,63
MC12	60	0,21	126	1,00
MC14	5	0,02	48	0,38
MC15	130	0,45	60	0,48
Pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny z wielopierścieniowym arylem w poz. 3				
MC16	167	0,22	82	0,52
MC24	198	0,26	120	0,76
MC25	761	1,00	148	0,93
MC26	742	0,98	159	1,00

W celu ilościowej charakterystyki czułości tych układów wykonano analizę porównawczą tego parametru. W tym celu wprowadzono dodatkowo parametr względnej czułości ($S_{\text{wzgl.}}$), który definiowany

jest jako stosunek wartości czułości danego związku do wartości najbardziej czułego związku, którym okazał się związek MC3 dla pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny z podstawnikiem w poz. 3 różnym od wielopierścieniowego arylu w oraz związek MC26 dla drugiej serii pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny, tj. związków posiadających w poz. 3 wielopierścieniowy aryl. Wszystkie związki podzielono na dwie serie tak aby móc porównywać między sobą wpływ budowy danej pochodnej imidazo[1,2-a]pirydyny na czułość. Zestawienie uzyskanych danych przedstawiono w Tabeli 4.

Przykład 4. Fotoinicjacja polimeryzacji kationowej i rodnikowej monomerów.

Podstawowym celem podjętych badań było ustalenie przydatności nowo opracowanych systemów fotoinicjujących, zawierających pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny oraz sól oniową, do inicjowania procesów fotopolimeryzacji kationowej i rodnikowej monomerów. Do zbadania efektywności opracowanych układów w porównaniu z jednoskładnikowym fotoinicjatorem handlowym, którym był heksafluorofosforan difenylojodoniowy (Alfa Aesar), przeprowadzono próby fotopolimeryzacji:

- kationowej monomeru winylowego, to jest eteru diwinylowego glikolu trietylenowego (TEGDVE, Sigma Aldrich)
- rodnikowej monomeru akrylowego lub metakrylowego, to jest triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA, Sigma Aldrich)

Do badań efektywności inicjacji polimeryzacji monomeru winylowego zastosowano technologię FPT. Posługując się pomiarem zmian położenia widma fluorescencji sondy w trakcie fotopolimeryzacji monomeru można było monitorować postęp procesu polimeryzacji. Jako parametr postępu reakcji polimeryzacji, wykorzystano stosunek intensywności fluorescencji (R), mierzony przy dwóch różnych długościach fali, zlokalizowanych po obu stronach maksimum widma fluorescencji sondy.

Przygotowanie próbek do badań kinetyki fotopolimeryzacji

Sporządzano roztwory związków będących o stężeniu odpowiednio $5 \cdot 10^{-3}$ [mol/dcm³] oraz soli oniowej, którą w tym przypadku był heksafluorofosforan difenylojodoniowy (Alfa Aesar), $1,69 \cdot 10^{-2}$ [mol/dcm³] w odpowiednim monomerze. Tak przygotowane kompozycje przechowywano w fiolkach z ciemnego szkła do momentu pomiaru. Kroplę kompozycji umieszczano pomiędzy dwoma szkiełkami mikroskopowymi rozdzielonymi na bokach przekładkami o grubości 0,1 mm i szkiełka zabezpieczano przed przemieszczaniem dwoma ściskaczami biurowymi. Jako źródło światła UV stosowano diodę UV-LED, emitującą w zakresie 350–370 nm z maksimum przy $\lambda_{\max} = 365$ nm. Emitowane przez źródło światła w postaci diody UV LED światło UV było pochłaniane przez ko-inicjator a następnie było przekazywane na cząsteczkę heksafluorofosforanu difenylojodoniowego z wygenerowaniem aktywnych centrów inicjujących rodników, kationów i/lub rodnikokationów. Dodatkowo podczas procesu fotopolimeryzacji następowała emisja światła w postaci fluorescencji z cząsteczki sondy fluorescencyjnej którą była Coumarin 7 (Sigma Aldrich). Dodatek sondy Coumarin 7 zapewniał możliwość monitorowania fotopolimeryzacji przy długości fali 365 nm oraz zapewnienia możliwości monitorowania całej konwersji monomeru w procesie fotopolimeryzacji inicjowanym systemami fotoinicjującymi na bazie pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny. Wynika to z faktu iż większość pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny nie wykazywała mierzalnej fluorescencji przy długości fali wzbudzenia 365 nm. Ich widmo emisji nakładało się na widmo diody UV-LED 365 nm. Zastosowana sonda handlowa Coumarin 7 była związkiem neutralnym i nie powodowała akceleracji lub inhibicji procesów fotopolimeryzacji. Z uwagi na to, iż pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny pełniły rolę składników systemu inicjującego, tym samym gwarantowały zachodzenie procesu fotopolimeryzacji.

A. Fotosensybilizacja polimeryzacji kationowej łańcuchowej monomeru winylowego – badania kinetyczne metodą FPT

Sporządzano kompozycje pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o stężeniu $2,5 \cdot 10^{-2}$ [mol/dcm³] (około 0,5% wagowych) oraz soli oniowej, którą w tym przypadku był heksafluorofosforan difenylojodoniowy (Alfa Aesar), o stężeniu $1,69 \cdot 10^{-2}$ [mol/dcm³] (ok. 1% wagowy) w monomerze winylowym TEGDVE (Sigma Aldrich) oraz dodawano sondy fluorescencyjnej obojętnej Coumarin 7 w ilości 0,1% wagowych. Wszystkie wybrane do doświadczeń nowe systemy fotoinicjujące opracowane w oparciu o ko-inicjator, którym były odpowiednie pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny, oraz o sól oniową w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, są zdolne do inicjacji fotopolimeryzacji kationowej pod wpływem naświetlania światłem o długości fali odpowiadającej najsilniejszej linii widmowej średniociśnieniowych lamp rtęciowych ($\lambda = 365$ nm), co obrazuje **Wykres 8**.

Nowe systemy fotoinicjujące według wynalazku okazały się wielokrotnie bardziej skuteczne jeśli chodzi o inicjowanie fotopolimeryzacji kationowej niż dotychczas stosowany jednoskładnikowy fotoinicjator difenylojodoniowy, w zakresie długości fal powyżej 300 nm, w którym przemysłowe źródła światła UV emitują najwięcej energii. Stwarza to możliwość stosowania nowych systemów fotoinicjujących według wynalazku w praktyce przemysłowej. Efektywność inicjacji polimeryzacji kationowej nowymi systemami fotoinicjującymi według wynalazku, opracowanymi w oparciu o ko-inicjator, który stanowiły odpowiednie pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny oraz o sól oniovą w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, zależy także od rodzaju pochodnej imidazo[1,2-a]pirydyny.

B. Fotosensybilizacja polimeryzacji rodnikowej – badania kinetyczne metodą FPT

Sporządzano kompozycje pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o stężeniu $2,5 \cdot 10^{-2}$ [mol/dcm³] oraz soli oniowej, którą w tym przypadku był heksafluorofosforan difenylojodoniowy (Alfa Aesar), o stężeniu $1,69 \cdot 10^{-2}$ [mol/dcm³] (1% wagowy), w monomerze akrylowym triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) (Sigma Aldrich) oraz dodawano sondy fluorescencyjnej obojętnej Coumarin 7 w ilości 0,1% wagowych. Wszystkie wybrane do doświadczeń nowo opracowane systemy inicjujące sporządzone w oparciu o ko-inicjator, który stanowiły odpowiednie pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny, oraz o sól oniovą w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, są zdolne do inicjacji fotopolimeryzacji rodnikowej pod wpływem naświetlania światłem ultrafioletowym ($\lambda_{\max} = 365$ nm), co obrazuje **Wykres 9**.

W każdym przypadku otrzymano spolimeryzowaną warstwę monomeru akrylowego, co świadczy o synergistycznym działaniu pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny z solą oniovą bez obecności tradycyjnego fotoinicjatora rodnikowego. Tym samym dowiedziono, że badane pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny w zestawieniu z solą oniovą stanowią efektywnie działający system inicjujący polimeryzację rodnikową monomerów.

C. Fotosensybilizacja polimeryzacji tiol-ene – badania kinetyczne metodą FPT

Fotopolimeryzacja tiol-ene jest procesem poliaddycji opartym na stechiometrycznej reakcji wielofunkcyjnych alkenów („enów”) z tiolami. Fotopolimeryzacja ta wykazuje odporność na tlen atmosferyczny; wynika to z faktu, iż tiole są efektywnymi przenośnikami łańcucha i reakcja z tlenem przebiega bardzo szybko z równoczesną regeneracją indywiduum propagującego czyli rodnika tylowego. Sporządzano kompozycje pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o stężeniu $2,5 \cdot 10^{-2}$ [mol/dcm³] oraz soli oniowej, którą w tym przypadku był heksafluorofosforan difenylojodoniowy (Alfa Aesar), o stężeniu $1,69 \cdot 10^{-2}$ [mol/dcm³] (1% wagowy), w mieszaninie monomerów TMPTA (triakrylan trimetylopropanu, Sigma Aldrich) i TMPMP (trimetylo)propan tri[3-merkaptopropionate], Sigma Aldrich), oraz dodawano sondy fluorescencyjnej obojętnej Coumarin 7 w ilości 0,1% wagowych. Wszystkie wybrane do doświadczeń nowo opracowane systemy inicjujące sporządzone w oparciu o ko-inicjator, który stanowiły odpowiednie pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny, oraz o sól oniovą w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, są zdolne do inicjacji fotopolimeryzacji tiol-ene pod wpływem naświetlania światłem ultrafioletowym ($\lambda_{\max} = 365$ nm), co obrazuje **Wykres 10**.

W każdym przypadku otrzymano warstwę fotoutwardzonego polimeru, co świadczy o synergistycznym działaniu pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny z solą oniovą bez obecności tradycyjnego fotoinicjatora rodnikowego. Tym samym badanie dowiodło, że pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny w zestawieniu z solą oniovą są efektywnie działającym systemem fotoinicjującym polimeryzację tiol-ene.

Powyższe przykłady wykazały, że nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene oraz hybrydowej według niniejszego wynalazku, zawierające ko-inicjatory w postaci znanych i nowych pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (I), a także nowe fluorescencyjne sondy molekularne do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene oraz hybrydowej stwarzają możliwości ich przemysłowego stosowania.

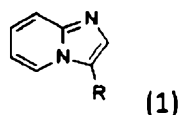
Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, zawierające co najmniej jedną sól oniovą wybraną z grupy obejmującej:

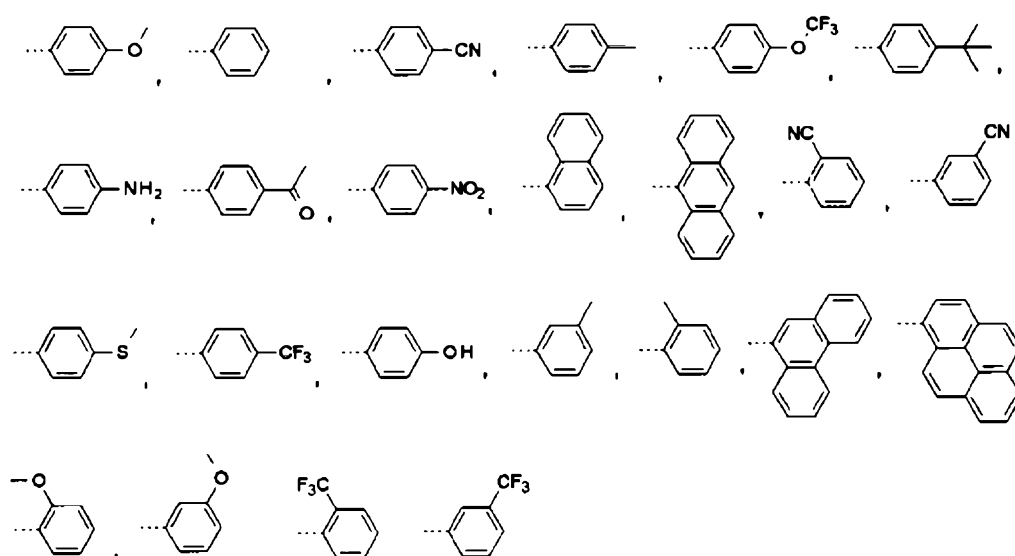
- sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,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

oraz co najmniej jeden ko-inicjator,

znamiennie tym, że jako ko-inicjator zawierają co najmniej jeden związek wybrany z grupy pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1)



w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:



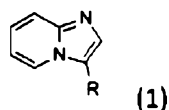
a linie przerywane w podstawnikach R wzoru ogólnego (1) oznaczają pozycję przyłączenia podstawnika R do cząsteczki imidazo[1,2-a]pirydyny.

2. Systemy fotoinicjujące według zastrz. 1, w których sól oniówą wybrana jest z grupy obejmującej:

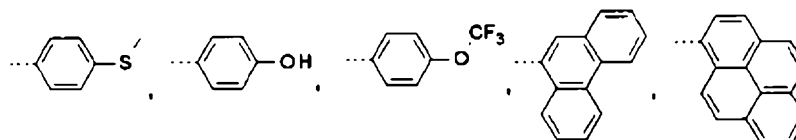
- sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,

a ko-inicjator wybrany jest z grupy obejmującej: 3-pireno-1-ylimidazo[1,2-a]pirydynę, 3-(9-antrylo)imidazo[1,2-a]pirydynę i 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylbenzonieryl.

3. Nowe pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1)



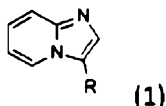
w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:



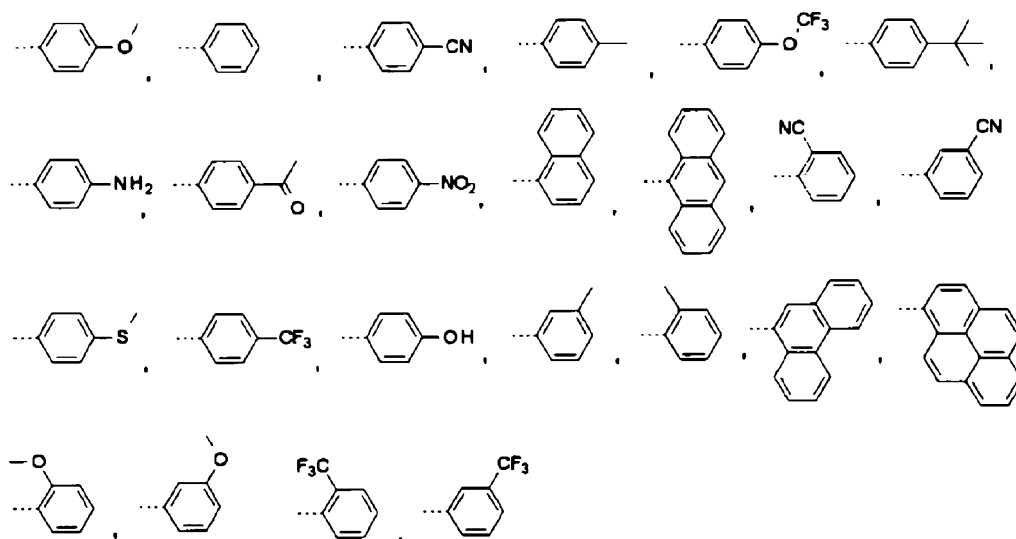
a linie przerywane w podstawnikach R wzoru ogólnego (1) oznaczają pozycję przyłączenia podstawnika R do cząsteczki imidazo[1,2-a]pirydyny, to jest związki:

- 3-(4-metylosulfanylofenylo)-imidazo[1,2-a]pirydyna,
- 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylofenol,
- 3-[4-(trifluorometoksy)fenylo]-imidazo[1,2-a]pirydyna,
- 3-(9-fenantrylo)imidazo[1,2-a]pirydyna,
- 3-pireno-1-ylimidazo[1,2-a]pirydyna.

4. Zastosowanie pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1)



w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:

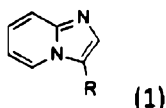


a linie przerywane w podstawnikach R wzoru ogólnego (1) oznaczają pozycję przyłączenia podstawnika R do cząsteczki imidazo[1,2-a]pirydyny,

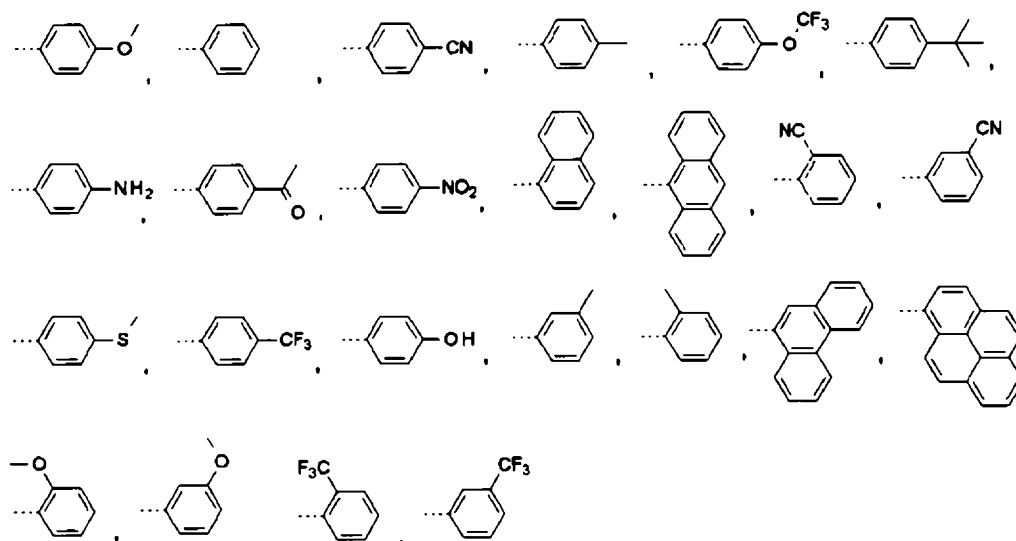
jako ko-inicjatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, zawierających sole oniowe wybrane z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,

sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego.

- 5. Zastosowanie według zastrz. 4, w którym pochodna imidazo[1,2-a]pirydyny wybrana jest z grupy obejmującej 3-pireno-1-ylimidazo[1,2-a]pirydynę, 3-(9-antrylo)imidazo[1,2-a]pirydynę i 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl.
- 6. Zastosowanie pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny o wzorze ogólnym (1)



w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:



a linie przerywane w podstawnikach R wzoru ogólnego (1) oznaczają pozycję przyłączenia podstawnika R do cząsteczki imidazo[1,2-a]pirydyny,

jako fluorescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej.

7. Zastosowanie według zastrz. 6, w którym pochodna imidazo[1,2-a]pirydyny wybrana jest z grupy obejmującej 3-pireno-1-ylimidazo[1,2-a]pirydynę, 3-(9-antrylo)imidazo[1,2-a]pirydynę i 4-imidazo[1,2-a]pirydyn-3-ylobenzonitryl.

Wykaz literatury patentowej i niepatentowej cytowanej w opisie wynalazku pt.: „Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, nowe pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny oraz zastosowania pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny”

1. I. Pyszka, Z. Kucybała, J. Pączkowski, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, 41, 3048–3055;
2. I. Pyszka, Z. Kucybała *Polymer* **48**, **2007**, 959–965;
3. I. Pyszka, Z. Kucybała, *Polymer Bulletin* **2008**, 61, 553–562;
4. PL 213826;
5. PL 221778;
6. PL 221779;
7. PL 200869;
8. CN 103788087;
9. CN 103788116;
10. CN 103709180;
11. U. Egner, K. P. Gerbling, G. A. Hoyer, G. Krüger, P. Wegner, *Pestic. Sci.*, **1996**, 47, 145;
12. EP 1824942;
13. G. C. Moraski, L. D. Markley, P. A. Hipskind, H. Boshoff, S. Cho, S. G. Franzblau, M. J. Miller, *ACS Med. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 466;
14. R. B. Lacerda, C. K. F. de Lima, L. L. da Silva, N. C. Romeiro, A. L. P. Miranda, E. J. Barreiro, C. A. M. Fraga, *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, 17, 74;
15. W. M. El-Sayed, W. A. Hussin, Y. S. ALFaiyz, M. A. Ismail, *Eur. J. Pharmacol.*, **2013**, 715, 212;
16. M. A. Ismail, R. K. Arafa, T. Wenzler, R. Brun, F. A. Tanious, W. D. Wilson, D. W. Boykin, *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, 16, 683;
17. N. M. Shukla, D. B. Salunke, E. Yoo, C. A. Mutz, R. Balakrishna, S. A. David, *Bioorg. Med. Chem.*, **2012**, 20, 5850;
18. J. J. Kamiński, A. M. Dowejko, *J. Med. Chem.*, **1997**, 40, 427;
19. J. B. Véron, H. Allouchi, C. Enguehard-Gueiffier, R. Snoeck, G. Andrei, E. De Clercq, A. Gueiffier, *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, 16, 9536;
20. Y. Rival, G. Grassy, A. Taudon and R. Ecalte, *Eur. J. Med. Chem.*, **1991**, 26, 13;
21. Bing Mu, Yusheng Wu, Jingya Li, Dapeng Zou, Junbiao Chang, Yangjie Wu, *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, 14, 246–250;
22. Hai Yan Fu, Lu Chen, Henri Doucet, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 4473–4478;
23. Pui Ying Choy, Kwan Chak Luk, YINUO Wu, Chau Ming So, La-lai Wang, Fuk Yee Kwong, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 1457–1463;
24. Pączkowski J. *Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie* Toruń **2003**;
25. Popielarz R., Neckers D.C., *Proceedings Rad. Tech.* **1996**, 271;
26. Hu S., Popielarz R., Neckers D.C. *Macromolecules* **1998**, 31, 4107;
27. Itagaki H., Horie K., Mitra I., *Progress in Polymer Science* **1990**, 15: 361–424;
28. Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C., *Chemistry European Journal* **2005**; 11: 4314–4325;
29. US 5955002; WO9530890;
30. Pączkowski J., *Polimery* **2005**; 50: 520–529;
31. Strehmel B., Malpert J.H., Sarker A.M., Neckers D.C., *Macromolecules* **1999**, 32: 7476–7482;
32. Ortyl J., Sawicz-Kryniger K., Popielarz R., Galek M., *Przemysł Chemiczny*, **2010**, 12;
33. Ortyl J., Sawicz K., Popielarz R., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 4522–4528;
34. P.417649.

Wykaz literatury cytowanej w przykładach w opisie wynalazku pt.: „Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-ene i hybrydowej, nowe pochodne imidazo[1,2-a]pirydyny, oraz zastosowania pochodnych imidazo[1,2-a]pirydyny”

- [1] J. Pączkowski, *Polimery* **2005**, 50, 520;
- [2] S. Hu, R. Popielarz, D.C. Neckers, *Macromolecules*, **1998**, 31, 4107–4113;
- [3] J. Ortyl, K. Sawicz, R. Popielarz, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 4522–4528;
- [4] I. Kamińska, J. Ortyl, R. Popielarz, *Polym. Test.* **2015**, 42, 99.

Rysunki

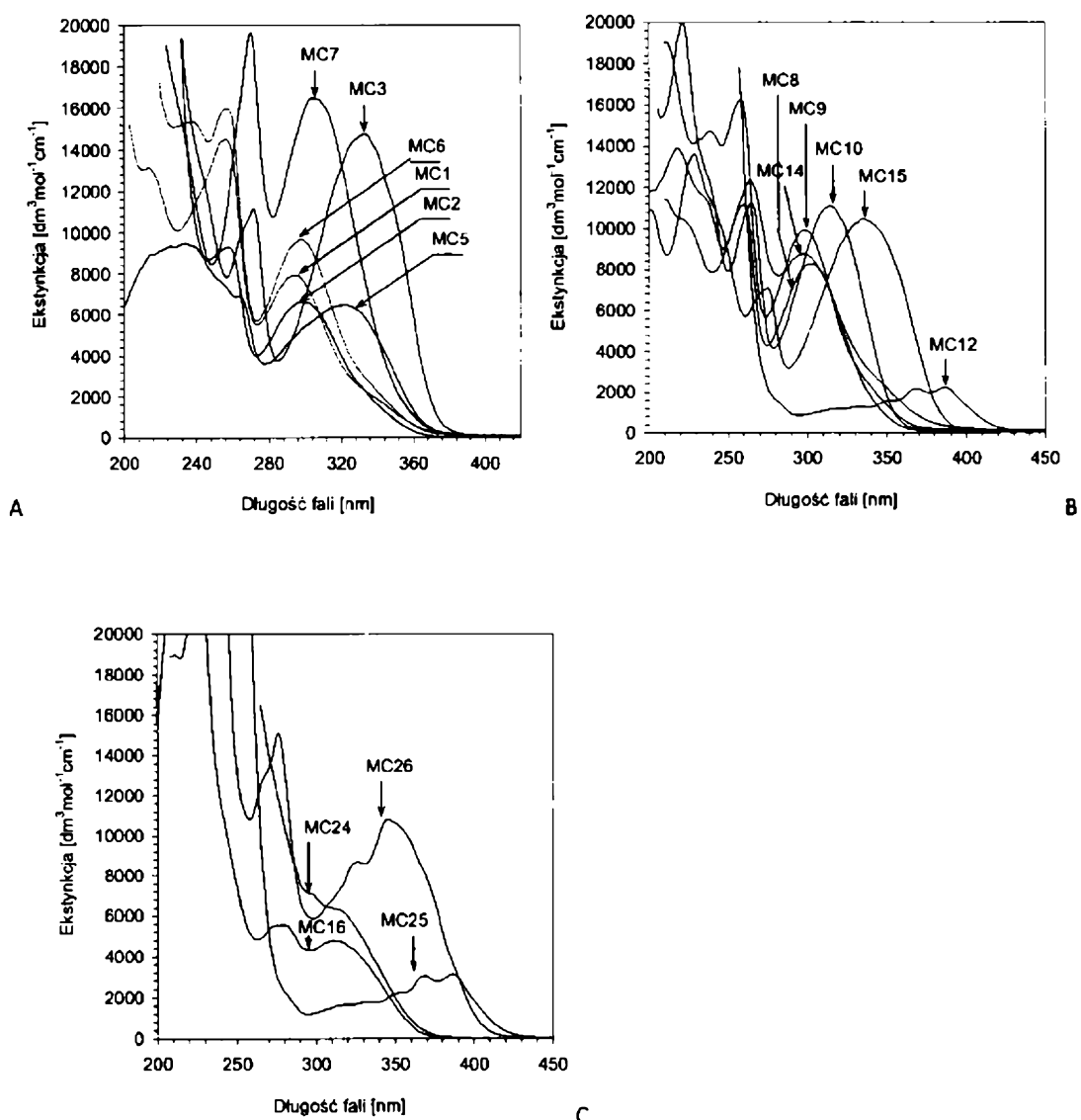


Fig.1

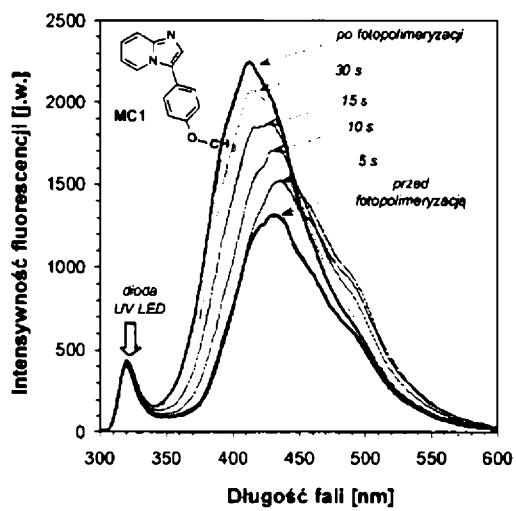


Fig. 2

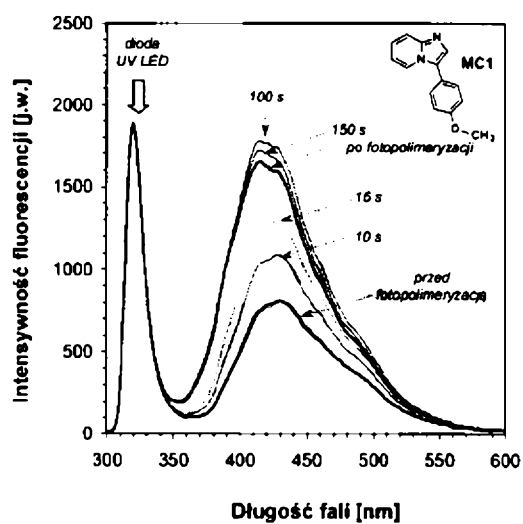


Fig. 3

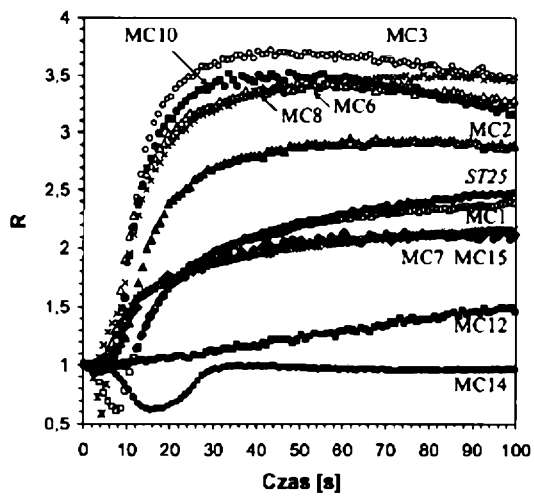


Fig. 4

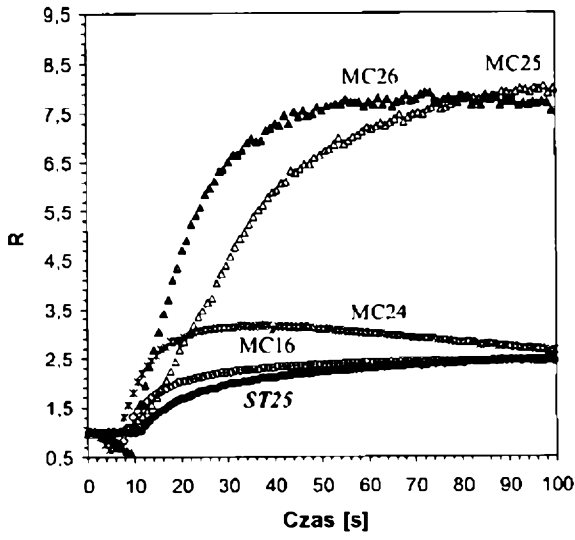


Fig. 5

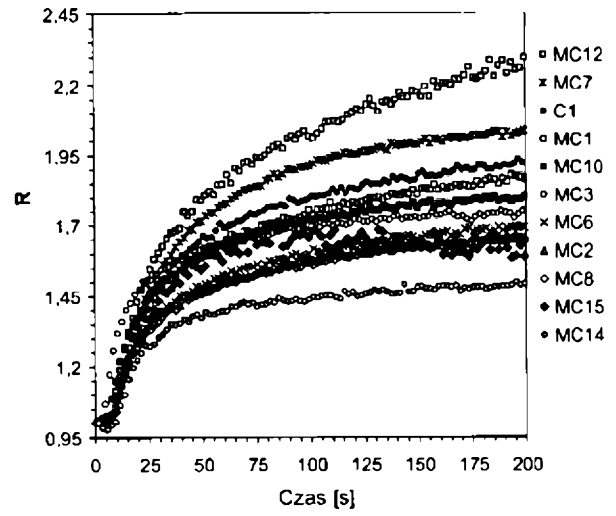


Fig. 6

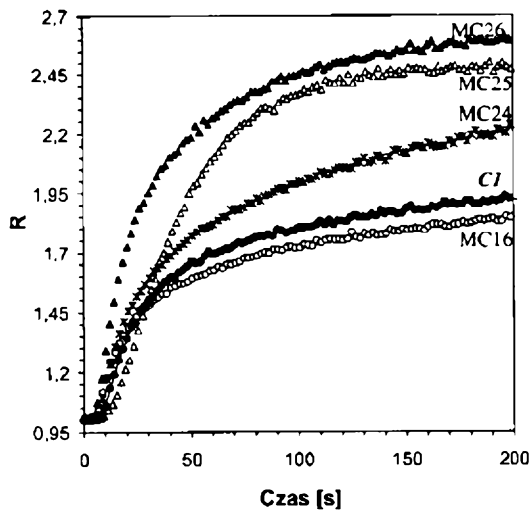


Fig. 7

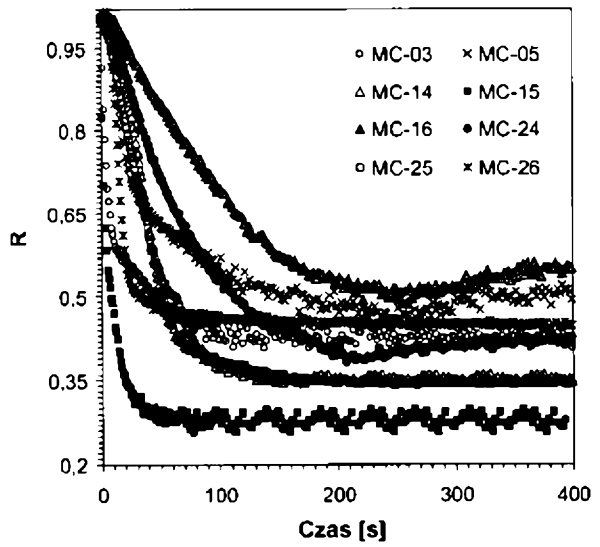


Fig. 8

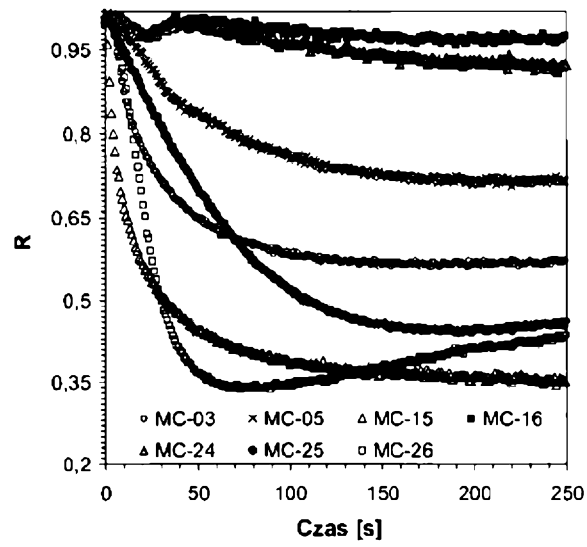


Fig. 9

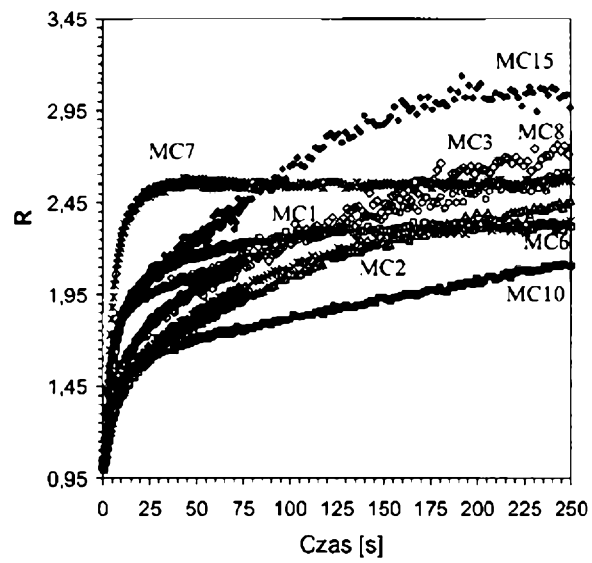


Fig. 10