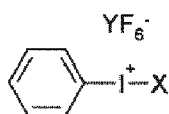


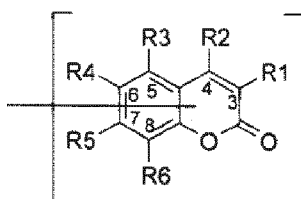
## Nowe sole jodoniowe, sposób ich wytwarzania i zastosowania

Przedmiotem wynalazku są nowe sole jodoniowe, sposób ich wytwarzania i zastosowania.

Z opisu patentowego PL216188 znane są nowe sole jodoniowe o wzorze ogólnym (1),



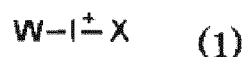
w którym Y oznacza atom antymonu lub fosforu, a X oznacza resztę kumarynową o wzorze ogólnym (2A),



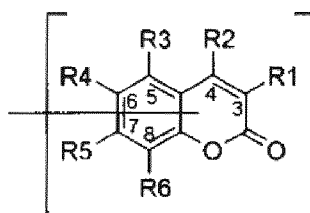
związaną z atomem jodu poprzez dowolny spośród atomów węgla w pozycjach 3—8, odpowiadających położeniu podstawników R1-R6, odpowiednio, w którym to wzorze: a) podstawniki R1-R6, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycji 3-8 nie tworzy wiązania z atomem jodu, niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę (C1-C12) - alkilową w postaci alkilu prostego lub rozgałęzionego, grupę (C1-C12) - alkoksyłową grupę benzyloksylową, grupę benzyloksylową podstawioną halogenem, takim jak F, Cl, Br, I, grupę aryloksylową w której część arylową stanowi grupa fenyłowa, naftyłowa lub podstawiona grupą (C1-C12) - alkilową (C1-C12) - alkoksyłową lub halogenem, takim jak F, Cl, Br, I grupa fenyłowa, grupę fenyłową grupę

benzylową grupę fenylokarboksylową lub grupę (C1-C12) - alkilokarboksylową, przy czym (b), gdy podstawniki R1 i R2 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę (C1-C12) - alkiłową w postaci alkilu prostego lub rozgałęzionego, grupę benzylową lub grupę fenyłową to co najmniej jeden z podstawników R3-R6, przyłączony do atomu węgla nie tworzącego wiązania z atomem jodu, jest różny od: atomu wodoru i od grupy (C1-C12) – alkiłowej w postaci alkilu prostego lub rozgałęzionego i od grupy benzylowej i od grupy fenyłowej; albo (c) podstawniki R1 i R2, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycji 3 lub 4 nie tworzy wiązania z atomem jodu, niezależnie od siebie mają znaczenia podane w punkcie (a), a dowolne dwa sąsiadujące ze sobą podstawniki spośród R3-R6, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycji 5-8 nie tworzy wiązania z atomem jodu, razem z atomami węgla, do których są przyłączone, tworzą pierścień aromatyczny lub alicykliczny zawierający od 5 do 8 atomów węgla lub (5-8) - członowy układ cykliczny zawierający tlen, taki jak metylenodiody-, etylenodiody-, a dwa pozostałe spośród podstawników R3-R6, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycji 5-8 nie tworzy wiązania z atomem jodu, niezależnie od siebie mają znaczenia podane w punkcie (a) albo (d) podstawniki R1, R2, R3, R6, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycjach 3, 4, 5 lub 8 nie tworzy wiązania z atomem jodu, niezależnie od siebie mają znaczenia podane w punkcie (a), a podstawniki R4 i R5 razem z atomami węgla, do których są przyłączone, tworzą pierścień cyklopentanu. Ten opis patentowy ujawnia także sposób wytwarzania nowych soli jodoniowych i ich zastosowania jako fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej.

Z opisu patentowego PL233181 znane są nowe borany jodoniowe o wzorze ogólnym (1),



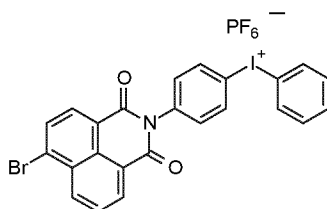
w którym: W oznacza grupę benzyłową, grupę naftyłową, grupę fenyłową, grupę fenyłową podstawioną od 1 do 5 atomami halogenu takiego jak F, Cl, grupę fenyłową podstawioną od 1 do 5 grupami (C1—C18) - alkilowymi, od 1 do 5 grupami (C1-C18) - alkoksylowymi, od 1 do 5 grupami (C1—C18) - alkilowymi podstawionymi od 1 do 37 atomami halogenu, od 1 do 5 grupami (C1-C18)-alkoksylowymi podstawionymi od 1 do 37 atomami halogenu, grupę fenyłową podstawioną od 1 do 5 ugrupowaniami nitrowymi, -X oznacza resztę kumarynową o wzorze ogólnym (2A),



związaną z atomem jodu poprzez dowolny spośród atomów węgla w pozycjach 3-8, odpowiadających położeniu podstawników R1-R6, - n oraz m oznaczają liczby całkowite od 0 do 4, przy czym  $n+m=4$ ; - symbole Y, które mogą być takie same lub różne, oznaczają wodór, halogen taki jak F, Cl, grupę (C1-C25) - alkilową, taką jak grupa metylowa, grupa etylowa, nierozgałęziona lub rozgałęziona grupa propylowa, nierozgałęziona lub rozgałęziona grupa butylowa; - symbole E, które mogą być takie same lub różne, oznaczają grupę fenyłową,

grupę fenylową podstawioną od 1 do 5 atomami halogenu takiego jak F, Cl, grupą fenylową, od 1 do 5 grupami (C1 - C18) - alkilowymi, od 1 do 5 grupami (C1 - C18) - alkoksylowymi, od 1 do 5 grupami (C1 - C18) - alkilowymi podstawionymi od 1 do 37 atomami halogenu, od 1 do 5 grupami (C1 - C18) - alkoksylowymi podstawionymi od 1 do 37 atomami halogenu, grupę 2-tiofenylową, grupę 1-imidazolilową. Opis ujawnia także sposób wytwarzania nowych boranów jodoniowych, oraz ich zastosowania jako fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej.

Publikacja z 2016 roku Lalevee i in. [N. Zivic, M. Bouzrati-Zerrelli, S. Villotte, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, F. Dumur, D. Gimes, J. P. Fouassier and J. Laleve'e, *A novel naphthalimide scaffold based iodonium salt as a one-component photoacid/photoinitiator for cationic and radical polymerization under LED exposure*, Polym. Chem., 2016, 7, 5873] ujawnia szczegółowe badania fotochemiczne nad fotoinicjatorem jodoniowym opartym na szkielecie 1,8-naftalimidu (IV). Produkt wykazywał maksimum absorpcji przy długości fali 340 nm, co pozwalało na wydajną fotopolimeryzację kationową monomerów przy wykorzystaniu diod UV-LED.



(IV)

Jednak inicjator ten nadal nie jest dostępny handlowo ze względu na opłacalność jego wytworzenia. Warto zaznaczyć, że w tym przypadku

skomplikowaniu uległa struktura chemiczna soli jodoniowej, która została rozbudowana o chromofor 1,8-naftalimidu. W związku z powyższym wzrosła także masa molowa fotoinicjatora, a w konsekwencji zmalała wydajność molowa generowania kwasu protonowego w trakcie procesu fotopolimeryzacji.

Barwniki BODIPy (4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceny) są szeroko badaną grupą układów chemicznych wykorzystywanymi w obrazowaniu medycznym oraz jako komponenty ogniw fotowoltaicznych. Barwniki te charakteryzuje silna absorpcja, intensywna fluorescencja w szerokim zakresie światła aż do bliskiej podczerwieni, wysoka fotostabilność oraz stabilność termiczna. Te związki chemiczne pełnią rolę barwników w barwnikowych systemach laserowych, a także jako czynnik światłoczuły (fotochemiczny) wykorzystywany w terapii fotodynamicznej (photodynamic therapy – PDT).

Opis patentowy US5189029 ujawnia szereg barwników BODIPy, sposób ich wytwarzania oraz sole nieorganiczne tych związków. Sole związków BODIPy ujawnia także opis patentowy CN106699786 – ujawnione sole to czwartorzędowe sole amoniowe.

W publikacji Sofia Telitel, Nicolas Blanchard, Stéphane Schweizer, Fabrice Morlet-Savary, Bernadette Graff, Jean-Pierre Fouassier, Jacques Lalevée, *BODIPY derivatives and boranil as new photoinitiating systems of cationic polymerization exhibiting a tunable absorption in the 400e600 nm spectral range*, Polymer 54 (2013) 2071- 2076 opisano dwuskładnikowe systemy inicjujące wykorzystując chromofor BODIPY i sól jodoniową w postaci handlowych soli difenylojodoniowych. W systemach dwuskładnikowych typu chromofor BODIPY

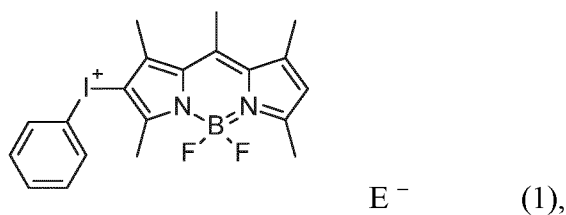
- sól jodoniowa, układy nie stanowią integralnej jednej cząsteczki, ale są dwoma związkami, pomiędzy którymi pod wpływem światła zachodzi najpierw proces przeniesienia elektronu, a potem dopiero rozpad soli difenylijodoniowej, z której generowane są dopiero rodniki i kationorodniki, czyli w tym przypadku mamy do czynienia ze skomplikowanym mechanizmem wielostopniowym sekwencyjnym.

Mimo prowadzonych dotychczas prac badawczych liczba dostępnych fotoinicjatorów jodoniowych charakteryzujących się absorpcją w zakresie długofalowego widma UV ( $\lambda > 300$  nm) jest nadal ograniczona. Natomiast proponowane rozwiązania oparte na systemach BODIPY i sól jodoniowa są skomplikowane i trudne w stosowaniu.

Tymczasem dopasowanie charakterystyki absorpcji inicjatorów do charakterystyki emisji średniociśnieniowych lamp rtęciowych oraz źródeł światła typu diody UV-LED oraz Vis-LED umożliwi lepsze wykorzystanie energii poprzez wzrost szybkości fotolizy soli jodoniowych, a tym samym wpłynie na wzrost szybkości inicjowania. Dodatkowo do tej pory nie udało się opracować inicjatorów kationowych, które absorbowałyby w zakresie powyżej 450 nm.

Nieoczekiwanie okazało się, że takimi pożądanymi cechami charakteryzują się nowe sole będące według wynalazku.

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



gdzie  $E^-$  oznacza anion wybrany z grupy obejmującej słabo koordynujące aniony (z ang.: weakly coordinating anions).

Słabo koordynujące aniony obejmują aniony z grupy  $TsO^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $GaF_6^-$ ,  $(C_6F_5)_4Ga^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $B(C_6H_5)_4^-$ ,  $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $C_4F_9SO_3^-$ .

Chromofor 4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen związany jest z atomem jodu poprzez atom węgla zlokalizowany w pozycji 2 chromoforu.

Sole jodoniowe są wybrane z grupy obejmującej:

tosylan fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

heksafluorofosforan fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

heksafluoroantymonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

heksafluoroarsenian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

tetrafluoroboran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

tetrafenyloboran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

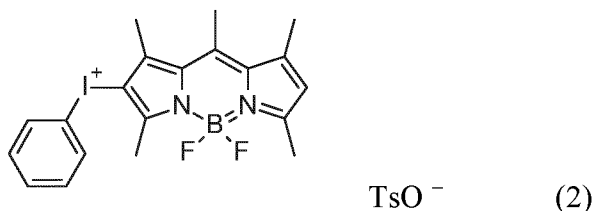
tetra(pentafluorofenylo)boran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

trifluorometanosulfonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

tetrakis(perfluoro-t-butyloksy)glinian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

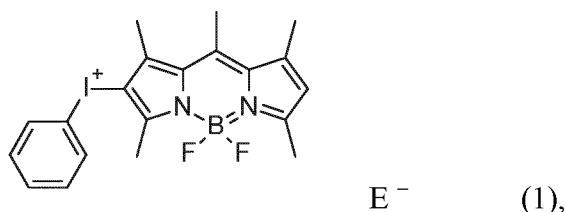
nonafluorobutanosulfonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy.

Sposób wytwarzania nowych soli jodoniowych o wzorze (2)



według wynalazku charakteryzuje się tym, że związek 4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen o wzorze (2) poddaje się reakcji w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy obejmującej chloroform, dichlorometan oraz acetonitryl z hydroksytosyloksy-jodobenzenem, powstałą mieszaninę miesza się przez okres od 1 minuty do 48 godzin w zakresie od temperatury pokojowej wynoszącej 20°C do temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika, monitorując postęp reakcji przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej (TLC), następnie po całkowitym przereagowaniu substratów rozpuszczalnik organiczny odparowuje się, a produkt oczyszcza się na kolumnie flash (eluent dichlorometan → dichlorometan/metanol 4:1) uzyskując tosylian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy.

Sposób wytwarzania nowych soli jodoniowych o wzorze ogólnym (1)



gdzie E<sup>-</sup> oznacza anion wybrany z grupy obejmującej PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, GaF<sub>6</sub><sup>-</sup>, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ga<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>, [Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> według wynalazku charakteryzuje się tym, że tosyłan fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy o wzorze (2) rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy obejmującej chloroform, dichlorometan oraz acetonitryl, do tak przygotowanej mieszaniny dodaje się sól nieorganiczną lub sól organiczno-nieorganiczną i miesza się reagenty przez okres od 1 minuty do 24 godzin w temperaturze od 20°C do 70°C, po tym czasie dodaje się wodę i kontynuuje się mieszanie przez okres od 1 minuty do 240 minut w temperaturze pokojowej, po tym etapie fazy organiczną i wodną rozdziela się, a uzyskaną fazę organiczną przemywa się trzykrotnie wodą destylowaną, suszy nad siarczanem (VI) sodu, rozpuszczalnik organiczny następnie odparowuje się, a produkt oczyszcza się na kolumnie flash (eluent dichlorometan → dichlorometan/metanol 4:1) uzyskując sól jodoniową wybraną z grupy obejmującej: heksafluorofosforan fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy, heksafluoroantymonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

heksafluoroarsenian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

tetrafluoroboran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

tetrafenyloboran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

tetra(pentafluorofenylo)boran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

trifluorometanosulfonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

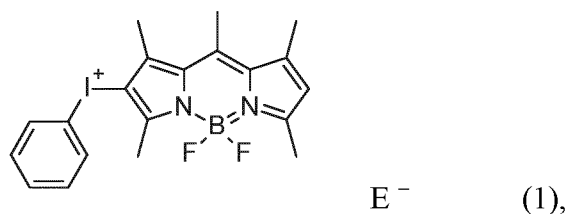
tetrakis(perfluoro-t-butyloksy)glinian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

nonafluorobutanosulfonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy.

Sól nieorganiczna lub organiczno-nieorganiczna stosowana w sposobie jest wybrana z grupy obejmującej  $KPF_6$ ,  $NaPF_6$ ,  $NaSbF_6$ ,  $KSbF_6$ ,  $KAsF_6$ ,  $NaAsF_6$ ,  $NaBF_4$ ,  $KBF_4$ ,  $CF_3SO_3K$ ,  $CF_3SO_3Na$ ,  $C_4F_9SO_3K$ ,  $C_4F_9SO_3Na$ ,  $(C_6H_5)_4BNa$ ,  $(C_6H_5)_4BK$ ,  $(C_6F_5)_4BNa$ ,  $(C_6F_5)_4BK$ ,  $(C_6F_5)_4BLi$ ,  $[Al(OC(CF_3)_3)_4]Li$ .

Zastosowanie nowych soli jodoniowych opisanych powyżej według wynalazku charakteryzuje się tym, że sole te stosuje się jako fotoinicjatory kationowe lub fotoinicjatory rodnikowe do inicjowania procesów fotopolimeryzacji kationowej, fotopolimeryzacji rodnikowej, fotopolimeryzacji tiol-en oraz fotopolimeryzacji hybrydowej w kompozycjach fotouwardzalnych.

Stosuje się sole o wzorze ogólnym 1



gdzie E<sup>-</sup> oznacza anion wybrany z grupy obejmującej TsO<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, GaF<sub>6</sub><sup>-</sup>, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ga<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>, [Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Nowe sole stosuje się jako fotoinicjatory kationowe inicjujące procesy fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia epoksydowego lub fotopolimeryzacji kationowej łańcuchowej w zakresie światła ultrafioletowego od 200nm do 400nm lub fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia epoksydowego a także fotopolimeryzacji łańcuchowej w zakresie światła widzialnego od 400nm do 600nm w kompozycjach fotoutwardzalnych.

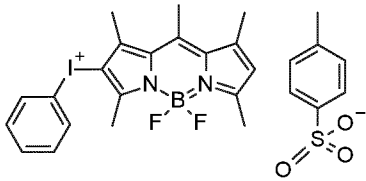
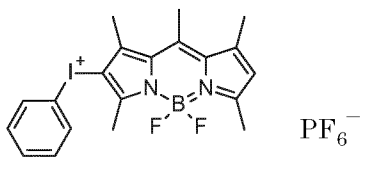
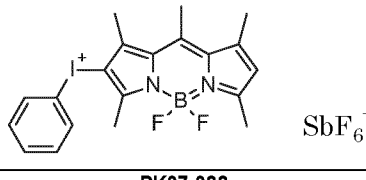
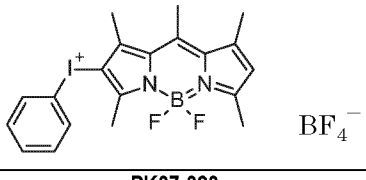
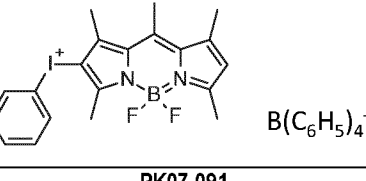
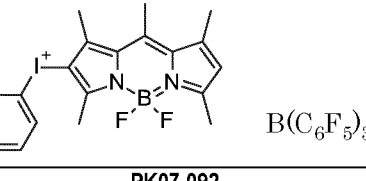
Nowe sole stosuje się jako fotoinicjatory rodnikowe inicjujące procesy fotopolimeryzacji rodnikowej monomerów akrylanowych, metakrylanowych i tiolowych w zakresie światła ultrafioletowego od 200nm do 400nm lub fotopolimeryzacji rodnikowej monomerów akrylanowych, metakrylanowych i tiolowych w zakresie światła widzialnego od 400nm do 600nm w kompozycjach fotoutwardzalnych.

Nowe sole stosuje się jako fotoinicjatory inicjujące procesy fotopolimeryzacji hybrydowej stanowiącej połączenie monomerów polimeryzujących według mechanizmu fotopolimeryzacji kationowej oraz fotopolimeryzacji rodnikowej dla

monomerów epoksydowych, winylowych, akrylanowych, metakrylanowych i tiolowych w zakresie światła ultrafioletowego od 200nm do 400nm oraz w zakresie światła widzialnego od 400nm do 600nm w kompozycjach fotoutwardzalnych.

Kompozycja fotoutwardzalna zawiera monomer winylowy lub akrylanowy lub tiolowy lub epoksydowy.

Korzystne sole jodoniowe będące przedmiotem wynalazku przedstawione są w poniższej tabeli:

|   |   |
|---|---|
|    |   |
| <p align="center"><b>PK07-086</b></p> <p>Tosylan fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy</p>               | <p align="center"><b>PK07-087</b></p> <p>Heksafluorofosforan fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy</p>           |
|    |   |
| <p align="center"><b>PK07-088</b></p> <p>Heksafluoroantymonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy</p> | <p align="center"><b>PK07-090</b></p> <p>Tetrafluoroboran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy</p>              |
|    |   |
| <p align="center"><b>PK07-091</b></p> <p>Tetrafenyloboran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy</p>      | <p align="center"><b>PK07-092</b></p> <p>Tris(pentafluorofenylo) boran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy</p> |

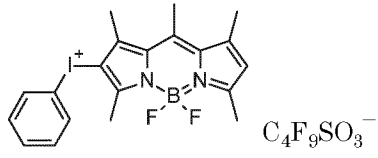
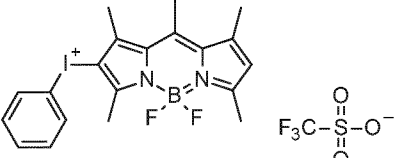
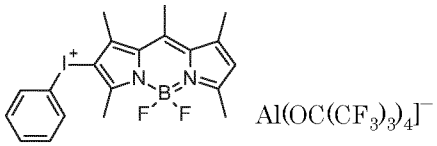
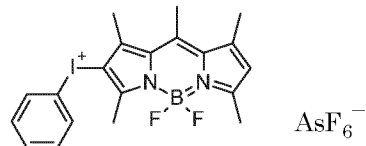
|  |  |
|--|--|
|   |                          |
| <b>PK07-094</b>  | <b>PK07-089</b>  |
| Nonafluorobutanosulfonian fenilo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy             | Triflat fenilo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy             |
|   |                          |
| <b>PK07-093</b>  | <b>PK07-095</b>  |
| etrakis(perfluoro-t-butyloksy)glinian fenilo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy | Heksafluoroarsenian fenilo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy |

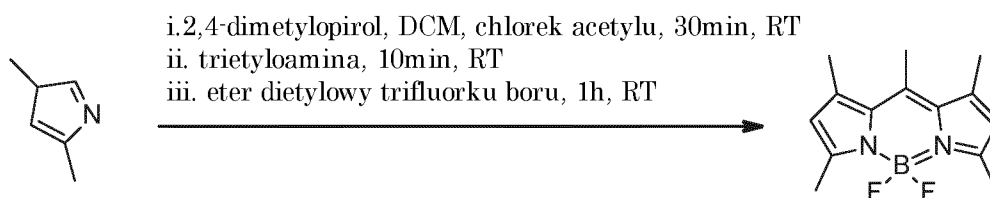
Tabela 1.

Nowe sole posiadają zupełnie odmienny mechanizm niż proponowane wcześniej systemy BODIPY – sól jodoniowa. Wynalazek ujawnia nowe cząsteczki, które wprost pod wpływem światła rozpadają się na rodniki lub kationorodniki i inne indywidua.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1

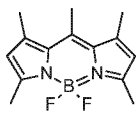
Synteza chromoforu (4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno) (**PK07-084**)



Do 2,4-dimetylopirolu (21mmol) rozpuszczonego w dichlorometanie (8 cm<sup>3</sup>) pod argonem dodawano kroplami chlorek acetylu (49mmol) przez 30 min w

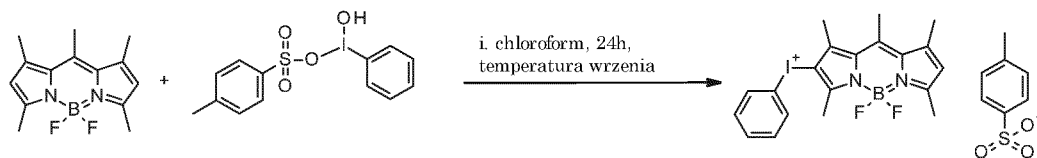
temperaturze pokojowej, kolejno dodano heksan (40cm<sup>3</sup>), po czym mieszaninę odparowano do sucha. Pozostałość rozpuszczono w dichlorometanie (97cm<sup>3</sup>), dodano trietyloaminę (61mmol) i mieszaninę mieszano przez 10 min w temperaturze pokojowej pod argonem. Po tym dodano eter dietylowy trifluorku boru (262mmol) i kolejno mieszaninę mieszano przez 1h w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowano z zastosowaniem chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Mieszaninę reakcyjną przemyto wodnym wodorowęglanem sodu (NaHCO<sub>3</sub>) i wysuszono nad siarczanem (VI) sodu (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), zateżono i krystalizowano z octanu etylu.

Dane spektralne:

|  |  |
|--|--|
|  <p><b>PK07-084</b></p> | <p><sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.10 (s, 2H), 2.6 (s, 3H), 2.50 (s, 6H), 2.40 (s, 6H)</p> |
|--|--|

## Przykład 2

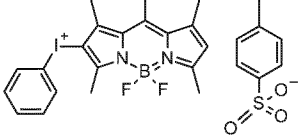
Synteza tosylanu 2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacen)-fenylojodoniowego.



4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (3,8mmol) i hydroksy-tosyloksyjodobenzen (HTIB) (1,9mmol) rozpuszczono w chloroformie (30ml) i mieszaninę mieszano przez dobę w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Postęp reakcji monitorowano z zastosowaniem chromatografii

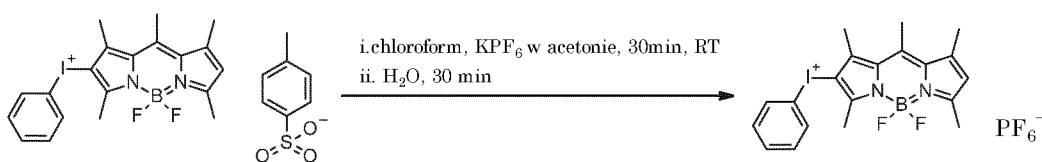
cienkowarstwowej (TLC). Całość odparowano do sucha. Produkt oczyszczono na kolumnie flash (eluent DCM → DCM/MeOH 4:1).

Dane spektralne:

|  |   |
|--|---|
|  <p style="text-align: center;"><b>PK07-086</b></p> | <p><b><sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO)</b> δ 8.08 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H), 7.64 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 1H), 8.07 – 7.48 (m, 4H), 7.11 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 2.69 (s, 3H), 2.66 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 1.36 (s, 1H), 1.23 (s, 3H).</p> |
|--|---|

### Przykład 3

Synteza soli jodoniowych opartych na chromoforze 4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacen.



Otrzymany w przykładzie numer 2 tosylian 2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacen)-fenylojodoniowy (1 mmol) rozpuszczono w chloroformie (25ml) i dodano w roztworze acetonu (25ml) sól nieorganiczną lub sól organiczno-nieorganiczną (1,1 mmol) w postaci heksafluorofosforanu potasowego (KPF<sub>6</sub>), i mieszaninę mieszano przez 30 min w temperaturze pokojowej. Dodano wodę (50 ml) i mieszaninę mieszano przez dalsze 30 min. Po tym etapie fazy organiczną i wodną rozdziela się, a uzyskaną fazę organiczną przemywa się trzykrotnie wodą destylowaną, suszy nad siarczanem(VI) sodu, rozpuszczalnik organiczny następnie odparowuje. Produkt

oczyszcza się na kolumnie flash (eluent dichlorometan → dichlorometan/metanol 4:1).

Solami stosowanymi do tego etapu syntezy, w zależności od otrzymywanej pochodnej soli jodoniowej o centrum w postaci kationu 2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)-fenylojodoniowego, były KPF<sub>6</sub>, KAsF<sub>6</sub>, NaSbF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub>, NaBPh<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>K, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>K, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>BNa, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>BLi, [Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Li.

Uzyskano w ten sposób odpowiednią sól jodoniową obejmującą odpowiednio:

heksafluorofosforan fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

heksafluoroantymonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

heksafluoroarsenian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

tetrafluoroboran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

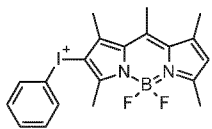
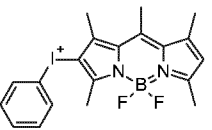
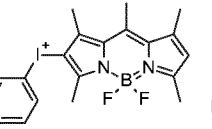
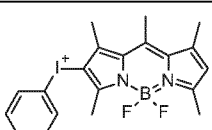
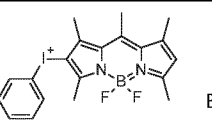
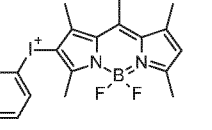
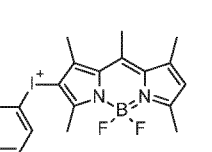
tetrafenyloboran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

tetra(pentafluorofenylo)boran fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

trifluorometanosulfonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,

tetrakis(perfluoro-t-butylloksy)glianian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy,  
 nonafluorobutanosulfonian fenylo[2-(4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)]jodoniowy.

Dane spektralne:

|  |   |
|--|---|
|  <p style="text-align: center;"><b>PK07-087</b></p>   | <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.08 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H), 7.64 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 1H), 7.51 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.66 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.36 (s, 1H), 1.23 (s, 3H). |
|  <p style="text-align: center;"><b>PK07-088</b></p>  | <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.11 (d, <i>J</i> = 7.4 Hz, 2H), 7.66 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.53 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.49 (s, 3H), 1.36 (s, 1H), 1.24 (s, 3H). |
|  <p style="text-align: center;"><b>PK07-089</b></p> | <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.11 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 7.67 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 1H), 7.53 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.36 (s, 1H), 1.23 (s, 3H). |
|  <p style="text-align: center;"><b>PK07-090</b></p> | <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.15 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 2H), 7.87 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.90 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 2.90 (s, 3H), 2.77 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 1.26 (s, 1H), 1.23 (s, 3H). |
|  <p style="text-align: center;"><b>PK07-091</b></p> | <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.19 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 7.68 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.73 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 1.16 (s, 1H), 1.14 (s, 3H). |
|  <p style="text-align: center;"><b>PK07-092</b></p> | <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.18 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 7.64 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.72 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 2.61 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 1.15 (s, 1H), 1.13 (s, 3H). |
|  <p style="text-align: center;"><b>PK07-094</b></p> | <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.10 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 7.67 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 1H), 7.53 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.34 (s, 1H), 1.21 (s, 3H). |



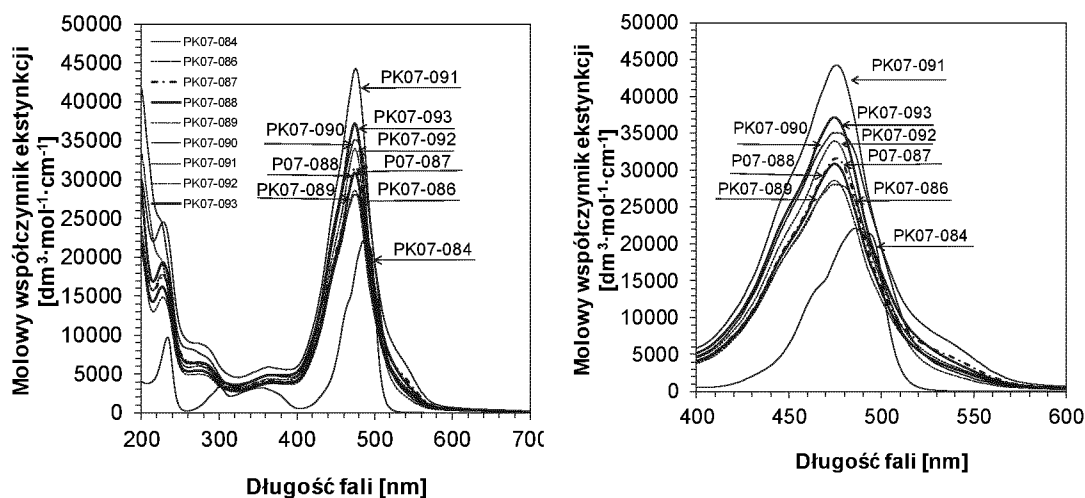
Do pomiarów absorpcji badanych soli jodoniowych zastosowano spektrometr Silver Nova firmy StellarNet Inc. (USA), który posiada zakres widmowy 190-1100 nm. Pomiary wykonano w acetonitrylu o czystości spektroskopowej (Sigma Aldrich), przy użyciu kuwety kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm. Źródłem światła była lampa deuterowo-halogenowa firmy StellarNet Inc. (USA). Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej. W celu zbadania skuteczności związków będących przedmiotem wynalazku w roli fotoinicjatorów przeprowadzono pomiary ich molowych współczynników absorpcji w funkcji długości fali. W tabeli numer 2 porównano otrzymane wartości molowych współczynników absorpcji w maksimum pasma absorpcji oraz przy długościach fali charakterystycznych dla maksimum emisji średniociśnieniowych lamp rtęciowych tj. 365 nm oraz diod UV-LED 365 nm i Vis-LED 405 nm, 420nm, 450nm, 455nm, 470nm, 490nm, 505nm, 530nm. Przedstawiono również wartości tego samego parametru dla fotoinicjatorów handlowych z tym samym lub innym anionem.

Analiza widm absorpcyjnych badanych soli jodoniowych potwierdziła, że wszystkie opracowane fotoinicjatory wykazują silne pasmo absorpcji w długofalowym zakresie światła Vis (450-500 nm), a jego intensywność zależy w głównej mierze od struktury kationu. Badania te udowodniły, że związki te wykazują silne przesunięcia widma absorpcji w kierunku fal dłuższych w porównaniu z dostępnymi handlowymi inicjatorami, na co wskazują dane zawarte w tabeli numer 2. Ponadto wykazują dużo bardziej kompatybilną charakterystykę absorpcji z charakterystyką emisji przemysłowych źródeł światła w postaci diod

UV-LED oraz Vis-LED, niż dotychczas stosowane fotoinicjatory polimeryzacji kationowej na co wskazują dane zawarte w tabeli numer 2.

| Nr związku   | $\lambda_{\max}$ [nm] | $\epsilon_{\max}$                                     | $\epsilon_{365}$ | $\epsilon_{405}$ | $\epsilon_{420}$ | $\epsilon_{450}$ | $\epsilon_{455}$ | $\epsilon_{470}$ | $\epsilon_{490}$ | $\epsilon_{505}$ | $\epsilon_{530}$ |
|--|-----------------------|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|  |                       | [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| <b>Inicjatory handlowe</b>                                   |                       |   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| HIP  | 228                   | 14600   | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                |
| Speedcure 938  | 242                   | 16503   | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                |
| Omnicat 440  | 241                   | 13830   | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                |
| Irgacure 250   | 242                   | 14522   | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                |
| <b>Chromofor użyty do sprzęgania soli jodoniowych</b>        |                       |   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| PK07-084   | 486                   | 22115   | 2955             | 547              | 1070             | 6 399            | 9025             | 15332            | 21585            | 7703             | 149              |
| <b>Fotoinicjatory kationowe będące przedmiotem wynalazku</b> |                       |   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| PK07-086   | 474                   | 28076   | 3861             | 4257             | 7145             | 19209            | 21218            | 27227            | 22515            | 11979            | 2997             |
| PK07-087   | 476                   | 31620   | 4204             | 4657             | 7699             | 20412            | 22442            | 30047            | 21650            | 11454            | 5536             |
| PK07-088   | 475                   | 30869   | 3950             | 4629             | 7570             | 20040            | 22122            | 29748            | 20393            | 10770            | 4057             |
| PK07-089   | 474                   | 28599   | 3757             | 4461             | 7308             | 19165            | 21012            | 27663            | 18677            | 10021            | 4089             |
| PK07-090   | 474                   | 35094   | 4826             | 5321             | 8931             | 24012            | 26523            | 34034            | 28143            | 14974            | 3747             |
| PK07-091   | 476                   | 44268   | 5886             | 6520             | 10778            | 28576            | 31419            | 42066            | 30311            | 16036            | 7750             |
| PK07-092   | 474                   | 33956   | 4346             | 5091             | 8327             | 22044            | 24335            | 32723            | 22433            | 11847            | 4462             |
| PK07-093   | 474                   | 37179   | 4884             | 5799             | 9500             | 24915            | 27316            | 35962            | 24281            | 13027            | 5315             |
| PK07-094   | 475                   | 35625   | 4526             | 5536             | 8787             | 23955            | 25678            | 34675            | 28657            | 15376            | 5673             |
| PK07-095   | 475                   | 34956   | 4548             | 5291             | 8525             | 24075            | 22442            | 31685            | 21563            | 12117            | 4685             |

Tabela 2. Parametry ilościowe opisujące właściwości absorpcyjne soli jodoniowych będących przedmiotem niniejszego wynalazku oraz komercyjnie dostępnych fotoinicjatorów.



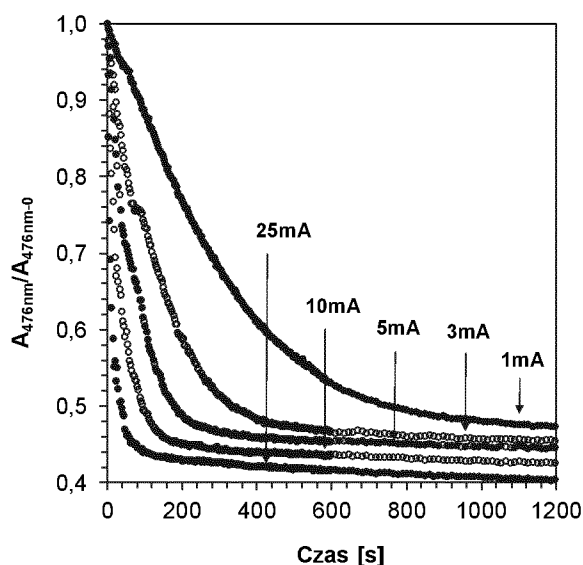
Wykres 1. Wykres zależności ekstynkcji od długości fali dla soli jodoniowych oraz chromoforu będących przedmiotem wynalazku skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

#### Przykład 5

Badanie fotolizy inicjatorów kationowych o wzorze ogólnym (1).

Badania fotolizy dokonywano przy użyciu spektrometru Silver Nova zaopatrzonego w matrycę CCD wyprodukowanego przez firmę StellarNet Inc. (USA). Pomiary wykonywano analogicznie jak w przypadku pomiarów absorpcji, jednakże układ dodatkowo naświetlano diodą UV-LED M470L3 produkcji Thorlabs o mocy 650mW emitującą światło o długości fali przy  $\lambda_{\max} = 470$  nm. Do badań wykorzystano te same roztwory, które stosowano do badań absorpcji z przykładu numer 4. Roztwór w kuwecie kwarcowej umieszczano w holderze do którego doprowadzano światło z lampy deuterowo-halogenowej (produkcji Hammamatsu) przy użyciu kabli światłowodowych. Dodatkowo do holderu dokręcona była dioda Vis-LED emitująca światło o długości fali 470 nm. Taka konstrukcja holderu pomiarowego umożliwiała pomiar zmian absorpcji w czasie rzeczywistym pod wpływem naświetlania światłem o określonej długości

fali, w tym przypadku światłem o długości 470nm. W trakcie procesu fotolizy następował zanik pasma absorpcji przy długości fali równej 470nm odpowiadającej maksimum absorpcji przy paśmie długofalowym, przy czym im większa moc diody, tym szybkość zaniku pasma większa (Wykres 2).



Wykres 2. Porównanie profili obrazujących zmiany absorpcji w czasie soli jodoniowej PK07-087 w acetonitrylu przy długości fali odpowiadającej w przybliżeniu maksimum pikowi równej 470 nm podczas naświetlania układu diodą Vis-LED emitującą światło o długości fali wynoszącej 470 nm i różnych mocach.

#### Przykład 6

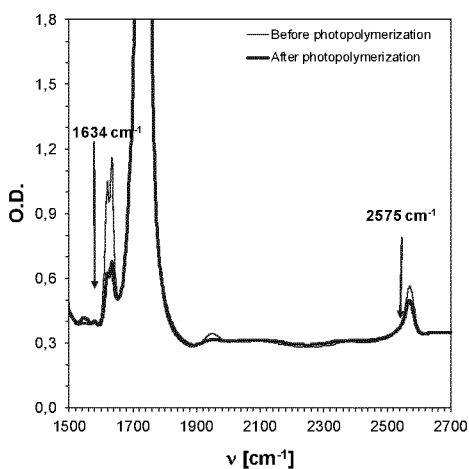
Badanie procesu fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu nowych fotoinicjatorów będących przedmiotem wynalazku metodą real-time FT-IR.

Do badań procesów fotopolimeryzacji metodą real-time FT-IR stosowano spektrofotometr FTIR – i10 NICOLET™ produkcji Thermo Scientific zaopatrzony w przystawkę horyzontalną. Jako źródło światła zastosowano diodę UV-LED 365nm mocy nominalnej 190mW emitującą światło prostopadle do powierzchni próbki o długości fali  $\lambda_{\max} = 365$  nm. Pomiary przeprowadzono w czasie do 800 sekund, a otrzymane dane były zapisywane w programie OMNIC,

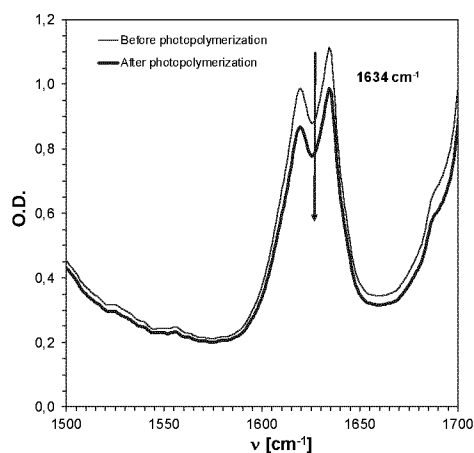
dedykowanym do obróbki widm FT-IR. Dane rejestrowano w zaciemnionym pomieszczeniu, w którym jako oświetlenie stosowano jedynie lampy emitujące czerwone światło.

Kompozycje do badań metodą real time FT-IR przygotowywano w fiolkach z ciemnego oranżowego szkła w zaciemnionym pomieszczeniu. Każda kompozycja zawierała 3% wag. inicjatora jodoniowego w stosunku do całości kompozycji, którą stanowiły różne monomery w zależności od prowadzonego rodzaju procesu fotopolimeryzacji (monomer epoksydowy, monomer winylowy, monomer akrylanowy lub monomer tiolowy itd.). 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. Pomiary wykonywano zachowując takie same grubości nałożonej warstwy kompozycji wynoszące odpowiednio 25  $\mu\text{m}$ . Po 10 sekundach od uruchomienia oprogramowania OMNIC rejestrującego widmo IR włączano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali  $\lambda_{\text{max}} = 365\text{nm}, 405 \text{ nm}, 420\text{nm}, 450\text{nm}, 455\text{nm}, 470\text{nm}, 490\text{nm}, 505\text{nm}, 530\text{nm}$ . Wszystkie kompozycje badano w pomieszczeniu o ograniczonym dostępie światła dziennego. Dzięki połączeniu rejestracji widma w podczerwieni poszczególnych kompozycji w czasie, przy równoczesnym naswietlaniu próbki zadany źródłem światła możliwa jest obserwacja reakcji fotopolimeryzacji w czasie rzeczywistym. Zmiana intensywności pików przy odpowiednich liczbach falowych ( $1620 \text{ cm}^{-1}$  dla





Wykres 5. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji składającej się z monomeru TMPTA/MERCAPTO ((50/50 %w/w) i soli jodoniowej PK07-087 przy naświetlaniu badanego układu diodą Vis-LED emitująca promieniowanie o długości fali 470nm.



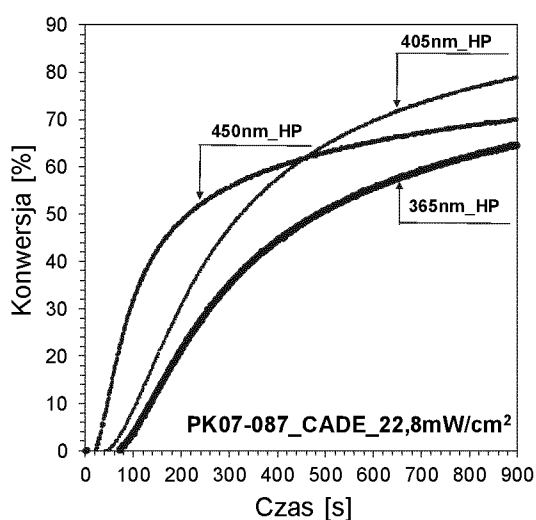
Wykres 6. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji składającej się z monomeru TMPTA i soli jodoniowej PK07-087 przy naświetlaniu badanego układu diodą Vis-LED emitująca promieniowanie o długości fali równej 470nm.

Fotopolimeryzacja kationowa monomeru epoksydowego CADE (3,4-epoksycyklo-heksanokarboksylan 3,4-epoksycykloheksylometylu przy różnych długościach fali.

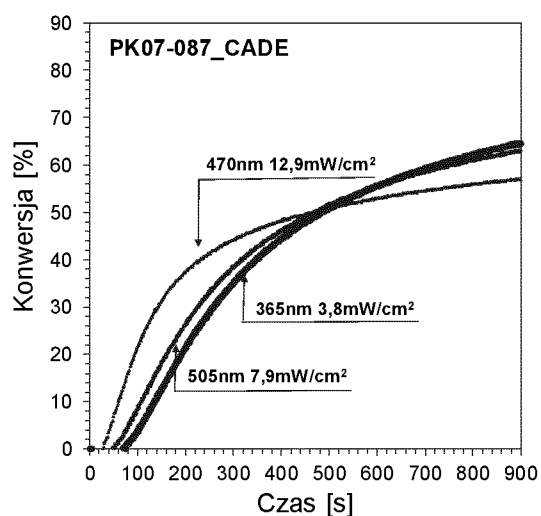
| MONOMER EPOKSYDOWY CADE - konwersja  |                             |                              |                              |                              |                              |                              |
|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Nr związku                           | (K) [%]<br>UV-LED<br>365 nm | (K) [%]<br>Vis-LED<br>405 nm | (K) [%]<br>Vis-LED<br>450 nm | (K) [%]<br>Vis-LED<br>365 nm | (K) [%]<br>Vis-LED<br>470 nm | (K) [%]<br>Vis-LED<br>505 nm |
| Intensywność 22,8 mW/cm <sup>2</sup> |                             |                              | Zmienna intensywność         |                              |                              |                              |
| HIP                                  | bp                          | bp                           | bp                           | bp                           | bp                           | bp                           |
| Speedcure 938                        | bp                          | bp                           | bp                           | bp                           | bp                           | bp                           |
| Omnicat 440                          | bp                          | bp                           | bp                           | bp                           | bp                           | bp                           |
| Irgacure 250                         | bp                          | bp                           | bp                           | bp                           | bp                           | bp                           |
| PK07-087                             | 64,6                        | 79,0                         | 70,0                         | 64,6                         | 57,2                         | 63,0                         |
| PK07-088                             | 68,5                        | 82,0                         | 79,0                         | 67,5                         | 80,2                         | 83,4                         |
| PK07-089                             | 14,3                        | 24,2                         | 35,2                         | 20,4                         | 25,6                         | 24,3                         |
| PK07-090                             | 15,6                        | 29,5                         | 32,7                         | 18,6                         | 26,3                         | 29,8                         |
| PK07-091                             | 22,4                        | 35,6                         | 30,5                         | 28,6                         | 37,5                         | 35,8                         |
| PK07-092                             | 41,1                        | 51,7                         | 55,6                         | 38,5                         | 48,9                         | 55,1                         |
| PK07-093                             | 72,5                        | 86,0                         | 84,5                         | 77,5                         | 85,2                         | 81,8                         |
| PK07-094                             | 45,8                        | 72,6                         | 71,5                         | 48,5                         | 68,6                         | 69,7                         |
| PK07-095                             | 73,5                        | 92,7                         | 88,6                         | 78,5                         | 92,5                         | 87,9                         |
| bp- brak fotopolimeryzacji           |                             |                              |                              |                              |                              |                              |

Tabela 3. Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji monomeru epoksydowego z otwarciem pierścienia przy różnych długościach fali i różnym prądzie z wykorzystaniem techniki FT-IR w kompozycjach zawierających sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego wynalazku lub fotoinicjatory komercyjne. (brak polimeryzacji bp)

Wykazano, że sól jodoniowa (PK07-087) jest efektywna w inicjowaniu procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego przy naświetlaniu światłem z zakresu widzialnego i bliskiego UV (Wykresy 7-8).



Wykres 4. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania diodami o różnych długościach fali i intensywności  $22,8 \text{ mW/cm}^2$  dla soli jodoniowej PK07-087.



Wykres 4. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE w trakcie naświetlania diodami dużej mocy (maksymalnej) o różnych długościach fali dla soli jodoniowej PK07-087.

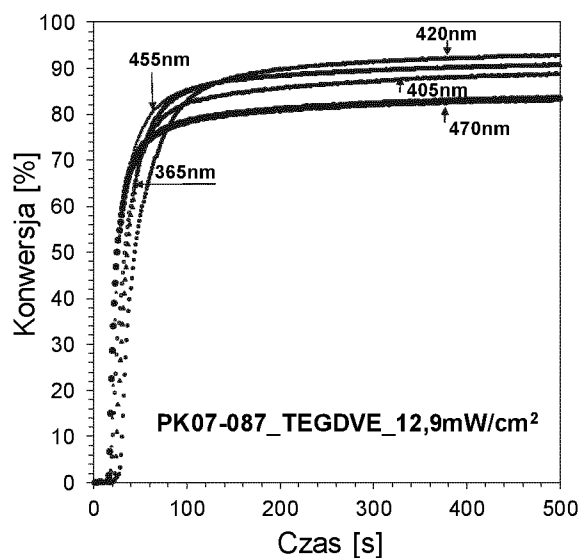
Fotopolimeryzacja kationowa monomeru winylowego TEGDVE (eter diwinylowy glikolu trietylenowego) przy różnych długościach fali i stałym prądzie  $22,8 \text{ mW/cm}^2$ .

| Nr związku    | MONOMER WINYLOWY TEGDVE – konwersja monomeru |                             |                          |                        |                             |
|---------------|--|-----------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|
|               | (K) [%]<br>UV-LED<br>470nm                   | (K) [%]<br>Vis-LED<br>455nm | (K) [%]<br>Vis-LED 420nm | (K) [%]<br>Vis-LED 405 | (K) [%]<br>Vis-LED<br>365nm |
|               | Intensywność $12,9 \text{ mW/cm}^2$          |                             |                          |                        |                             |
| HIP           | bp   | bp                          | bp                       | bp                     | bp                          |
| Speedcure 938 | bp   | bp                          | bp                       | bp                     | bp                          |
| Omnicat       | bp   | bp                          | bp                       | bp                     | bp                          |

| 440                        |      |      |      |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|------|
| Irgacure<br>250            | bp   | bp   | bp   | bp   | bp   |
| PK07-087                   | 83,3 | 90,8 | 92,8 | 88,7 | 90,8 |
| PK07-086                   | 76,9 | 75,2 | 76,3 | 80,2 | 83,1 |
| PK07-088                   | 92,0 | 94,6 | 95,8 | 91,2 | 93,2 |
| PK07-089                   | 95,5 | 96,4 | 98,2 | 97,5 | 90,1 |
| PK07-090                   | 95,5 | 96,4 | 98,4 | 94,4 | 90,3 |
| PK07-091                   | 92,6 | 93,1 | 92,8 | 94,3 | 91,5 |
| PK07-092                   | 90,4 | 89,7 | 89,5 | 90,8 | 92,5 |
| PK07-093                   | 85,0 | 86,5 | 87,7 | 86,4 | 89,5 |
| PK07-094                   | 98,5 | 99,5 | 98,8 | 97,9 | 98,6 |
| PK07-095                   | 97,6 | 97,6 | 98,5 | 96,9 | 97,8 |
| bp- brak fotopolimeryzacji |      |      |      |      |      |

*Tabela 4. Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE przy różnych długościach fali i stałym prądzie 650mW z wykorzystaniem techniki FT-IR w kompozycjach zawierających sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego wynalazku lub fotoinicjatory komercyjne.*

Reprezentatywna sól jodoniowa (PK07-087) jest efektywna również w inicjowaniu procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE przy naświetlaniu światłem z zakresu widzialnego i bliskiego UV (Wykresy 5), przy czym osiągalne stopnie konwersji są porównywalne przy naświetlaniu układu diodami o różnych długościach fali, ale o tych samych pozostałych parametrach (temperatura, prąd, grubość próbki, odległość światłowodu od próbki) (Wykres 5).

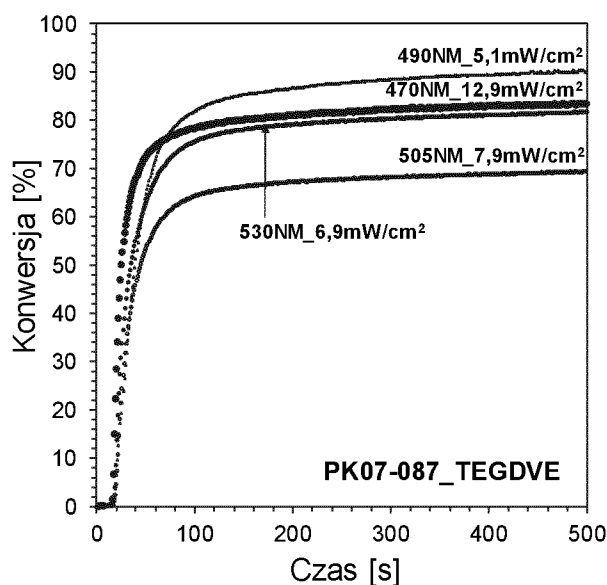


Wykres 5. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego w trakcie naświetlania diodami o różnych długościach fali i intensywności  $12,9\text{mW/cm}^2$  dla soli jodoniowej PK07-087.

Fotopolimeryzacja kationowa monomeru winylowego TEGDVE (eter diwinylowy glikolu trietylenowego) przy różnych długościach fali.

| Monomer winylowy TEGDVE -konwersja |                                    |                                    |                                     |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Nr związku                         | (K) [%]<br>UV-LED 470nm<br>-1000mA | (K) [%]<br>Vis-LED 490nm<br>-350mA | (K) [%]<br>Vis-LED 530nm<br>-1000mA | (K) [%]<br>Vis-LED 505nm<br>-747mA |
| HIP                                | bp                                 | bp                                 | bp                                  | bp                                 |
| Speedcure 938                      | bp                                 | bp                                 | bp                                  | bp                                 |
| Omnicat 440                        | bp                                 | bp                                 | bp                                  | bp                                 |
| Irgacure 250                       | bp                                 | bp                                 | bp                                  | bp                                 |
| PK07-087                           | 83,4                               | 90,5                               | 81,6                                | 69,3                               |
| PK07-088                           | 92,0                               | 95,6                               | 94,5                                | 82,5                               |
| PK07-089                           | 95,5                               | 92,4                               | 96,5                                | 87,9                               |
| PK07-090                           | 75,2                               | 85,6                               | 84,7                                | 83,2                               |
| PK07-091                           | 71,2                               | 76,3                               | 74,5                                | 70,2                               |
| PK07-092                           | 68,5                               | 69,5                               | 62,3                                | 61,7                               |
| PK07-093                           | 97,8                               | 97,5                               | 94,6                                | 89,9                               |
| PK07-094                           | 72,5                               | 76,5                               | 86,3                                | 87,5                               |
| PK07-095                           | 86,5                               | 95,6                               | 92,5                                | 78,5                               |
| bp- brak fotopolimeryzacji         |                                    |                                    |                                     |                                    |

Tabela 5. Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE przy różnych długościach fali i maksymalnym prądzie z wykorzystaniem techniki FT-IR w kompozycjach zawierających sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego wynalazku lub fotoinicjatory komercyjne.



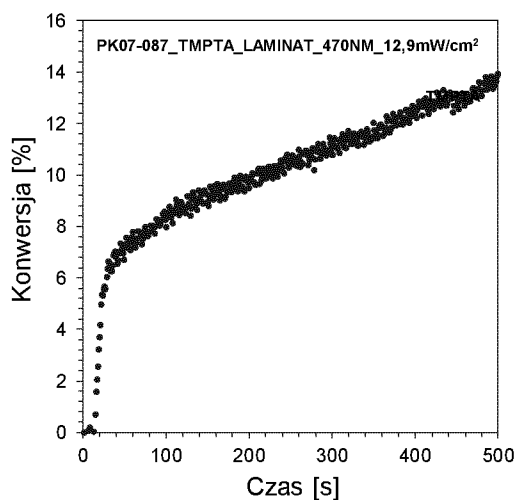
Wykres 6. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o różnych długościach fali i maksymalnym prądzie dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi centrami kationowymi.

Wykazano także, że opracowane sole jodoniowe są także efektywne w inicjowaniu innych typów procesów fotopolimeryzacji w tym rodnikowej monomeru akrylowego TMPTA (triakrylan trimetylopropanu), fotopolimeryzacji tiol-en monomerów tiolowego (MRECAPTO – tris(3-merkaptopropionian) trimetylopropanu) i akrylanowego (TMPTA (triakrylan trimetylopropanu)), oraz fotopolimeryzacji hybrydowej materiałów typu interpenetrating polymer network (IPN – CADE/TEGDVE) (Wykres 9 i 10 oraz Tabela 6).

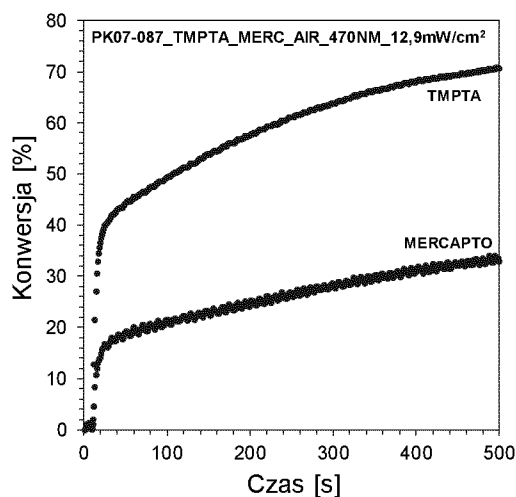
| Monomery stanowiące skład kompozycji fotopolimeryzującej | $\epsilon$<br>[dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | Konwersja<br>TMPTA<br>[%] | Konwersja<br>CADE<br>[%]        | Konwersja<br>MERCAPTO<br>[%] | Konwersja<br>TEGDVE<br>[%]     |
|--|---|---------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| TMPTA  | 30047   | 13,5                      | nie stanowiły składu kompozycji |                              |                                |
| TMPTA/MERCAPTO<br>(50/50 %w/w)                           |   | 70,6                      | nie stanowił składu kompozycji  | 33,1                         | nie stanowił składu kompozycji |

| Monomery stanowiące skład kompozycji fotopolimeryzującej | $\epsilon$<br>[dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | Konwersja TMPTA [%]            | Konwersja CADE [%] | Konwersja MERCAPTO [%]         | Konwersja TEGDVE [%] |
|--|---|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------|
| CADE/ TEGDVE (50/50 %w/w) (bez dostępu tlenu)            |   | nie stanowił składu kompozycji | 59,3               | nie stanowił składu kompozycji | 27,3                 |
| CADE/ TEGDVE (50/50 %w/w)(powietrze)                     |   | nie stanowił składu kompozycji | 55,6               | nie stanowił składu kompozycji | 59,9                 |

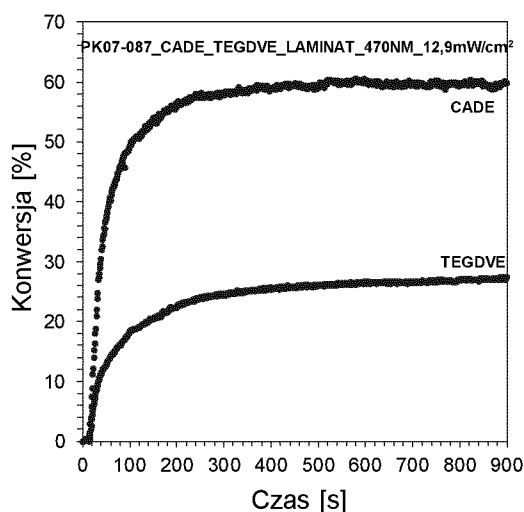
Tabela 6. Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji różnych monomerów przy długości fali równej 470nm i intensywności 12,9 mW/cm<sup>2</sup> (1000mA) wykorzystaniem techniki FT-IR w kompozycjach zawierających przykładową sól jodoniową będącą podstawą niniejszego wynalazku o numerze PK07-087.



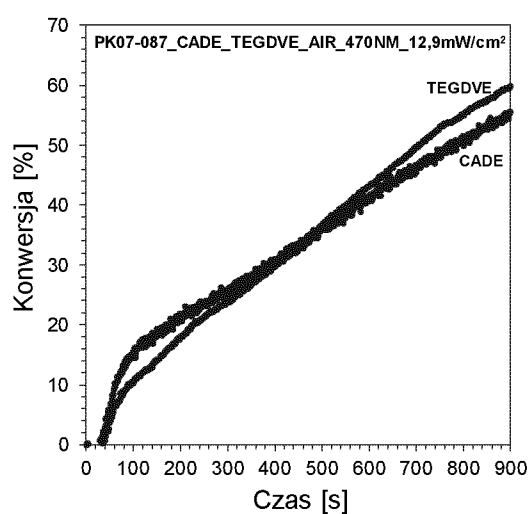
Wykres 7. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji rodnikowego monomeru akrylowego TMPTA w trakcie naświetlania światłem o długości fali 470 nm (przy 12,9mW/cm<sup>2</sup>) dla związku PK07-087.



Wykres 8. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji tiol-en monomeru TMPTA/MERCAPTO w trakcie naświetlania światłem o długości fali 470 nm (przy 12,9mW/cm<sup>2</sup>) dla związku PK07-087.



Wykres 9. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji monomerów CADE i TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 470 nm (przy 12,9mW/cm<sup>2</sup>) dla związku PK07-087.



Wykres 10. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji monomerów TEGDVE i CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 470 nm (przy 12,9mW/cm<sup>2</sup>) dla związku PK07-087.

*fotopolimeryzacji IPN jak CADE/TEGDVE (laminat) monomeru w trakcie naświetlania światłem o długości fali 470 nm (przy 12,9mW/cm<sup>2</sup>) dla związku PK07-087.*

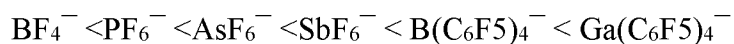
*procesu fotopolimeryzacji IPN jak CADE/TEGDVE (powietrze) monomeru w trakcie naświetlania światłem o długości fali 470 nm (przy 12,9mW/cm<sup>2</sup>) dla związku PK07-087.*

#### Przykład 7

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

W celu zastosowania związku w postaci soli oniowej, to jest w postaci soli jodoniowej lub sulfonowej, jako kationowego fotoinicjatora procesów fotopolimeryzacji, anionowa część soli oniowej musi być nie-nukleinowa. W przeciwnym razie tworzenie  $\pi$  - wiązań między anionami i narastającymi makrokationami będzie prowadziło do terminacji czyli zakończenia procesu fotopolimeryzacji. Właśnie dlatego najczęściej do roli fotoinicjatorów kationowych stosuje się sole oniove (głównie jodoniowe), zawierające w swej strukturze perfluorowane aniony, przy czym rodzaj perfluorowanego anionu ma bezpośrednio wpływ na siłę wytwarzanego w trakcie procesu fotoinicjacji kwasu protonowego. Siła wytwarzanego kwasu wpływa na szybkość inicjacji. Zatem kinetyka reakcji kationowej fotopolimeryzacji jest silnie zależna od anionu, który wbudowany jest do struktury soli jodoniowej lub sulfoniowej. Stopień rozdzielania w parze propagacyjnej jonów (kation oksoniowy / anion) zależy zarówno od wielkości, jak i gęstości elektronowej anionu. Im większy jest rozmiar anionu, tym niższa jest jego nukleofilowość i tym większa staje się szybkość propagacji fotopolimeryzacji. Kolejność reaktywności anionów

perfluorowanych jest następująca [literatura: (Characterization of Iodonium Salts Differing in the Anion Haiyan Gu, Kangtai Ren, Oleg Grinevich, John H. Malpert, Douglas C. Neckers, J. Org. Chem., 2001, 66 (12), pp 4161–4164]:



Wiadomo, że sole zawierające wysoce nukleofilowe aniony, takie jak  $\text{I}^-$  i  $\text{Cl}^-$ , nie są reaktywne. Słabo nukleofilowe aniony tetrafluoroboranowe lub heksafluorofosforanowe są bardzo często stosowane z monomerami epoksydowymi. Jednak w przypadku bardzo wysoce reaktywnych monomerów, takich jak etery winylowe, można również stosować więcej nukleofilowych anionów triflatowych lub nadchloranowych. Prawdziwy postęp osiągnięto dzięki opracowaniu nowego wielkogabarytowego anionu tetrakis(pentafluorofenylo)-boranowego, który wykazuje niską nukleofilowość i prowadzi do wysokiej stałej szybkości propagacji. W konsekwencji, przy (tetrakis(pentafluorofenylo)boranach możliwe są do osiągnięcia wysokie stopnie konwersji. Podobną zależność odnotowano dla soli jodoniowych skoordynowanych z anionem tetrakis(perfluoro-t-butyloksy)glinianem. Na wykresach porównawczych Nr 11 i Nr 12 zaprezentowano wyniki konwersji monomeru epoksydowego CADE, a także monomeru winylowego TEGDVE, odpowiednio, w trakcie naświetlania światłem o długości fali 470 nm i intensywności 12,9 mW/cm<sup>2</sup> w trakcie procesu fotopolimeryzacji kationowej przy zastosowaniu popularnych handlowo anionów w postaci anionu odpowiednio  $\text{PF}_6^-$  oraz anionu  $\text{SbF}_6^-$ .

Fotopolimeryzacja kationowa monomeru winylowego TEGDVE (eter diwinylowy glikolu trietylenowego) oraz monomeru epoksydowego CADE przy długości fali równej 470nm oraz mocy 12,9mW/cm<sup>2</sup>.

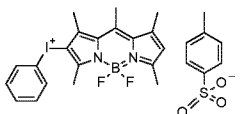
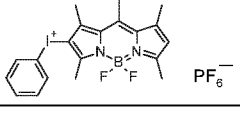
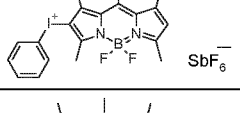
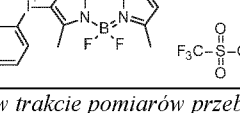
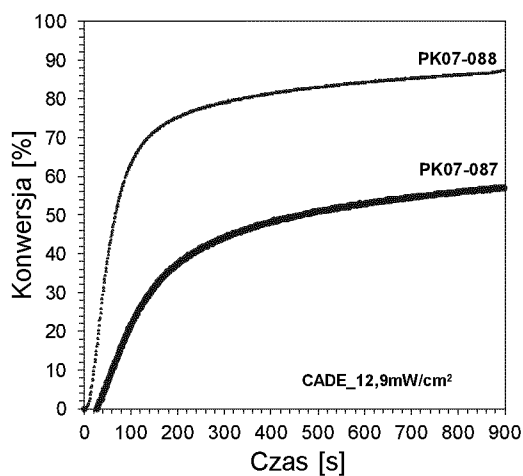
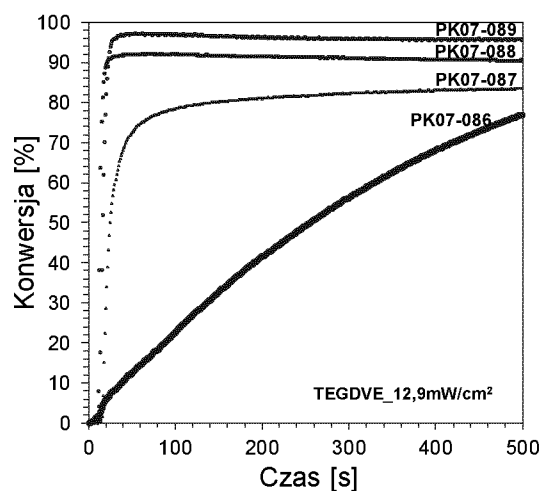
| Nr związku | Struktura   | Konwersja (K) [%]<br>Vis-LED 470nm<br>Monomer epoksydowy<br>CADE | Konwersja (K) [%]<br>Vis-LED 470nm<br>Monomer winylowy<br>TEGDVE |
|------------|---|--|--|
| PK07-086   |    | brak polimeryzacji w<br>zadanych warunkach                       | 76,9   |
| PK07-087   |   | 57,0   | 83,4   |
| PK07-088   |  | 80,2   | 92,0   |
| PK07-089   |  | 25,6   | 95,5   |

Tabela 7. Dane zebrane w trakcie pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE oraz monomeru epoksydowego CADE przy długości fali równej 470nm i mocy 12,9mW/cm<sup>2</sup> FT-IR w kompozycjach zawierających sole jodoniowe będące przedmiotem niniejszego wynalazku



Wykres 11. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru



Wykres 12. Przykładowe porównanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru

*epoksydowego CADE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 470 nm i mocy 12,9mW/cm<sup>2</sup> dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi anionami.*

*winyłowego TEGDVE w trakcie naświetlania światłem o długości fali 470 nm i mocy 12,9mW/cm<sup>2</sup> dla soli jodoniowych skoordynowanych z różnymi anionami.*