

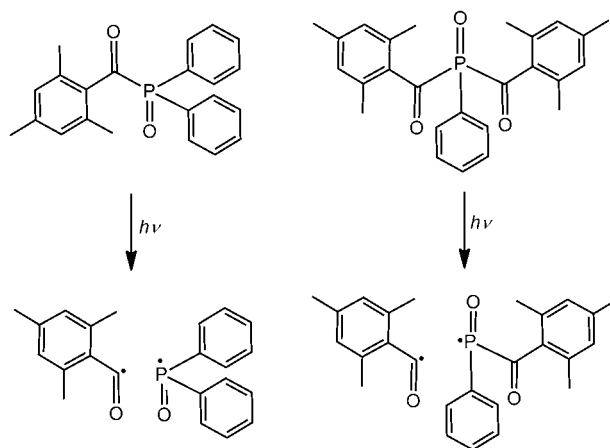
Neue Synthesewege für Bisacylphosphinoxid-Photoinitiatoren**

Luca Gonsalvi und Maurizio Peruzzini*

Phosphor · Photoinitiatoren · Polymere ·
Radikalische Polymerisationen · Textilien

Seit mehr als 30 Jahren wird die photoinitierte Polymerisation industriell in großem Umfang für verschiedene Anwendungen eingesetzt, die von Beschichtungen, Klebstoffen und Druckfarben über Lichtwellenleiter bis hin zur Mikroelektronik reichen.^[1] Neuerdings sind die Entwicklung von High-Tech-Materialien wie der Laser-Videodisc, das Aushärten von Acrylat-Zahnfüllungen sowie die Anfertigung von 3D-Objekten nicht zuletzt dank der Entdeckung neuartiger Photoinitiatoren möglich geworden. Diese verfügen über maßgeschneiderte Eigenschaften wie hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten, hohe Aktivität bei Raumtemperatur oder darunter und biologische Verträglichkeit. Ferner ermöglichen sie es, Sonnenlicht anstelle von UV-Licht zu verwenden, um Radikale in hohen Quantenausbeuten zu erzeugen. Der zuletzt genannte Aspekt ist für die Anwendung am Menschen bedeutsam (Zahnmedizin, Knochenersatz), da UV-Licht bekanntermaßen gesundes Gewebe schädigen kann.^[2] Von besonderem Interesse für industrielle Anwendungen ist zudem die Möglichkeit, Strahlung zur Nachbehandlung durchsichtiger Beschichtungen einzusetzen, wenn zum Beispiel ein hoher Weißgrad erforderlich ist. Ein verbleibendes Problem ist die Lagerbeständigkeit dieser Lackierungsmittel, da ein Vergilben der ausgehärteten Schicht – insbesondere im fertiggestellten Erzeugnis und nach längerer Einwirkung von Sonnenlicht – nicht zu tolerieren ist.^[3]

Den meisten der oben genannten Anforderungen werden Monoacylphosphinoxide (MAPOs) und noch besser die Bisacyl-Analoga (BAPOs) als Klasse von Photoinitiatoren gerecht. Diese Phosphorverbindungen (Schema 1) erzeugen durch Lichteinstrahlung leicht ein Acyl- und ein Phosphinoyl-Radikal entsprechend einem Norrish-Typ-1-Spaltungsmechanismus, also der photochemischen Spaltung von Aldehyden und Ketonen in zwei freie Radikale. Bei diesem Reaktionstyp nimmt die Carbonylgruppe ein Photon auf und wird in einen Singulettzustand angeregt, der dann in einen Triplettzustand übergeht. Nach Spaltung der α -Kohlenstoff-



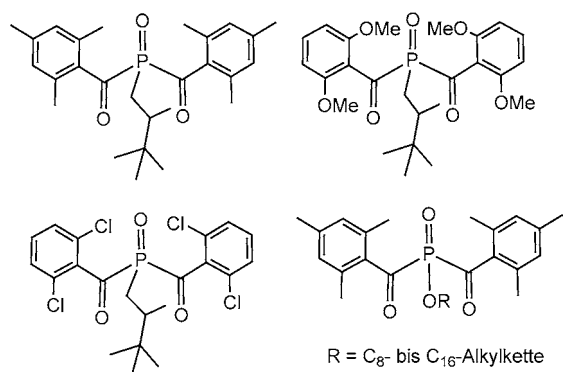
Schema 1. Radikalische Spaltungswege des MAPO (links) und eines BAPO (rechts).

Kohlenstoff-Bindung werden aus beiden Zuständen zwei Radikalfragmente erhalten. BAPOs zeigen eine überlegene Effizienz als Photoinitiatoren, da ihre molaren Extinktionskoeffizienten bei 400 nm gewöhnlich höher als die der entsprechenden MAPOs sind. Einige der bekanntesten BAPOs sind Feststoffe wie Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid, das unter dem Handelsnamen IRGACURE 819 durch Ciba (jetzt BASF) kommerziell erhältlich ist.^[4] Charakteristisch für diese Verbindungsklasse sind raumfüllende Substituenten in der *ortho*-Position, die notwendig ist, um die Solvolysebeständigkeit durch Abschirmung der Carbonylgruppe vor nucleophilen Angriffen zu erhöhen. Einige Beispiele für BAPOs, die auf diesem Konzept beruhen, sind in Schema 2 gezeigt. Probleme, die mit Löslichkeit, Kristallisation oder Gefährdungen durch Feinstaub verbunden sind, wurden gelöst: entweder durch die Einführung von Alkylgruppen unmittelbar am P-Atom, wie im Fall von Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und seinen Derivaten (Schema 2),^[5] oder mithilfe von Alkoxygruppen mit langen Alkylketten, wie etwa bei Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-*n*-butoxyphosphinoxid, oder durch Wechsel zu besseren Analoga, in denen die *n*-Butyl-Gruppe durch C₈- bis C₁₆-Kette ersetzt ist.^[6]

Aus den zuvor erläuterten Gründen wäre ein kostengünstiger, einfacher und breit anwendbarer Syntheseweg zu

[*] Dr. L. Gonsalvi, Dr. M. Peruzzini
Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)
Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM)
Via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino (Italien)
E-Mail: maurizio.peruzzini@iccom.cnr.it
Homepage: <http://www.iccom.cnr.it>

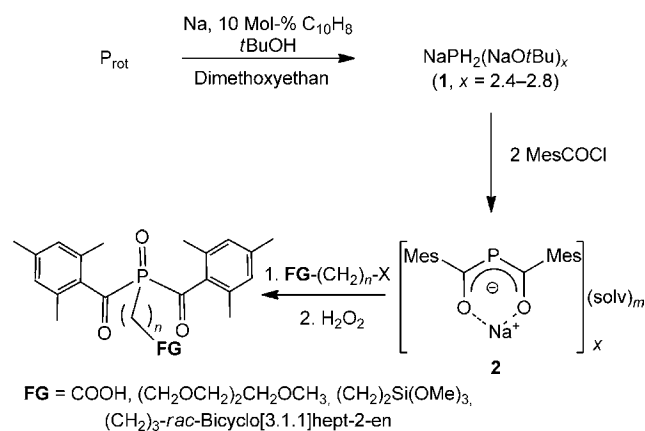
[**] Wir danken COST (Phoscinet) und MIUR (PRIN 2009) für die Unterstützung unserer Forschungsaktivitäten in der Phosphorchemie.



Schema 2. Beispiele für BAPO-Strukturen.

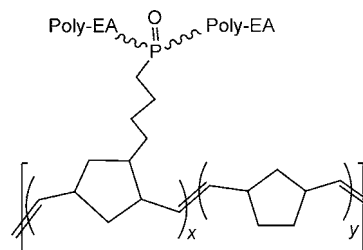
einer Bibliothek von substituierten BAPOs äußerst wünschenswert.

Das Interesse der Arbeitsgruppen von Grützmacher und Levalois-Grützmacher galt während der letzten Jahre der Chemie der Phosphorderivate und der Beschichtungstechnik.^[7] In ihrem jüngsten Beitrag^[8] beschrieben sie einen neuartigen Syntheseweg zu BAPOs, zusammen mit Beispielen für die Anwendung solcher Verbindungen in schmutzabweisenden Textilien und der Photopolymerisation. Das übliche Verfahren setzt die Umsetzung entweder eines primären Phosphans RPH_2 oder des entsprechenden metallierten Derivats $\text{RPH}_2\text{-M}_x$ mit einem Acylchlorid voraus; diese Methode bringt Sicherheitsprobleme mit sich, und die Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen ist gering. Statt dessen wurde gezeigt, dass ein nützliches Phosphorsynthon wie $\text{NaPH}_2(\text{NaO}t\text{Bu})_x$ (**1**, $x = 2.4\text{--}2.8$) durch die Reaktion von elementarem Phosphor, Natrium und *tert*-Butylalkohol einfach zu erhalten ist und ohne vorherige Isolierung mit Mesitoylchlorid umgesetzt werden kann, sodass Natriumbis(mesitoyl)phosphid (**2**) in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit als kristalliner Feststoff anfällt. In einem Folgeschritt wird **2** mit einer Reihe von Alkylhalogeniden, die geeignete funktionelle Gruppen (FG) tragen, zu den Intermediaten $\text{FG-(CH}_2)_n\text{-P(COMes)}_2$ umgesetzt, deren Oxidation mit wässrigem Wasserstoffperoxid schließlich in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden BAPOs liefert (Schema 3).



Schema 3. Ein neuartiger Syntheseweg zu funktionalisierten BAPOs. X = Halogen, solv = Solvens.

Zu Beispielen für so erhaltene BAPOs gehören 2-[Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphoryl]essigsäure (BAPO-AA), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]phosphinoxid (BAPO-PEG, wasserlöslich), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-[3-tri(methoxysilyl)propyl]phosphinoxid (BAPO-TMESI) und Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(rac-5-norbornen-2-butyl)phosphinoxid (BAPO-NOR). Außerdem wurden interessante Beispiele für die Vielseitigkeit derartiger neuer BAPOs beschrieben. So wurde BAPO-TMESI auf einen Baumwollstoff aufgezogen, der dann in einer *n*-Hexan-Lösung von 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluordecylacrylat stehengelassen und eine Stunde lang bestrahlt wurde. Der so gewonnene, weiße schmutzabweisende Baumwollstoff zeigte hydrophobe und lipophobe Eigenschaften, die mehr als ein halbes Jahr beständig waren. Als weiteres Beispiel wurde BAPO-NOR in einer Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) unter Verwendung eines Grubbs-Katalysators eingesetzt, sodass ein schichtbildendes photoaktives Polymer erhalten wurde. Dieses Polymer kann unter Bestrahlung noch weiter reagieren: Nach dem Abdecken einer dünnen Schicht eines derartigen Materials auf einem Silicium-Wafer mit einem Kupfergitter wurde ein Tröpfchen Ethylacrylat (EA) zugegeben, und bei der nachfolgenden Bestrahlung trat die radikalische EA-Polymerisation nur dort ein, wo das Licht auf die Schicht traf. Eine SEM-Aufnahme belegte, dass dort Polymerblöcke mit etwa 100 μm Breite gebildet wurden (Schema 4).



Schema 4. Ein photoaktives verzweigtes Polymer, erhalten durch ROMP-Polymerisation von BAPO-TMESI und EA bei Raumtemperatur in Gegenwart des Grubbs-Katalysators $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})]$ (1 Mol-%).

Diese Ergebnisse öffnen den Weg zu einer neuen Klasse von BAPO-artigen Photoinitiatoren mit funktionellen Gruppen, die für zahlreiche unterschiedliche Anwendungen wie photoaktive Polymere und Oberflächen ausgewählt werden können. Die milden Synthesemethoden und die Auswahl von weithin verfügbaren, sicheren und einfach handhabbaren Ausgangsstoffen, sowie die Tatsache, dass eine Reinigung oder Isolierung von instabilen Reaktionszwischenstufen vermieden werden kann, machen diese Methode äußerst aussichtsreich für die Produktion von Gebrauchsgegenständen sowohl im kleinen als auch großen Maßstab.

Eingegangen am 11. Mai 2012
Online veröffentlicht am 4. Juli 2012

-
- [1] a) Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245–6260; b) K. Dietliker, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto, H. Oka, D. Hristova, G. Gescheid, G. Rist, *Macromol. Symp.* **2004**, *217*, 77; c) K. Dietliker, *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*, Sita Technology, Edinburgh, London, **2002**; d) J.-P. Fouassier, J. F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Elsevier Applied Science, London, **1993**.
- [2] a) K. Ikemura, T. Endo, *Dent. Mater. J.* **2010**, *29*, 481–501; b) K. Ikemura, K. Ichizawa, M. Yoshida, S. Ito, T. Endo, *Dent. Mater. J.* **2008**, *27*, 765–774; c) Y. J. Park, K. H. Chae, H. R. Rawls, *Dent. Mater. J.* **1999**, *15*, 120–127; d) K. D. Jandt, R. W. Mills, G. B. Blackwell, S. H. Ashworth, *Dent. Mater. J.* **2000**, *16*, 41–47.
- [3] a) W. Rutsch, G. Berner, R. Kirchmayr, R. Hüsler, G. Rist, N. Bühler in *Organic Coatings—Science and Technology*, Band 8 (Hrsg.: G. D. Parfitt, A. V. Patsis), Marcel Dekker, New York, **1986**, S. 175.
- [4] a) S. Jockusch, I. V. Koptug, P. F. McGarry, G. W. Sluggett, N. J. Turro, D. W. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11495–11501; b) T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, P. Letchken, *Polymer* **1985**, *26*, 141–146; c) R. Shergill, M. Haberler, C. B. Vink, H. V. Patten, J. R. Woodward, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7248–7256.
- [5] a) W. Rutsch, K. Dietliker, D. Leppard, M. Köhler, L. Misev, U. Kolczak, G. Rist, *Prog. Org. Coat.* **1996**, *27*, 227–239.
- [6] a) T. E. Bishop (DSM), World Patent WO 2012/012067A1, **2012**; b) G. Ullrich, B. Ganster, U. Salz, N. Moszner, R. Liska, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 1686–1700.
- [7] a) M. J. Tsafack, J. Levalois-Grützmacher, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 2599–2610; b) K. Kamlangkla, S. K. Hodak, J. Levalois-Grützmacher, *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *205*, 3755–3762.
- [8] A. Huber, A. Kuschel, T. Ott, G. Santiso-Quinones, D. Stein, J. Bräuer, R. Kissner, F. Krumeich, H. Schönberg, J. Levalois-Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4726–4730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4648–4652.
-