

Dissertation ETH No. 18055

# **Synthesis and Application of Highly Functionalised Acylphosphane Oxides**

A dissertation submitted to the  
ETH ZÜRICH  
for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

Timo Ott

Dipl. Chem.

born 24. February 1982

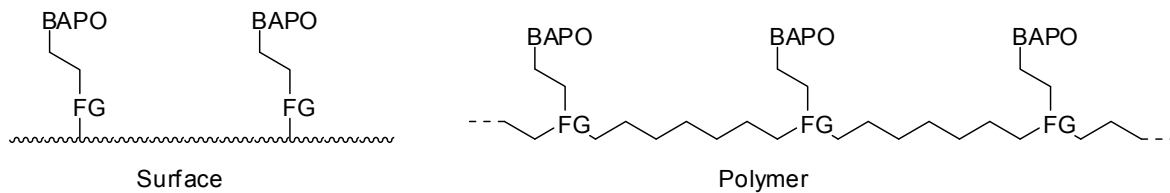
citizen of Ludwigshafen am Rhein, Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. H. Grützmacher, examiner  
Prof. Dr. A. Mezzetti, co-examiner

Zürich 2008

## Zusammenfassung

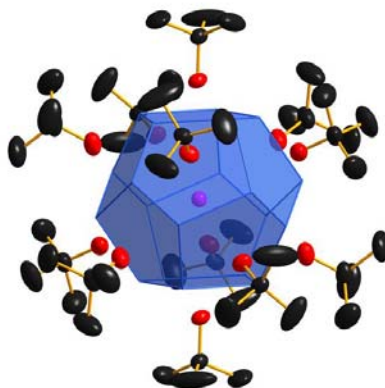
Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von hochfunktionalisierten Acylphosphanoxiden und deren Anwendung als Photoinitiatoren. Neben der Funktionalisierung von Oberflächen und Polymeren durch das Aufbringen von photoaktiven Gruppen wurde insbesondere die Anwendung in der Emulsionspolymerisation getestet.



**Abbildung 1:** BAPO-funktionalisierte Oberflächen und Polymere.

$\text{NaPH}_2$  ist ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese von Acylphosphanoxiden. Das Hauptproblem bei der Verwendung von  $\text{NaPH}_2$  ist dessen Schwerlöslichkeit und seine aufwendige Synthese. Deshalb haben wir eine einfache Synthesemethode ausgehend von elementarem roten oder weissen Phosphor entwickelt. Hierbei werden der Phosphor und das Natrium in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus  $[\text{NaPH}_2(\text{solv})_x]$  und  $2[\text{NaNH}_2(\text{solv})_x]$  umgesetzt. Durch anschließende Protonierung des  $\text{NaNH}_2$  wird das reine  $\text{NaPH}_2$  erhalten. Verwendet man für die Protonierung des Reaktionsgemisches zwei äquivalente *tert*-Butanol, erhält man neuartige  $\text{NaPH}_2$ -Alkoxidcluster, die sich durch hervorragende Löslichkeiten auszeichnen und selbst in Kohlenwasserstoffen löslich sind. Aus Toluol bzw. 1,2-Dimethoxyethan (dme) lassen sich zwei verschiedene Alkoxid-Cluster  $[\text{Na}_{13}(\text{PH}_2)(\text{O}^t\text{Bu})_{12}]$  **P6** und  $[\text{Na}_{12}(\text{PH}_2)(\text{O}^t\text{Bu})_{12}][\text{Na}(\text{dme})_3]$  **P7** kristallisieren, deren strukturelle Charakterisierung durch eine Kombination aus Pulsed Field Spin Echo NMR, Festkörper-NMR und Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden konnte. Zusätzliche Berechnungen untermauern diese Untersuchungen. Es handelt sich um zwei alkoxidstabilisierte Natrium-Cluster, in deren Zentrum sich ein  $\text{PH}_2^-$ -ion

befindet (siehe Abbildung 2). Die 13 (in Cluster **1**) bzw. 12 (in Cluster **2**) Natriumatome sind auf den 20 Ecken eines pentagonalen Dodekaeders dynamisch fehlgeordnet.



**Abbildung 2:** Struktur des Clusters **1** und des Clusteranions **2**.

Mit diesem neuartigen Ausgangsmaterial der formalen Zusammensetzung  $\text{NaPH}_2 \times 2\text{NaO}^t\text{Bu}$  war es möglich, ausgehend von funktionalisierten Arylfluoriden neuartige tertiäre Arylphosphane zu synthetisieren, die als Liganden oder für funktionelle Materialien interessant sind. Durch leicht modifizierte Reaktionsbedingungen lassen sich auch primäre und sekundäre Arylphosphane synthetisieren, die nach den literaturbekannten Methoden mit Acylchlorid, Base und Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Acylphosphanoxiden umgesetzt werden können.

Zur gezielten Darstellung von hochfunktionalisierten Acylphosphanoxiden konnten aus  $\text{NaPH}_2$  und Acylchloriden Natriumbis(acyl)phosphide dargestellt werden. Aus diesen wurden mit Elektrophilen, wie Alkylhalogeniden, Arylfluoriden, Epoxiden bzw. durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung mit Aryliodiden funktionalisierte Bis(acyl)phosphane (BAPs) synthetisiert. Diese BAPs können zu den entsprechenden funktionalisierten Bis(acyl)phosphanoxiden (BAPOs) mit Wasserstoffperoxid oxidiert werden. Durch Umpolung des Natriumbis(acyl)phosphides wurde auch eine neue Möglichkeit geschaffen BAPs mit nucleophilen Reagenzien, wie Grignardreagenzien darzustellen. Es war möglich, über 50 BAPOs mit verschiedensten Funktionellen Gruppen zu

synthetisieren, die sich durch neuartige physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnen (z.B. Löslichkeit in fluorierten Phasen, ionischen Flüssigkeiten, Wasser).

Erstmals wurden die Kristallstrukturen von funktionalisierten BAPOs untersucht und verglichen. Die P–C(=O) -Bindungslängen sind mit zirka 1.9 Å sehr lang und verhalten sich direkt proportional zur Aktivität des Photoinitiators. Des Weiteren wurden photolytische und erstmals thermische Zersetzungsreaktionen der Acylphosphanoxide *Irgacure 819* (BAPO) und *Lucirin TPO* (MAPO) untersucht. Für die photolytischen Zersetzungsreaktionen wurden Abfangreagenzien und erstmals Metallsalze verwendet. Die so gefundenen Zersetzungsprodukte (Phosphonate und Phosphinate) stimmen nicht mit denen aus den *in situ* – Untersuchungen in der Literatur überein. Dies ist ein sehr wichtiges Ergebnis für die Anwendung der Photoinitiatoren. Bei den Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von BAPOs wurden Umlagerungsreaktionen zu Phosphiniten und Eliminierungsreaktionen zu  $P_5Ph_5$  in quantitativen Ausbeuten beobachtet. Diese Beobachtungen sind grundlegend für weitere Anwendungen und eröffnen neue Einsatzmöglichkeiten. Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit sind die neu entdeckten lichtinduzierten Kondensationsreaktionen von BAPOs mit Aminen, Alkoholen und Phenolen zu Phosphonsäurederivaten, die eine neuartige Verwendung von BAPO-funktionalisierten Materialien zulassen und Anwendungen wie orts aufgelöste, lichtinduzierte Kondensationsreaktionen auf Oberflächen ermöglichen. Als *proof of principle* wurde so Phenolphthalein auf BAPO-funktionalisierte Baumwolle kovalent gebunden.

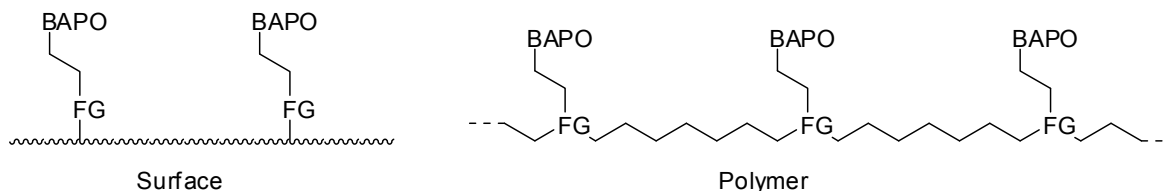
Das Ziel der Arbeit, BAPO-funktionalisierte Polymere zu synthetisieren, konnte auf verschiedenem Wege realisiert werden: a) durch das einsetzen von BAPO-funktionalisierten Monomeren zur Polymerisation, b) durch direkte Funktionalisierung von Polymeren mit Acylphosphiden zu BAPOs und c) durch Reaktionen zwischen Polymeren (oder Biopolymeren) mit funktionalisierten BAPOs. So konnten funktionalisiertes Polystyrol, Polynorbornen, verschiedene Silikone, Polythiophene und Biopolymere dargestellt werden. Für die so funktionalisierten Polymere wurde eine Reihe von Anwendungen gefunden:

- 1) Coatings für Oberflächen.
- 2) Ortsaufgelöste Radikalbildung auf Oberflächen.
- 3) Veredelung und Funktionalisierung von Textilien und Holz.
- 4) Photoinduzierte Gelbildung mit unpolaren Lösungsmitteln.

Erstmals wurden die beim photolytischen Zerfall erzeugten Acylradikale als Reduktionsmittel eingesetzt und so Metallnanopartikel erzeugt. Durch das Einsetzen von wasserlöslichen BAPOs zur photoinduzierten Emulsionspolymerisation konnten auf einfachem Wege Polystyrolnanopartikel (30-100 nm) mit geringer Dispersität hergestellt werden. Durch das Anpassen der Reaktionsparameter ist es möglich, die Grösse und Grössenverteilung einzustellen. Die einfache Synthese solcher Partikel ist ohne grösseren Aufwand mit der klassischen Emulsionspolymerisation nicht möglich.

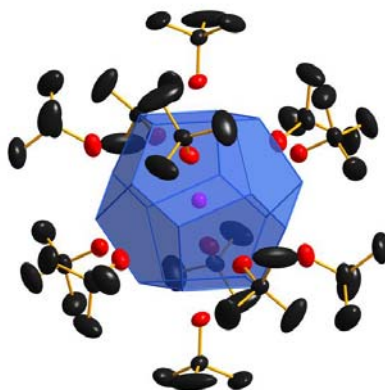
## Abstract

In this thesis both the synthesis of highly functionalised acylphosphane oxides and their application as photoinitiators are described. Surface as well as polymer functionalisations with photosensitive groups were investigated, with the focus on the application in emulsion polymerisation (Figure 1).



**Figure 1:** BAPO-functionalised surfaces and polymers.

$\text{NaPH}_2$  serves as suitable starting material for the synthesis of acylphosphane oxides. As  $\text{NaPH}_2$  is poorly soluble, the synthesis is rather time consuming. Therefore a simple method was developed for the synthesis, starting from elemental red or white phosphorus. Phosphorus and sodium are reacted in liquid ammonia at room temperature to yield a mixture of  $[\text{NaPH}_2(\text{solvent})_x]$  and  $2[\text{NaNH}_2(\text{solvent})_x]$ . In the following step  $\text{NaNH}_2$  is protonated with tert.-butanol and pure  $\text{NaPH}_2$  is obtained. Depending on the solvent, two novel  $\text{NaPH}_2$ -alkoxide clusters are formed, which exhibit excellent solubility, even in hydrocarbons. From toluene cluster **P6**  $[\text{Na}_{13}(\text{PH}_2)(\text{O}^t\text{Bu})_{12}]$  is obtained, whereas from dme cluster **P7**  $[\text{Na}_{12}(\text{PH}_2)(\text{O}^t\text{Bu})_{12}][\text{Na}(\text{dme})_3]$  is crystallised. Structural characterization was performed by combining Pulsed Field Spin Echo NMR, solid-state NMR and crystal structure analysis. Additional data from calculations supports the determined crystal structures. The composition of both species shows an alkoxide-stabilized sodium cluster bearing a  $\text{PH}^{2-}$  ion in the center (Figure 2). The clusters consist of 13 and 12 sodium atoms respectively, which are positioned in the corners of a pentagonal dodecahedron and are dynamically disordered.



**Figure 2:** Structure of the cluster **1** and the cluster-anion **2**.

This novel precursor, which has the formal composition  $\text{NaPH}_2 \times 2\text{NaO}^t\text{Bu}$  renders possible the synthesis of novel tertiary aryl phosphanes, which may have highly interesting potential applications as ligands or in functional materials. Conveniently functionalised aryl fluorides can be used as starting materials. It is also possible to synthesise primary and secondary aryl phosphanes by slightly modifying the reaction conditions. These primary and secondary aryl phosphanes can be converted to acylphosphane oxides according to the method known from the literature, wherein acylchlorides, base and hydrogen peroxide react to give the corresponding acylphosphane oxides.

For the selective synthesis of highly functionalised acylphosphane oxides, sodium bis(acyl)phosphides were prepared from  $\text{NaPH}_2$  and acylchlorides. Further employing electrophiles such as alkyl halogenides, aryl fluorides, epoxides, or palladium-catalysed crosscoupling with aryl iodides afforded functionalised bis(acyl)phosphanes (BAPs). In turn, these BAPs can be converted to the corresponding functionalised bis(acyl)phosphane oxides (BAPOs) by oxidation with hydrogen peroxide. Through Umpolung of sodium bis(acyl)phosphides a method was established to synthesise BAPs starting from nucleophilic reagents such as Grignard reagents. Over 50 BAPOs carrying wide range of functional groups, featuring novel physical and chemical properties were synthesised (i.e. solubility in fluorinated phases, ionic liquids, water).

For the first time, crystal structures of functionalised BAPOs were investigated and compared. The P-C(C=O) bond lengths are approximately 1.9 Å, which is very long and directly proportional to the activity of the photoinitiator. Furthermore photolytic and thermal decomposition of the acylphosphane oxides *Irgacure 819* (BAPO) and *Lucirin TPO* (MAPO) were examined. Scavengers and for the first time metal salts were used to investigate the photolytical decomposition reactions. The decomposition products that were found (phosphonate and phosphinate) do not correspond to the once found in literature, obtained from *in situ* studies. This is a very important result with respect to the application of photoinitiators. In the thermal decomposition of BAPOs rearrangement reactions afford phosphinites and elimination reactions take place to give P<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub> in quantitative yields. These observations are fundamental for further applications and give a whole new perspective. Another important aspect of results obtained in this work, are the newly found light-induced condensation reactions of BAPOs with amines, alcohols and phenols resulting in phosphonic acid derivatives. They allow a novel employment of BAPO-functionalised materials and can be applied in locally resolved, light-induced condensation reactions on surfaces. As *proof of principle* phenolphthaleine was covalently attached to BAPO-functionalised cotton wool following this procedure.

The goal of this thesis to synthesise BAPO-functionalised polymers was reached in different ways: a) by using BAPO-functionalised monomers in the polymerisation, b) by directly functionalising polymers with acylphosphides to give BAPOs and c) by reaction of polymers (or biopolymers) with functionalised BAPOs. Functionalised polystyrene, polynorbornene, different silicones, polythiophene and biopolymers were prepared analogous to that way. For this type of functionalised polymers a range of applications was found:

- 1) Coatings for surfaces
- 2) Locally-resolved radical formation on surfaces
- 3) Refinement and functionalisation of textiles and wood
- 4) Photoinduced gel formation using apolar solvents



For the first time, acyl radicals generated in a photolytic decomposition were applied as a reductant to obtain metallic nanoparticles. By using water-soluble BAPOs for the photoinduced emulsion polymerisation, very small polystyrene nanoparticles exhibiting low dispersity might be easily obtained. Through adaption of the reaction parameters the size as well as size distribution of the particles can be attuned. The synthesis of such particles cannot be done according to the classical emulsion polymerisation procedure.