

Dissertation ETH No. 21309

PHOSPHORUS BASED PHOTOINITIATORS: SYNTHESIS AND APPLICATION

A dissertation submitted to

ETH Zurich

For the degree of

Doctor of Sciences

Presented by

GEORGINA SIMONE MÜLLER

Dipl. Chem., ETH Zurich

August 8, 1975

Citizen of

Gächlingen, SH

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H. Grützmacher, examiner

Prof. Dr. M. Kovalenko, co-examiner

Dr. K. Dietliker, co-examiner

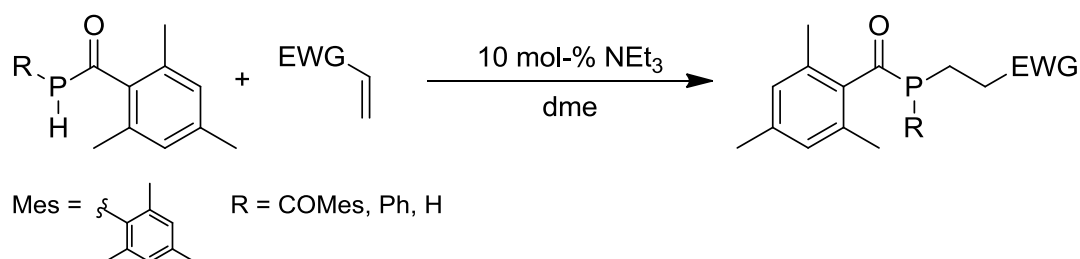
2013

ABSTRACT

In recent years acylphosphane oxide photoinitiators such as mono(acyl)phosphane oxides (MAPOs) and bis(acyl)phosphane oxides (BAPOs) have had a significant impact on the progress in radiation curing. The focus of the PhD thesis presented herein was to find new, ecological and economically competitive methods to synthesise acylphosphane oxides, allowing the facile introduction of a wide variety of functional groups.

It was found that bis(mesityl)hydrogenphosphane (HP(COMes)₂) is a versatile starting material in the synthesis of functionalised BAPO photoinitiators. Conveniently, the compound HP(COMes)₂ is a thermally stable solid which can be stored under aerobic conditions.

The phospho-Michael addition of acylphosphanes to a wide range of olefinic acceptors was investigated in detail. In the described process a phosphorus-carbon bond between an acyl phosphane moiety and activated olefinic compounds readily forms. A catalytic amount of base is employed to facilitate the proton transfer from the phosphane starting material to the addition product. This new synthetic method allows access to a library of functionalised mono- and bis(mesityl)phosphanes (MAPs and BAPs).



General reaction scheme for the phospho-Michael addition to afford mono- and bis(mesityl)phosphanes.

The optimised addition reaction of acylphosphanes RPH(COMes) was typically performed with equimolar quantities of an olefinic acceptor in 1,2-dimethoxyethane (dme) as a solvent. A catalytic amount of triethylamine (5 to 10 mole-%) was added. The reaction is thought to proceed stepwise. In a first step the acylphosphane is deprotonated by a base to form the corresponding phospho-enolate. The second step involves a conjugate 1,4-addition to the activated carbon-carbon double bond. Finally, the enolate addition product is

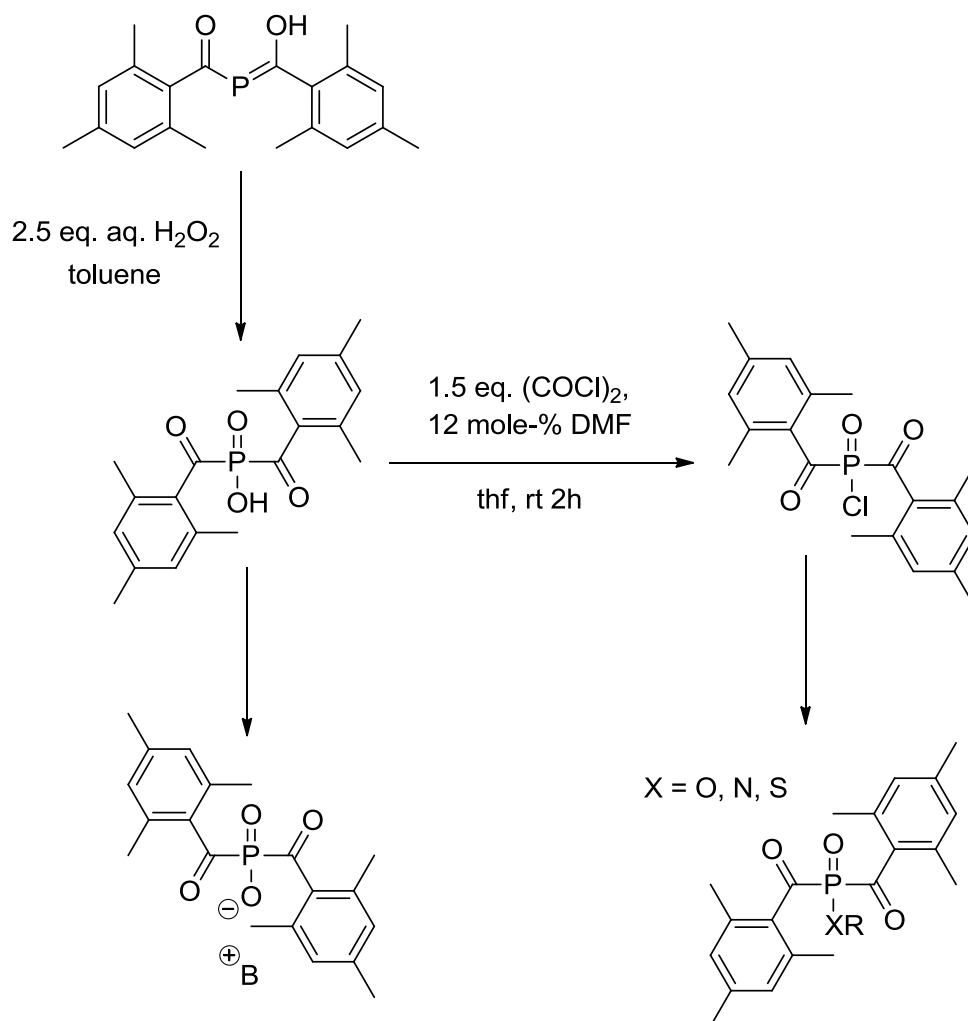
protonated. Formally, this transformation can be described as a hydrophosphanation of an activated double bond.

The obtained BAPs and MAPs can easily be transformed into the corresponding BAPO and MAPO photoinitiators by oxidation of the trivalent phosphorus atom. The UV/Vis absorption properties of all the prepared BAPOs bearing diverse substituents were found to be comparable. Therefore, it is possible to adapt the BAPO to the composition of the system required for a specific application by selecting an appropriate substituent on phosphorus. In the polymerisation of formulations containing acrylates the phospho-MA addition of the phospho-enolate salt $\text{HP}(\text{COMes})_2 \cdot \text{NEt}_3$ to the monomer can be performed *in situ* to obtain the desired BAPO content after exposure to air. This procedure is simple to carry out and the same phosphorus-based starting material can be employed for different formulations.

Furthermore, $\text{HP}(\text{COMes})_2$ has been demonstrated to undergo a 1,2-addition reaction across the C=N double bond of electrophilic unsaturated systems such as an iminium salt, an isocyanate and a carbodiimide (DCC). The bis(mesityl)phosphino formamide derived from DCC, however, rearranges to form a new type of acylated phosphoalkene.

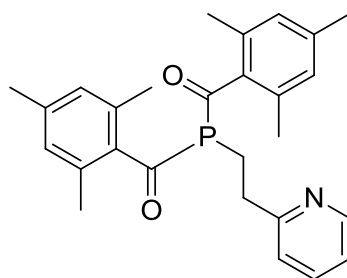
A simple method to prepare the new photoinitiator bis(mesityl)phosphinic acid (BAPO-OH) from $\text{HP}(\text{COMes})_2$ in high yield was developed. This compound is a versatile building block in the synthesis of hetero-substituted BAPOs, which are readily accessible through the phosphinic acid chloride (BAPO-Cl). This electrophilic species has been reacted with alcohols, amines and thiols to obtain the corresponding hetero-substituted BAPOs in good yield. As the functional group on phosphorus is introduced after oxidation, this method is convenient if the substituents are sensitive to common oxidative conditions.

With this method a wide range of hetero-substituted BAPOs are accessible, which exhibit a different electronic structure than carbon-substituted BAPOs. This is due to the fact that the hetero-atom is introduced directly on the phosphorus atom. Furthermore, the acidic nature of BAPO-OH allows to obtain a wide range of salts thereof. For example, the water-soluble sodium salt ($\text{Na}(\text{BAPO-O})$) shows a red-shift in the UV/Vis absorption ($n\pi^*$) compared to the corresponding acid BAPO-OH.



The results obtained on multi-wave photoinitiators (MWPI) both from irradiation experiments of BAPOs with diphenyl disulfide and CIDNP NMR studies, show that it is possible to selectively cleave the two acyl groups in BAPOs at different wavelengths.

The bidentate P,N-ligand *o*-Py-BAP (see below) obtained in the phospho-Michael addition of $\text{HP}(\text{COMe})_2$ to *ortho*-vinylpyridine, was successfully coordinated to Cu(I) and Ag(I) to form d^{10} metal complexes. Furthermore, a d^8 Rh(I) complex of this ligand was prepared. Upon irradiation of the obtained complexes with blue LED or UV light a colour change was observed, which indicates a photo-chemical process.



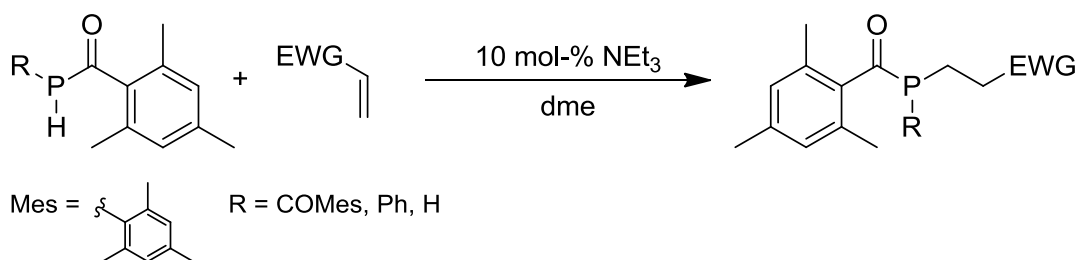
The photo-chemical reduction of Cu(II) in the presence of the photoinitiator BAPO-OH as a reducing agent has been demonstrated. The process can be carried out in water at room temperature and crystalline copper is obtained upon irradiation. It was found that with increasing concentration of the capping agent PVP, copper particles smaller in size are formed. Employing a high PVP concentration lead to the formation of Cu-nanowires with a diameter of $d = 30$ nm.

ZUSAMMENFASSUNG

Acylphosphanoxid Photoinitiatoren, wie Monoacylphosphan- und Bis(acyl)-phosphanoxide (MAPOs und BAPOs) hatten in den letzten Jahren einen signifikanten Einfluss auf den Fortschritt in der photochemischen Härtung von Lacken. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es neue Synthesewege zur Darstellung von funktionalisierten Acylphosphanoxiden zu untersuchen, die in ökologischer und ökonomischer Hinsicht konkurrenzfähig sind.

Die Verbindung Bismesitylhydrogenphosphan ($\text{HP}(\text{COMes})_2$) wurde als vielseitiges Ausgangsmaterial in der Synthese von BAPOs mit einem breiten Spektrum an Funktionalitäten identifiziert. Ausserdem kann dieser thermisch stabile Feststoff an der Luft gelagert werden.

Phospha-Michael Additionen von Acylphosphanen an einer repräsentativen Auswahl von Olefinakzeptoren wurden eingehend untersucht. Im Verlauf dieser Reaktionen wird eine Phosphor-Kohlenstoff Bindung zwischen dem Acylphosphan und einem aktivierten Olefin gebildet. Katalytische Mengen an Base ermöglichen den Protontransfer vom Phosphanedukt zum Additionsprodukt. Diese neue Synthesemethode erlaubt einen einfachen Zugang zu hochfunktionalisierten Mono- und Bis(mesityl)phosphanen (MAPs und BAPs).



Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von MAPs und BAPs mittels phospha-Michael Addition.

Unter optimierten Reaktionsbedingungen wurden $\text{HP}(\text{COMes})_2$ und ein Olefinakzeptor zu gleichen Teilen in dme bei Raumtemperatur umgesetzt. Zudem wurde eine katalytische Menge an Triethylamine (5 bis 10 Mol-%) zugesetzt. Ein stufenweiser Mechanismus wird angenommen, wobei im ersten Reaktionsschritt das Acylphosphan von der Base deprotoniert wird und das entsprechende phospha-Enolat gebildet wird. Anschliessend folgt eine konjugierte 1,4-Addition an die aktivierte Kohlenstoff-Kohlenstoff

Doppelbindung. Schliesslich wird das Enolat Additionsprodukt protoniert. Formal handelt es sich hierbei um eine Hydrophosphanierung.

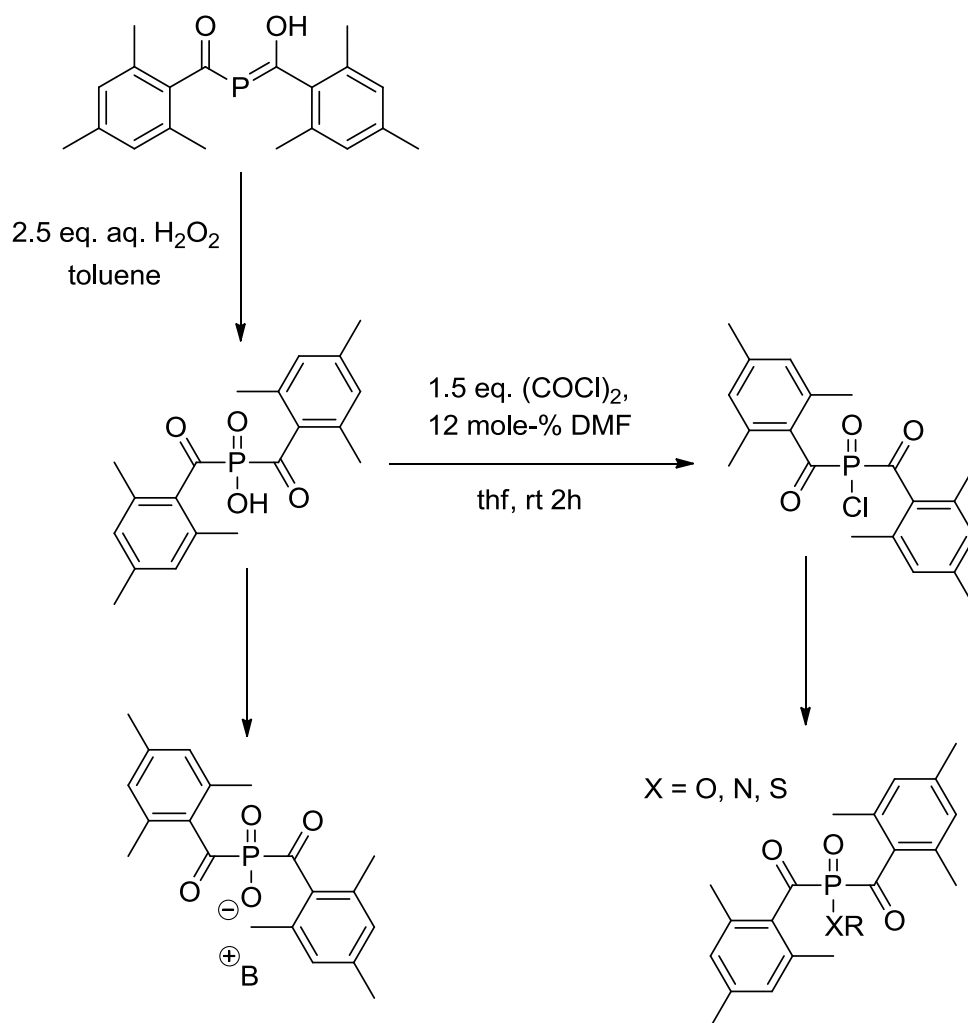
Durch Oxidation des dreiwertigen Phosphoratoms können die so erhaltenen BAPs und MAPs einfach in die entsprechenden BAPO und MAPO Photoinitiatoren überführt werden. Die UV/Vis Absorptionseigenschaften von unterschiedlich funktionalisierten BAPOs sind vergleichbar. Daher ist es möglich, die Eigenschaften der BAPOs einer bestimmten Anwendung entsprechend anzupassen, ohne die elektronischen Eigenschaften des BAPO Fragments zu verändern. Zum Beispiel können Formulierungen, welche Acrylate enthalten, mit dem Triethylaminsalz des Acylphosphans vermischt werden, um durch Addition *in situ* die gewünschte Menge an BAP zu erzeugen. Die anschliessende Oxidation durch den Luftsauerstoff führt zum entsprechenden BAPO. Diese Methode ist einfach durchzuführen und das gleiche phosphorhaltige Edukt kann für verschiedene Formulierungen eingesetzt werden.

Des Weiteren kann $\text{HP}(\text{COMes})_2$ an die C=N Doppelbindung von elektrophilen, ungesättigten Systemen – wie Iminiumsalzen, Isocyanaten und Carbodiimiden – addieren. Bis(mesityl)phosphinoformamid, welches aus DCC erhalten wird, lagert jedoch zu einem neuen Typ von Phosphaalken um.

Eine einfache Methode mit hohen Ausbeuten zur Darstellung des neuartigen Photoinitiators Bis(mesityl)phosphinsäure (BAPO-OH) ausgehend von $\text{HP}(\text{COMes})_2$ wurde entwickelt. Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine vielseitig einsetzbare Vorstufe in der Synthese hetero-substituierter BAPOs, welche ausgehend von dem entsprechenden Säurechlorid (BAPO-Cl) zugänglich sind. Diese elektrophile Verbindung wurde mit Alkoholen, Aminen und Thiolen umgesetzt, um die entsprechenden hetero-substituierten BAPOs in guten Ausbeuten zu erhalten. Da die funktionelle Gruppe am Phosphor nach dem Oxidationsschritt eingeführt wird, ist diese Methode auch geeignet, wenn die einzuführenden Substituenten gegenüber den üblichen Oxidationsbedingungen empfindlich sind.

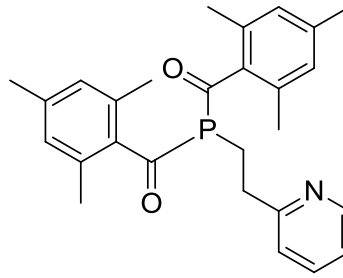
Dank dieser Methode ist ein breites Spektrum an hetero-substituierten BAPOs leicht zugänglich. Diese weisen – abhängig von der Art des Heteroatoms – unterschiedliche elektronische Eigenschaften auf. Aufgrund des sauren Charakters des BAPO-OH können daraus zahlreiche Salze hergestellt werden. Zum Beispiel zeigt das wasserlösliche Natriumsalz $\text{Na}(\text{BAPO-O})$ eine

Rotverschiebung der UV/Vis Absorptionsbande ($n\pi^*$) im Vergleich zu derjenigen von BAPO-OH.



Die Bestrahlung von multi-wave Photoinitiatoren (MWPI) in Gegenwart von Diphenyldisulfid und die Ergebnisse aus CIDNP NMR Untersuchungen zeigen, dass eine selektive Abspaltung der zwei Acylgruppen dieser BAPOs bei unterschiedlichen Wellenlängen möglich ist.

Der zweizählige P,N-Chelatligand *o*-Py-PAP (siehe unten), welcher durch die phospho-Michael Addition von HP(COMes)₂ an *ortho*-Vinylpyridin erhalten wurde, konnte erfolgreich an Cu(I) und Ag(I) koordiniert werden. Ferner konnte ein Rh(I) Komplex mit diesem Ligand synthetisiert werden. Bestrahlung der erhaltenen Komplexverbindungen mit blauem LED Licht oder UV Licht führte zu Farbveränderungen der Reaktionslösungen. Dies lässt das Ablaufen photochemischer Prozesse vermuten.



Schliesslich konnte die photochemische Reduktion von Cu(II) durch BAPO-OH als Reduktionsmittel gezeigt werden. Die Bestrahlung einer wässrigen Reaktionslösung bei Raumtemperatur führte zur Bildung von elementarem Kupfer. Eine zunehmende Konzentration des Stabilisatorreagenzes PVP führt zur Bildung eben kleinerer Kupfer Partikel. Eine hohe Konzentration von PVP ermöglicht die Synthese von Nanodrähten mit einem Durchmesser von $d = 30 \text{ nm}$.