

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (<http://www.ub.tuwien.ac.at>).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (<http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/>).

DIPLOMARBEIT

Photoinitiatoren mit kovalent verknüpften Sensibilisatoren

ausgeführt am Institut für
Angewandte Synthesechemie (Bereich Makromolekulare Chemie)
der Technischen Universität Wien

unter der Leitung von o. Univ. Prof. Dr. Heinrich Gruber
und Dr. Robert Liska als verantwortlich mitwirkendem Universitätsassistenten

durch
Stefan Kopeinig
1170 Wien, Weißgasse 37/1

Wien, am 17.05.2004

Herrn o. Univ. Prof. Dr. H. Gruber, Vorstand des Institutes für Angewandte Synthesechemie, möchte ich an dieser Stelle für die interessante Themenstellung sowie für die Unterstützung danken.

Bei Herrn Dr. Robert Liska möchte ich mich für die ausgezeichnete Betreuung während meiner Arbeit, für die wertvollen Anregungen und für die angenehme Arbeitsatmosphäre besonders bedanken.

Mein Dank gilt auch allen Kolleginnen, Kollegen und Mitarbeitern des Instituts, die ein ausgesprochen angenehmes Umfeld gestaltet haben. Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Laborkollegen DI Bernhard Seidl für das positive Arbeitsklima, für die zahlreichen wertvollen Tipps und die interessanten Diskussionen während meiner Diplomarbeit bedanken.

Mein ganz spezieller Dank gilt meiner gesamten Familie und besonders meiner Mutter für die Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Abstract

This diploma thesis is concerned with the synthesis and photo chemical investigation of photo initiators (PI) covalently bound to photo sensitizers (PS). Connecting the two components PI and PS in a single molecule allows an increase in excitation transfer rate provided that the PS exhibits slightly higher triplet energy than the PI. This effect is a result of the immediate vicinity of the two components and was found in a combination, consisting of a hydroxybenzophenone as PS and a hydroxyalkylphenone as PI. Linking the two components covalently was accompanied by significantly enhanced photo activity compared to the physical mixture. The effect was especially pronounced after selective excitation of the PS and at low PI concentration. Due to these results derivatives of this PI-PS system were synthesised and investigated using UV spectroscopy as well as photo differential scanning calorimetry (photo-DSC). The latter allowed broadband and selective excitation experiments of the new initiators. Again it was found that the new PI exhibit significantly enhanced photo activity compared to their physical mixtures. Moreover, the results are leading to the assumption, that the excitation of the PI is partially transferred back to the PS due to very similar triplet energies of the components.

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
Einleitung	1	
Problemstellung	18	
Allgemeiner Teil	20	
Experimenteller Teil	89	
	Allg. Teil	Exp. Teil
1. Synthese der Photoinitiatoren (PI)		
1.1. Verknüpfungen von Hydroxybenzophenonen mit Irgacure 2959	20	
1.1.1. Synthese von 1-{4-[2-(4-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-phenyl}-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on (1)	22	89
1.1.1.1. Synthese von Toluolsulfonsäure-2-[4-(2-hydroxy-2-methyl-1-oxo-propyl)-phenoxy]ethylester (4)		89
1.1.1.2. Synthese von 1-{4-[2-(4-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-phenyl}-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on (1)		91
1.1.2. Synthese von 2-Hydroxy-1-(4-{2-[4-(4-{2-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propion-yl)-phenoxy]-ethoxy}-benzoyl)-phenoxy]-ethoxy}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on (2)	23	93
1.1.3. Synthese von 1-{4-[2-(2-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-phenyl}-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on (3)	24	95

1.2.	Verknüpfungen von 4-Hydroxybenzophenon mit Irgacure 184	25
1.2.1.	Verknüpfung über einen C-2 Spacer: Synthese von {1-[2-(4-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-cyclohexyl}-phenyl-methanon (5)	28
1.2.1.1.	Versuch zur Synthese von [1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexyl]-phenyl-methanon (6) unter Verwendung von Ethylensulfit	
1.2.1.2.	Versuch zur Synthese von [1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexyl]-phenyl-methanon (6) unter Verwendung von Cyclohexanon	
1.2.1.3.	Synthese von 1,4-Dioxa-spiro[4.5]decan (8)	96
1.2.1.4.	Synthese von 1-(2-Trimethylsilanyloxy-ethoxy)-cyclohexancarbonitril (9)	97
1.2.1.5.	Versuch zur Synthese von [1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexyl]-phenyl-methanon (6) durch Umsetzung von 9 mit Phenyl-Magnesiumbromid	
1.2.1.6.	Versuch zur Synthese von [1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexyl]-phenyl-methanon (6) durch Umsetzung von 9 mit Phenyllithium	
1.2.1.7.	Synthese von 1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexancarbonitril (10)	98
1.2.1.8.	Synthese von Toluol-4-sulfonsäure 2-(1-cyano-cyclohexyloxy)-ethyl ester (11)	99
1.2.1.9.	Synthese von 4-(2-Phenyl-[1,3]dioxolan-2-yl)-phenol (12)	100
1.2.1.10.	Versuch zur Synthese von 1-{2-[4-(2-Phenyl-[1,3]dioxolan-2-yl)-phenoxy]-ethoxy}-cyclohexancarbonitril (13)	
1.2.1.11.	Versuch zur Synthese von 1-[2-(4-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-cyclohexancarbonitril (14)	
1.2.2.	Verknüpfung über einen C-1 Spacer: Versuch zur Synthese von (1-Benzoyloxy-cyclohexyl)-phenyl-methanon (16)	42
1.2.3.	Verknüpfung über einen C-3 Spacer: Versuche zur Synthese von {1-[3-(4-Benzoyl-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy]-cyclohexyl}-phenyl-methanon (19)	43
1.2.3.1.	Versuch zur Synthese von (1-Oxiranylmethoxy-cyclohexyl)-phenyl-methanon (17)	
1.2.3.2.	Synthese von (4-Oxiranylmethoxy-phenyl)-phenyl-methanon (18)	101
1.2.3.3.	Versuch zur Synthese von {1-[3-(4-Benzoyl-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy]-cyclohexyl}-phenyl-methanon (19) unter Verwendung von BF ₃ -Et ₂ O	
1.2.3.4.	Versuch zur Synthese von {1-[3-(4-Benzoyl-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy]-cyclohexyl}-phenyl-methanon (19) unter Verwendung von BiCl ₃	
1.2.3.5.	Versuch zur Synthese von {1-[3-(4-Benzoyl-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy]-cyclohexyl}-phenyl-methanon (19) unter Verwendung von Mg(ClO ₄) ₂	

2.	Prüfung der Photoinitiatoren	
2.1.	UV-Vis-Spektroskopie	51
2.1.1.	UV-Spektren von PI 1 und Referenzen	54
2.1.2.	UV-Spektren von PI 2 und Referenzen	58
2.1.3.	UV-Spektren von PI 3 und Referenzen	59
2.2.	Prüfung der PI durch Photo-DSC	61
2.2.1.	Auswahl eines geeigneten Monomers für die Polymerisation	65
2.2.2.	Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen in Acrylsäure-2-butyl-carbamoyloxy-ethyl-ester (ABC)	68
2.2.2.1.	Messergebnisse von PI 1 im Acrylat ABC	68
2.2.2.2.	Messergebnisse von PI 2 im Acrylat ABC	71
2.2.2.3.	Messergebnisse von PI 3 im Acrylat ABC	74
2.2.2.4.	Vergleich der kovalent verknüpften Initiatoren 1, 2 und 3 in ABC	76
2.2.3.	Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen im Acrylat EB 810	79
2.2.3.1.	Messergebnisse von PI 1 im Acrylat EB 810	79
2.2.3.2.	Messergebnisse von PI 2 im Acrylat EB 810	81
2.2.3.3.	Messergebnisse von PI 3 im Acrylat EB 810	84
2.2.3.4.	Vergleich der kovalent verknüpften Initiatoren 1, 2 und 3 in EB 810	86
	Material, Geräte, Analysen	103
	Zusammenfassung	105
	Abkürzungen	108
	Literaturverzeichnis	110

Einleitung

Bei der Härtung von Lack- und Harzformulierungen gilt nicht nur das aus ökonomischer und ökologischer Sicht optimale Verfahren anzuwenden, sondern auch für dessen Komponenten maßgeschneiderte Systeme zu liefern. Moderne Fertigungsverfahren zeichnen sich hierbei durch einen sorgsamem Umgang mit Energie, Rohstoffen und der Umwelt aus. Industrie und Forschung sind daher angehalten, alteingeführte Verfahren, die diesen Ansprüchen nicht mehr genügen, zu adaptieren bzw. durch verbesserte Verfahren zu substituieren. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Beschichtungstechnologie, die einem ständigen Wandel zur Optimierung der Verfahren unterzogen ist. Abbildung 1 gibt einen Überblick über die konventionellen Trocknungsverfahren in der Beschichtungstechnologie.

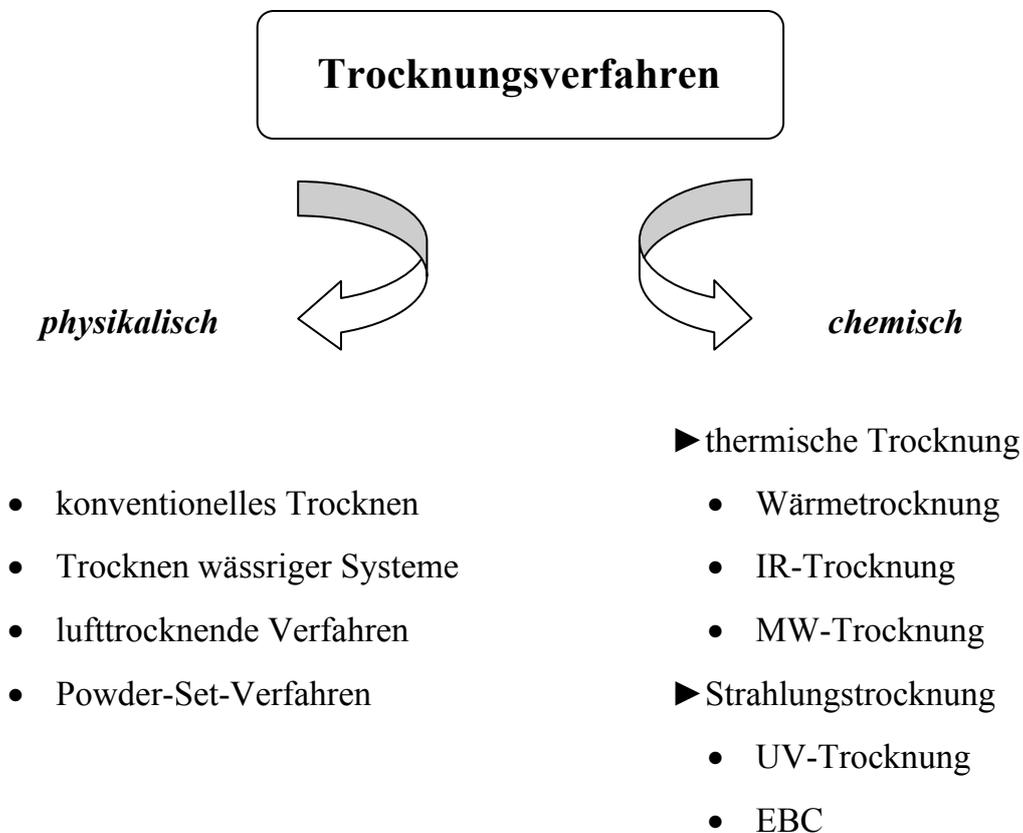


Abbildung 1: Verfahren zur Oberflächenbeschichtung

Althergebrachte Verfahren wie die *konventionelle Trocknung* durch einfaches Abdampfen des Lösungsmittels¹ müssen aus Gründen der Umweltbelastung, Rohstoff- und Energieeinsparung anderen physikalischen und chemischen Trocknungsmethoden weichen.

Bei den physikalischen Trocknungsverfahren sind heute aus Gründen der Umweltfreundlichkeit und Einsparung von Rohstoffen nur mehr das *Powder-Set Verfahren* und das *Trocknen wässriger Systeme* von Bedeutung. Der positive Beitrag zur Energiebilanz ist jedoch mit verringertem Produktionsdurchsatz verbunden.

Unter "chemischer Trocknung" versteht man die durch einen Initiator ausgelöste Polymerisationsreaktion einer Harzformulierung, die aus multifunktionellen niedermolekularen und oligomeren Verbindungen mit polymerisationsfähigen Gruppen besteht. Hierzu gehören die oxidative Trocknung (z.B. peroxidkatalysiert) sowie die *thermisch-* und *strahlungsinduzierte Härtung* von polymerisationsfähigen Beschichtungen².

Im Bereich der *Strahlungstrocknung* hat sich neben der UV-Härtung auch noch *EBC*^{3,4,5} (*Electron beam curing*) durchgesetzt, welches größere Tiefenhärtung und Trocknungsgeschwindigkeiten im Vergleich zu herkömmlichen physikalischen Trocknungsmethoden aufweist. Weiters bietet EBC im Vergleich zur UV-Härtung Vorteile wie initiatorfreie Systeme und hohe Produktionsgeschwindigkeiten, demgegenüber stehen allerdings ein hoher Energieverbrauch und großer apparativer Aufwand, die dieses Verfahren häufig unrentabel machen.

Die großen Vorteile in der *UV - Technologie* liegen im geringen Energieaufwand und Platzbedarf, dem lösungsmittelfreiem Arbeiten, der hohen Produktivität durch extrem hohe Härtungsgeschwindigkeiten, ausgezeichneten Härtungstiefen^{6,7} und der verbesserten Lösungsmittelbeständigkeit der Lackoberfläche bzw. den verbesserten mechanischen Eigenschaften des Films.

Diese Vorteile entschieden in der Praxis für den vermehrten Einsatz der UV-Technologie trotz beträchtlicher Investitionskosten für UV-Anlagen (Quecksilber-Mitteldruck und -Hochdrucklampen), Abschirmvorrichtungen für den Schutz von Augen und Haut und Absaugvorrichtungen für das gebildete Ozon.⁸

Folgende Auflistung⁹ gibt einen eindrucksvollen Überblick über die Bereiche, in denen sich die UV-Technologie etablieren konnte:

- Dekorative Schichten

- Bucheinbände, Plakate, Schallplattenhüllen
 - strukturierte Dekorbeschichtungen auf PVC-Fußböden
 - Holz- und Folienlacke, Leder- und Textilbeschichtungen
 - künstliche Fingernägel

- Schutzschichten

- Kratzschutzbeschichtungen für Polycarbonatfolien und Kunststofflinsen
 - hitzebeständige Lacke
 - Korrosionsschutz, Rückseitenbeschichtungen von Spiegeln
 - elektrophoretische Metalllacke
 - Wetter- und Lichtschutzlacke, Schutzlacke für Farbfotos

- Drucktechnik

- Druckplattenherstellung, Druckfarben
 - Farbfolien und Empfangsschichten für Thermotransferdruck
 - Siebdruckfarben, z.B. für Folientastaturen
 - Blindenschriftdruck

- Optik

- Schutzlacke für Lichtleitfasern, Lichtleitfaserverkabelung
 - Schutzschichten für CD, Bildplatten und Prägehologramme
 - Herstellung asphärischer Linsen für CD-Abspielgeräte
 - Lichtwellenleiter und Linsen für integrierte Optik
 - Kontaktlinsen

- Elektronik

- Haftschichten, Ätzresists, Lötstoplacke für Leiterplatten
 - Lötlacke, Isolierlacke, Einbettmassen
 - Schutzschichten für Mikroschaltkreise und Fotomasken

- Haft- und Trennschichten, Bindemittel
 - Haftgrundierungen
 - Klebeschichten für Verbundglas, Linsenkitte
 - Bindemittel für keramische Vorformkörper
 - Selbstklebeetiketten, Silikontrennpapiere

- Verschiedenes
 - Zahnfüllmassen
 - Dichtmassen, Straßenmarkierungsfarben
 - Stereolithographie (direkte Überführung von Bildschirmenwürfen in räumliche Kunststoffmodelle)
 - Polymerdisperse Flüssigkristallfolien - PDLC
 - Anisotrope ("flüssigkristalline") Polymere
 - Klebeabdeckrahmen für Automobilfenster
 - Wasserabstoßende, atmungsaktive Folien für Wetterschutzkleidung

Die Funktionsweise des UV-Härtungsprozesses beruht auf der Tatsache, dass die Strahlungseinwirkung dazu benutzt wird, eine hohe, augenblicklich vorhandene Konzentration initiierender Radikale zu schaffen. Diese pflanzen sich in einem freien Radikalkettenmechanismus fort und erlauben extrem hohe Umwandlungsgeschwindigkeiten¹⁰.

UV-härtende Lackformulierungen sind "maßgeschneiderte" Systeme, die je nach Anwendungsfall aus folgenden Komponenten bestehen⁸:

- Reaktive Oligomere und Polymere
 - ungesättigte Polyester
 - acrylierte Polyester, Polyether, Epoxydharze und Polyurethane

- Reaktive Verdüner
 - Acryl- und Methacrylsäureester
 - di-, tri- und tetrafunktionelle Acrylate
 - Styrol
 - mono- und/oder polyfunktionelle Vinylmonomere

- UV-aktive Verbindungen
 - Photoinitiatoren
 - Sensibilisatoren

- Additive
 - Stabilisatoren
 - Inhibitoren
 - Füllstoffe
 - Weichmacher
 - Antioxidantien
 - Verlaufhilfsmittel
 - Netzmittel
 - Mattierungsmittel
 - Thixotropierungsmittel
 - Pigmente

Die *reaktiven Oligomere* und *Polymere* bestimmen vor allem die mechanischen und optischen Eigenschaften, wie z.B. Kratz-, Biege- und Haftfestigkeit sowie Durchlässigkeit und Glanz.

Für die Einstellung der gewünschten Viskosität sowie als Vernetzer dienen die sogenannten *reaktiven Verdüner*. Sie beeinflussen zusätzlich Vernetzungsgrad, Flexibilität und Elastizität des ausgehärteten Films^{8,11}. Einige gängige Vertreter sind neben Styrol 1,4-Butandiol diacrylat (BDDA), 1,6-Hexandiol diacrylat (HDDA), Trimethylolpropan triacrylat (TMPTA) und Pentaerythrit tri- und tetraacrylat.

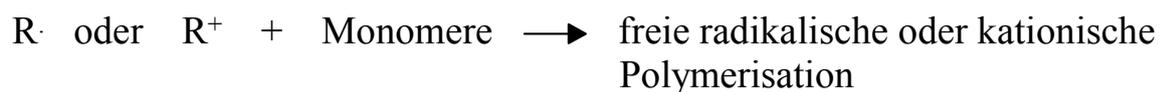
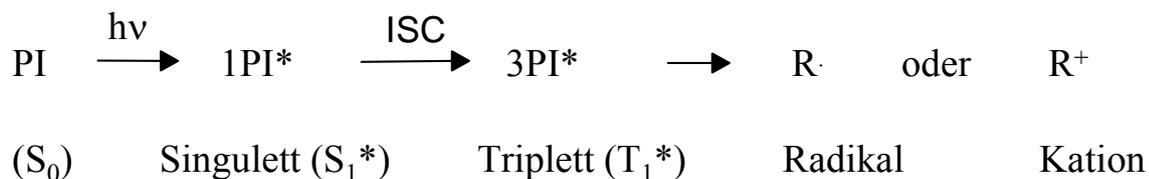
Der Photoinitiator (PI), als *UV-aktive Verbindung*, die Schlüsselkomponente solcher Formulierungen, wandelt die aufgenommene Strahlungsenergie in chemische Energie um und löst durch Radikalbildung die Polymerisation aus. Dieser Prozess verläuft in drei Stufen⁸:

1. Bildung des chemisch reaktiven angeregten Zustandes des Initiatormoleküls durch direkte Lichtabsorption bzw. durch Energieübertragung von einem photochemisch angeregten Photosensibilisator¹²
2. Bildung der Startradikale aus dem angeregten Zustand entweder durch
 - a) Photofragmentierung infolge α - oder β -Spaltung^{13,14}
 - b) Wasserstoffabstraktion von einem Wasserstoffdonor^{15,16}
 - c) oder Elektronentransfer¹⁷

3. Kettenstart durch Reaktion der Startradikale mit reaktiven Monomeren und Oligomeren^{18,19}

Die Einwirkung von UV-Strahlung bewirkt in Molekülen Anregungsvorgängen. Hierfür müssen die Hauptemissionsbanden der UV-Lampe möglichst gut mit den Absorptionsbanden des Initiators übereinstimmen. Für die Aufnahme von Energie benötigt der Photoinitiator chromophore Gruppen, meist Mehrfachbindungssysteme mit C=O- oder C=N-Doppelbindungen, die Elektronenübergänge von $\pi \rightarrow \pi^*$ oder $n \rightarrow \pi^*$ ermöglichen, wobei letztere für die UV-Technologie ausschlaggebend sind.²⁰

Im ersten Schritt geht das im Singulett-Grundzustand (S_0) befindliche Elektronenpaar durch Absorption von Strahlung ($h\nu$) in den angeregten Singulettzustand (S_1^*) über²¹.



Dieser kurzlebige Zustand ($< 10^{-8}$ s) kann kaum photochemische Reaktionen initiieren. Er kann seine Energie wieder durch Fluoreszenz oder durch strahlungslose Deaktivierung abgeben. Durch "inter system crossing" (ISC) kann der entscheidende Übergang in den Triplettzustand (T_1^*) erfolgen (Abbildung 2: vereinfachtes Jablonski-Schema), von dem das Molekül zu T_1 relaxiert.

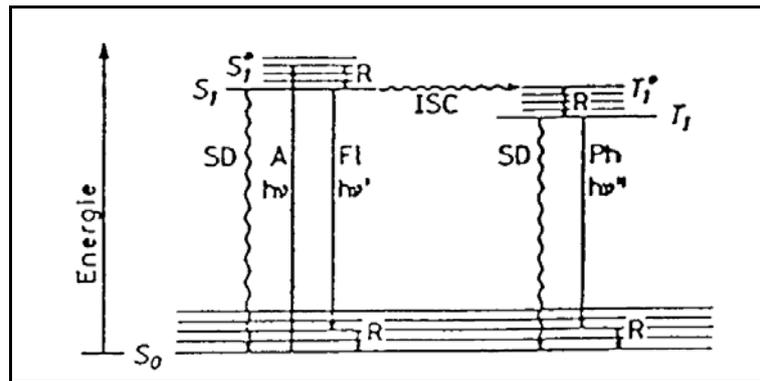


Abbildung 2: vereinfachtes Jablonski-Schema

- A Absorption, Anregung
- Fl Fluoreszenz
- SD Strahlungslose Deaktivierung
- Ph Phosphoreszenz
- R Relaxation (Thermalisierung)
- ISC Inter System Crossing

Die jeweils über den Zuständen S_0 , S_1 , u. T_1 liegenden höherenergetischen Zustände kommen durch Schwingungs- u. Rotationsenergie-Überschüsse zustande.

gerade Pfeile: Strahlungsprozesse

geschlängelte Pfeile: strahlungslose Prozesse

In den Tripletzuständen, die auch durch eine entscheidend längere Lebensdauer gekennzeichnet sind (ca. 10^{-6} s), besitzen die Elektronenpaare gleichgerichteten Spin, wodurch das Molekül Eigenschaften eines Biradikals aufweist. Von diesem Tripletzustand kann Radikalbildung erfolgen, die aber in Konkurrenz zur strahlungslosen Deaktivierung, Phosphoreszenz oder bimolekularen Löschprozessen - z.B. durch Sauerstoff oder bestimmte Monomere - stehen können. Die Bildung von Radikalen erfolgt durch Photofragmentierung. Je nach ihrer Stabilität können die Radikale weiter zerfallen, rekombinieren, Kettenabbruchs- und Übertragungsreaktionen oder aber eine Polymerisation auslösen²².

Photoinitiatormoleküle enthalten mindestens eine aromatisch substituierte Carbonylgruppe¹⁰, nach deren Stellung zur Bruchstelle die Einteilung der Photoinitiatortypen erfolgt. Grundsätzlich unterscheidet man mono- (Typ I) und bimolekulare (Typ II) Zerfallstypen. Zum Typ I zählen die sogenannten α -Spalter, zu

Typ II die Gruppen der Wasserstoffabstraktoren und Elektronenübergangsinitiatoren^{20,21}.

Bei den α -Spaltern erfolgt direkt neben der Carbonylgruppe eine homolytische Bindungsspaltung, sodass zumeist ein Arylcarbonylradikal die Polymerisation startet. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe (Abbildung 3)²³ sind Benzoinether (I), Dialkoxyacetophenone (II), Hydroxyalkylphenone (III), Benzoylphosphinoxide (IV), Benzoyloximester (V), Morpholinoketone (VI) und Aminoketone (VII).

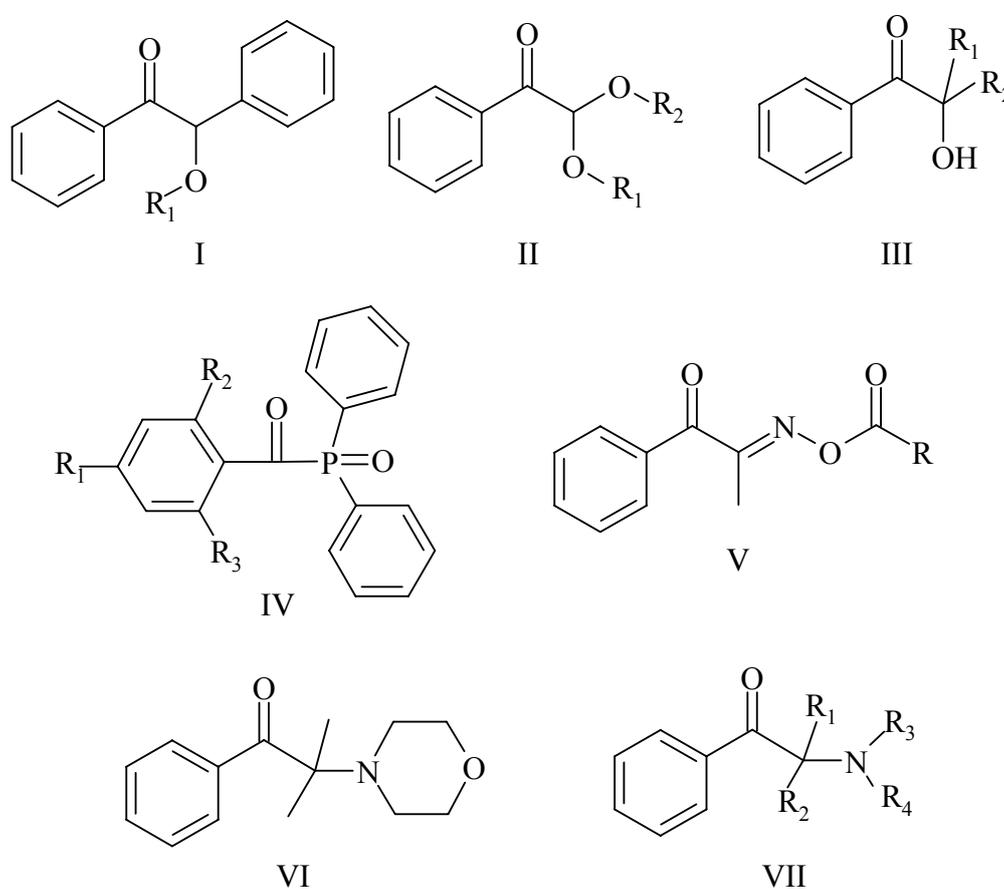


Abbildung 3: Typ I Photoinitiatoren

Abbildung 4 zeigt das typische Zerfallsschema des Typ I Photoinitiators Darocur 1173[®] der Firma Ciba-Geigy.

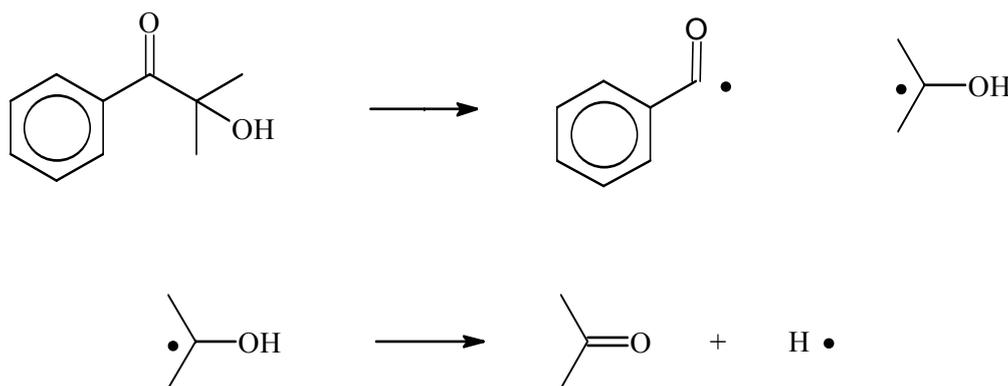


Abbildung 4: Zerfallsschema des Typ I PI Darocur 1173[®]

Photoinitiatoren, die durch Wasserstoffabstraktion Radikale bilden, zählen zum Typ II. Sie reagieren bimolekular, indem Wasserstoff auf das energetisch angeregte Keton übertragen wird. Die entsprechenden Photoinitiatoren²³ sind in Abbildung 5 dargestellt. Benzophenone (VIII), Thioxanthone (IX), Anthrachinone (X), Xanthone (XI), Dibenzosuberone (XII), Fluorenone (XIII), Benzile (XIV), Ketocoumarine (XV) und Campherchinone (XVI).

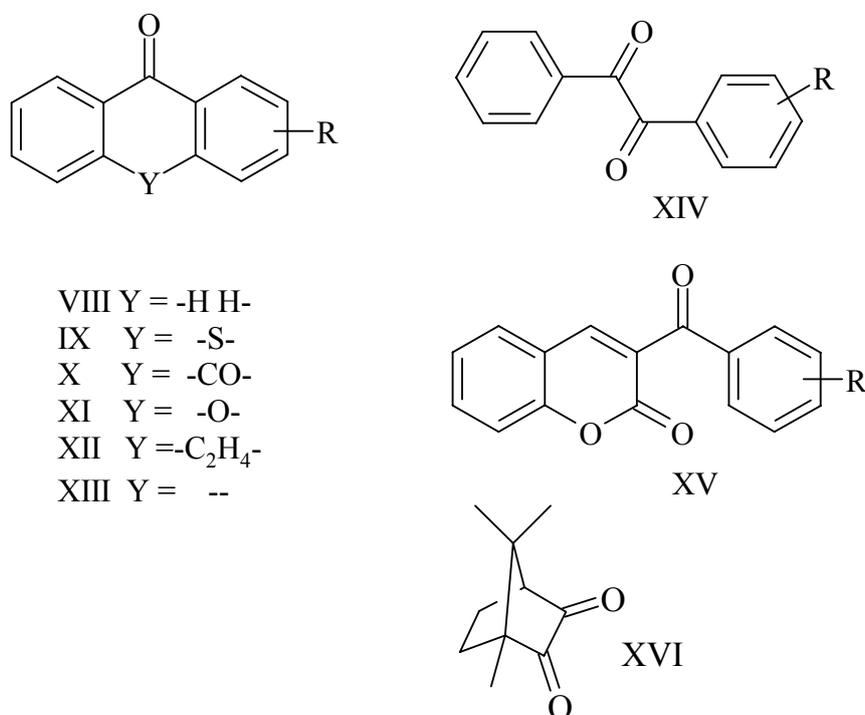


Abbildung 5: Typ II Photoinitiatoren

Als Elektronendonatoren dienen Amine oder Schwefelverbindungen aber auch Alkohole und Ether, die ein Elektron unter Bildung von zwei Radikationen an den Photoinitiator abgeben können und in einem 2. Schritt durch Protonentransfer Radikale bilden. Abbildung 6 zeigt diesen Mechanismus anhand von Benzophenon.

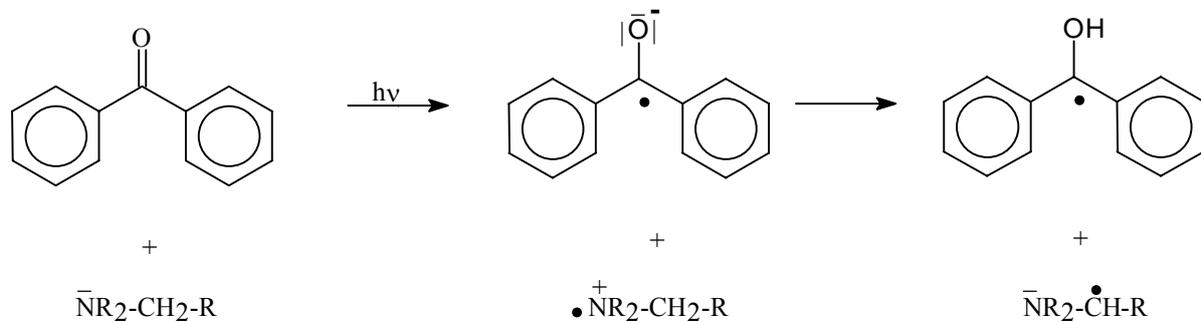


Abbildung 6: Elektronenübertragung und Protonentransfer durch tert. Amine auf Benzophenon

Untersuchungen zeigten, dass nicht der Photoinitiator, sondern der Cointiator, das tertiäre Amin, die Polymerisation auslöst²⁴.

Die Photoinitiatoren vom Typ I haben den Vorteil der Monomolekularität der Reaktion. Der Zerfall ist hier eindeutig, die Lebensdauer des angeregten Zustandes muss nur gering sein, da dieser nicht bis zu einer Kollision mit anderen Molekülen aufrechterhalten werden muss, was zu einer hohen Spaltungsrate und damit zu rascherer Härtung führt²⁰.

Der dritte Schritt der Photoinitiierung ist der Kettenstart durch Reaktion eines Startradikals mit reaktiven Mono- und Oligomeren. Dabei müssen Initiator und reaktiver Verdünner gut aufeinander abgestimmt sein. Nicht nur wegen der Viskosität des Systems, die bei bimolekularen Reaktionen während des Härtungsprozesses eine große Rolle spielt, sondern auch bei Harzen auf Styrolbasis, in denen der reaktive Verdünner (Styrol) auf die hochreaktiven α -Hydroxyalkylphenone die Wirkung eines Quenchers hat. Das heißt, das Initiatormolekül gibt seine absorbierte Energie, noch bevor es den Triplettzustand erreicht, an das Styrol ab.

Obwohl die Technik der Härtung von Lack- und Harzformulierungen schon seit vielen Jahrzehnten industriell eingesetzt wird, gibt es aus technologischer Sicht großen Bedarf im Hinblick auf die Optimierung des Härtungsprozesses und insbesondere der Schlüsselkomponente, dem Photoinitiator. Die derzeit kommerziell erhältlichen Photoinitiatoren haben den entscheidenden Nachteil nur einen relativ kleinen Bereich der UV-Strahlung nutzen zu können.

Die meist ineffiziente Anregung des Initiators durch UV-Strahlung kann durch die Verwendung eines Sensibilisators verbessert werden. Dabei erfolgt ein Energietransfer vom Sensibilisator (PS) auf den Initiator (PI). Das Funktionsprinzip der Energieübertragung mit darauf folgender Generierung von Radikalen ist in Abbildung 7 dargestellt.

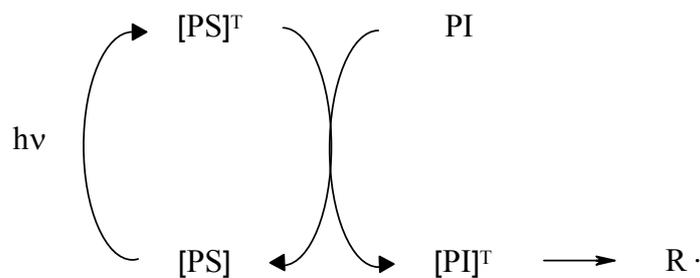


Abbildung 7: Generierung von Radikalen durch Sensibilisierung.

Der Einsatz von Sensibilisatoren hat jedoch neben der direkten Anregung in den Triplettzustand einen weiteren entscheidenden Vorteil. Im Falle von unterschiedlichen Lagen der Absorptionsmaxima ergänzen sich die Absorptionsbanden von Initiator und Sensibilisator und erweitern dadurch den Wellenlängenbereich, durch den eine Anregung erfolgen kann.

Damit eine effiziente Anregung in den Triplettzustand erfolgen kann, müssen zwei Grundvoraussetzungen für den Sensibilisator zutreffen. Zunächst muss die Quantenausbeute des Sensibilisators möglichst hoch, also gegen 1 sein, welches unter anderem auf Benzophenone und Campherchinone zutrifft. Zweites Kriterium ist das Energieniveau des Triplettzustandes. Allgemein gilt, dass eine Energieübertragung nur dann effektiv ist, wenn der angeregte Zustand des Donors (Sensibilisators) eine höhere

Triplettenenergie aufweist, als der angeregte Zustand des Akzeptors (Initiators). Je länger der Sensibilisator im angeregten Zustand bleibt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Energietransfer zur Anregung des Initiators führt. Für den Mechanismus der Energieübertragung sind unterschiedliche Modelle²⁵ publiziert worden. Drei davon sind im Folgenden kurz beschrieben.

*Strahlungsmechanismus (trivialer Mechanismus):*²⁵

Beim Strahlungsmechanismus emittiert der Donor und das emittierte Licht wird vom Akzeptor absorbiert, der dadurch in den angeregten Zustand übergeht. Voraussetzung dafür ist eine möglichst gute Überlappung der Emissionsbande des Donors mit der Absorptionsbande des Akzeptors.

*Resonanzmechanismus (Coulomb-Mechanismus, Dipol-Dipol-Mechanismus):*²⁵

Die Anregung des Donors und des Akzeptors durch Licht werden von der Änderung des Dipolmomentes zu einem Übergangsmoment begleitet. Diese Übergangsmomente können nach dem Coulomb-Gesetz miteinander wechselwirken. Durch diese Kopplung entsteht eine ähnliche Situation wie zwischen einem Sender und einem Empfänger, zwischen denen Energie nur bei einer gemeinsamen Frequenz, nämlich der Resonanzfrequenz, übertragen werden kann.

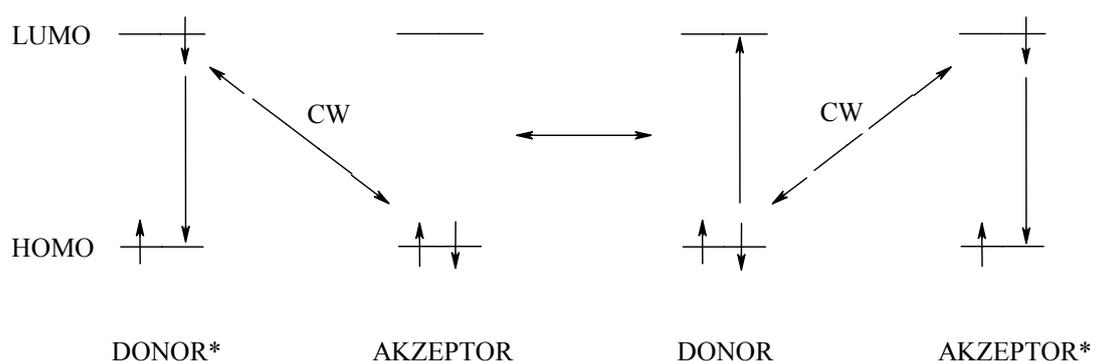


Abbildung 8: Energieübertragung nach dem Resonanzmechanismus;

CW = Coulomb-Wechselwirkung

Der günstigste Fall ist dann gegeben, wenn die Energiedifferenzen $E(D^*-D)$ und $E(A^*-A)$ gleich sind. Besonderes Merkmal dieses Mechanismus ist, dass die beiden

Systeme nicht in stofflichem Kontakt miteinander stehen müssen, was den Resonanzenergietransfer über Entfernungen von 10 bis 15 nm möglich macht.

*Austauschmechanismus:*²⁵

Beim Austauschmechanismus erfolgt die Energieübertragung durch die Überlappung der Orbitale der beiden beteiligten Systeme. Im Gegensatz zum Resonanzmechanismus ist der Austauschmechanismus daher nur bei einem Abstand von $r_{DA} = 0.7 - 1$ nm effektiv. Wie in Abbildung 9 beschrieben, werden zwischen den beiden Systemen Elektronen ausgetauscht. Dabei können Grenzfälle erwartet werden, bei denen die Schritte ① und ② synchron, aber auch asynchron erfolgen können.

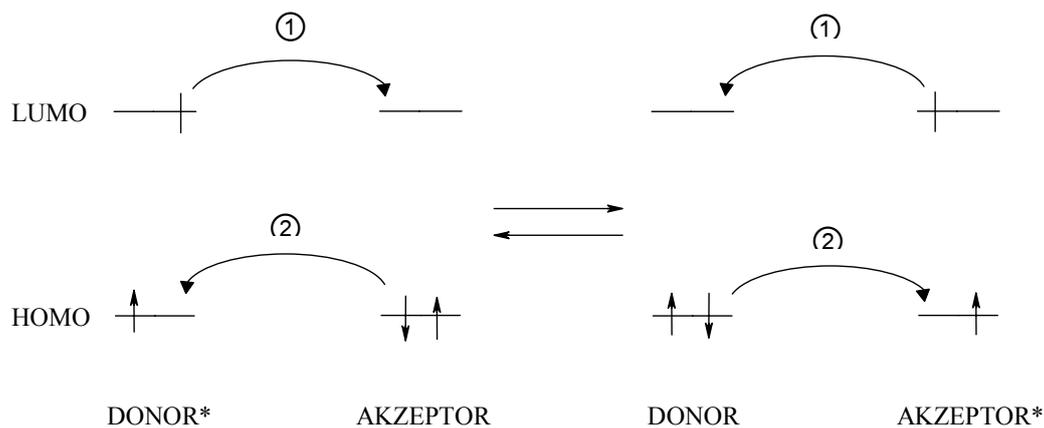


Abbildung 9: Energieübertragung nach dem Austauschmechanismus

Sofern die HOMO-LUMO-Energieabstände in beiden wechselwirkenden Systemen gleich oder ähnlich sind, kann auch die Rückübertragung der Energie auf den Donor wesentlich werden, so dass die Effektivität der Sensibilisierung des Akzeptors trotz hoher Übertragungsgeschwindigkeit klein sein kann.

Um den Effekt der Sensibilisierung zu nutzen, wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl von physikalischen Mischungen von Initiatoren und Sensibilisatoren erforscht^{26,27}. Die sensibilisierende Wirkung von Thioxanthonen auf eine große Bandbreite von Typ I Photoinitiatoren wurde durch Fouassier²⁶ *et al.* untersucht. Dabei wurden unter anderem gängige Photoinitiatoren durch Substitution von CH₃O-, CH₃S- und (CH₃)₂N-Gruppen in para-Position des aromatischen Ringes modifiziert, was von einer Änderung der Triplettenergie (E_T) begleitet war. Dabei wurde festgestellt, dass die Kombination des PI (XVII) ($E_T = 264$ kJ/mol)²⁶ mit dem Thioxanthon (XVIII) ($E_T = 264$ kJ/mol)²⁶ als Sensibilisator, zu einer beträchtlichen Steigerung der Energieübertragungsrate führte.

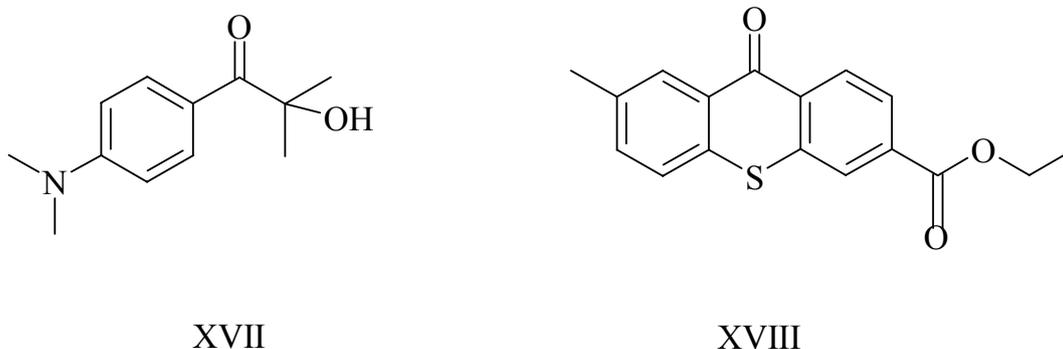


Abbildung 10: Erhöhung der Energieübertragungsrate im System (XVII) als PI in Kombination mit dem Thioxanthon (XVIII) als Sensibilisator

In Arbeiten von Dietliker²⁷ wurden ebenfalls Thioxantheone als Sensibilisatoren verwendet, wobei diese vor allem mit Morpholinoketonen als Initiatoren in physikalischer Mischung eingesetzt wurden. Dabei wurde festgestellt, dass gleiche Massenteile der Kombination Thioxanthon (IXX) ($E_T = 255$ kJ/mol)²⁷ und Morpholinoketon (XX) ($E_T = 255$ kJ/mol)²⁷ zu beträchtlichen Effizienzsteigerungen im Vergleich zu den einzelnen Komponenten führte.

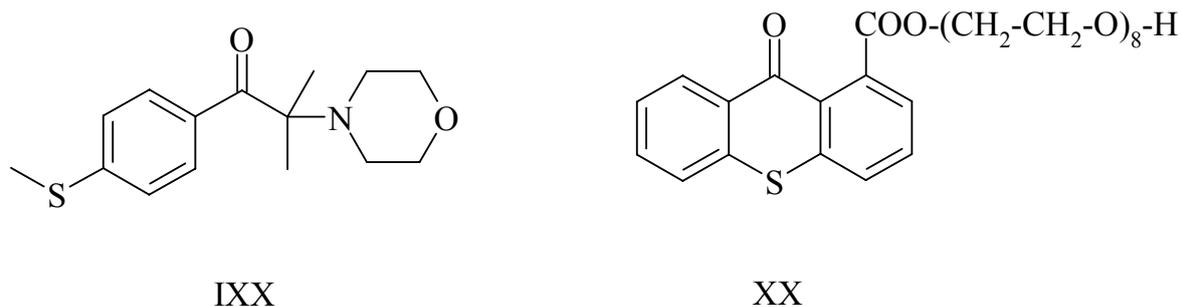
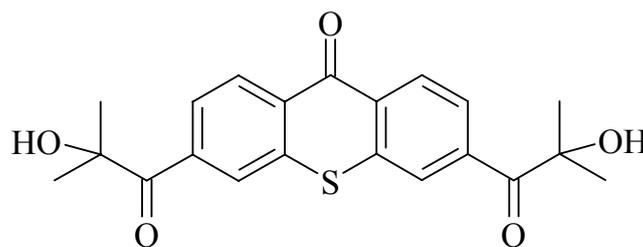


Abbildung 11: Effizienzsteigerung in physikalischer Mischung von Morpholinoketon (IXX) mit Thioxanthon (XX) gegenüber den einzelnen Komponenten.

Aus den Modellen der Mechanismen von Energieübertragungen geht hervor, dass der räumlichen Nähe zwischen Initiator und Sensibilisator eine besondere Bedeutung zukommt. Die Vereinigung von Initiator und Sensibilisator in einem Molekül sollte daher einen großen Vorteil gegenüber der physikalischen Mischung versprechen.

Aus diesem Grund wurde in Arbeiten von Carlini²⁸ (1-Hydroxy-cyclohexyl)-phenylmethanon als Photoinitiator und Benzophenon als Sensibilisator über eine als Träger fungierende Polymerkette verknüpft. In ähnlicher Weise erfolgte die Kombination von acrylatmodifizierten Thioxanthonen mit Aminoalkylphenonen als Copolymere²⁸. In beiden Fällen wurden starke Zunahmen der Energieübertragungsraten im Vergleich zu den physikalischen Mischungen festgestellt. Nachteilig ist jedoch, dass das gebildete Radikal an die Polymerkette gebunden ist, und dadurch aus Diffusionsgründen schlechter initiiert.

Ein anderer interessanter Ansatz zur Steigerung der Effizienz von Initiatoren ist die Vereinigung der Funktion als Sensibilisator und Initiator in einem Chromophor. Ein Beispiel dafür stellt Verbindung (XXI)²⁹ dar, bei der der aromatische Ring gleichzeitig als Bestandteil eines Hydroxyalkylphenons (PI) sowie eines Thioxanthon (PS) fungiert.



XXI

Abbildung 12: PI und PS in einem Chromophor

Durch diese Art der Modifikation wurden allerdings die Triplettenergieniveaus beider Carbonylgruppen derart beeinflusst, sodass kein effizienter Initiator erhalten wurde.

Verknüpfung von PI und PS über nichtkonjugierte Spacer:

Eine Möglichkeit Initiator und Sensibilisator zu verbinden, ohne dadurch die Triplettenergie der Komponenten wesentlich zu beeinflussen, besteht durch die Verknüpfung über nichtkonjugierte Spacer. Beispiele dafür sind Verbindung (XXII) und PI **1** in Abbildung 13. Die angeführten Triplettenergien beziehen sich auf die Komponenten der Systeme.

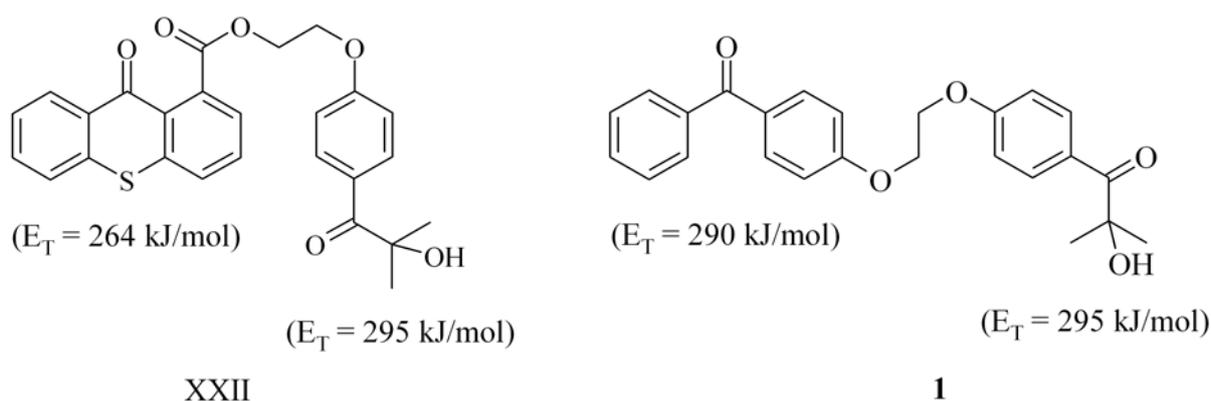


Abbildung 13: Kombinationen des PI Irgacure 2959 mit Sensibilisatoren ähnlicher Triplettenergie über nichtkonjugierte Spacer.

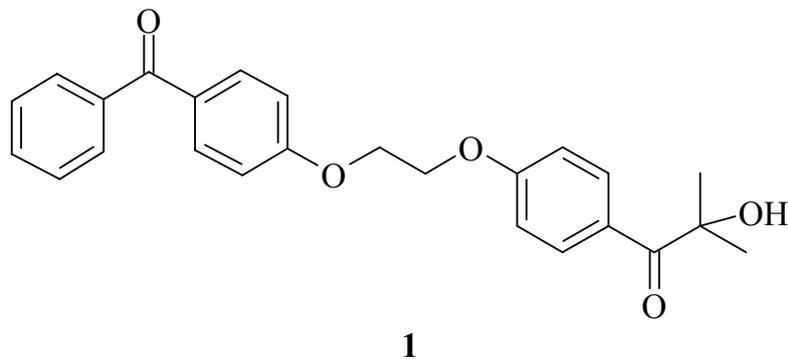
Verbindung (XXII) wurde zwar von Köhler und Ohngemach³⁰ als effizienterer Photoinitiator verglichen zur physikalischen Mischung beschrieben, allerdings kann von keiner Sensibilisierung ausgegangen werden, da das Triplettenergieniveau des Initiators um ca. 30 kJ/mol über dem des Sensibilisators liegt³¹.

Eine Annäherung der Energieniveaus wurde durch PI **1** erreicht³². Dabei wurde festgestellt, dass die Bestrahlung dieses kovalent verknüpften PI mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm zu deutlich höheren Polymerisationsraten im Vergleich zur physikalischen Mischung führte. Da bei dieser Wellenlänge praktisch nur der Sensibilisator angeregt wurde, muss die Steigerung der Polymerisationsrate das Resultat einer verstärkten Energieübertragung vom Sensibilisator auf den Initiator gewesen sein.

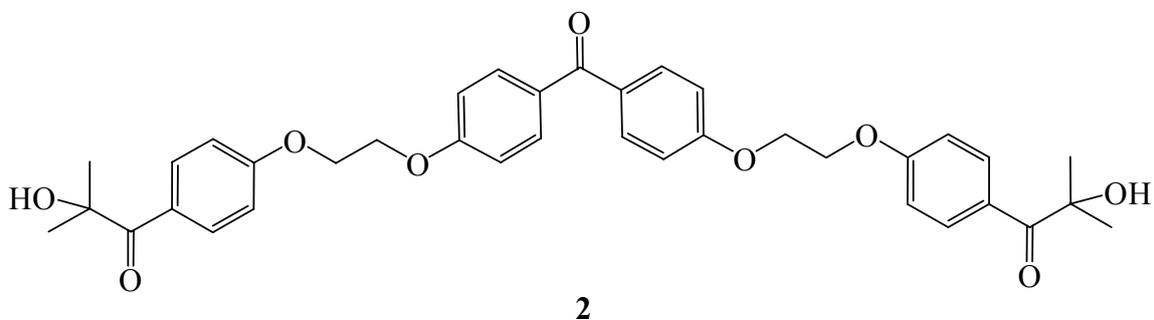
Da der Sensibilisator durch den Energietransfer nicht verbraucht wird, wäre die Aktivierung eines zweiten, ebenfalls an den Sensibilisator gebundenen PI nahe liegend. Der genaue Mechanismus des Energietransfers von PS auf PI ist nicht bekannt. Er könnte jedoch auch durch unterschiedliche Orientierung des PS zum PI beeinflusst werden, die aus einer veränderten Substitutionsposition des PI am PS resultiert.

Problemstellung

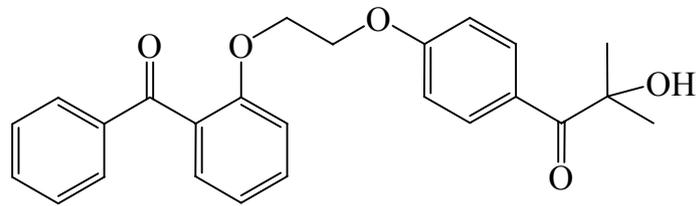
Durch kovalente Verknüpfung des Photoinitiators Irgacure 2959 mit dem Sensibilisator 4-Hydroxybenzophenon zu Verbindung **1**, konnte in ersten Untersuchungen eine deutliche Erhöhung der Photoaktivität in UV-härtbaren Formulierungen gegenüber der entsprechenden physikalischen Mischung festgestellt werden³².



Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und photochemische Untersuchung von Derivaten des Initiator-Sensibilisator-Systems **1**. Durch die Kopplung mit zwei Molekülen Irgacure 2959, wie durch Photoinitiator **2** dargestellt, soll die Effizienz dieses Systems gesteigert werden.



Weiters soll der Einfluss der Substitutionsposition auf die Energieübertragung, wie durch Initiator **3** dargestellt, untersucht werden.

**3**

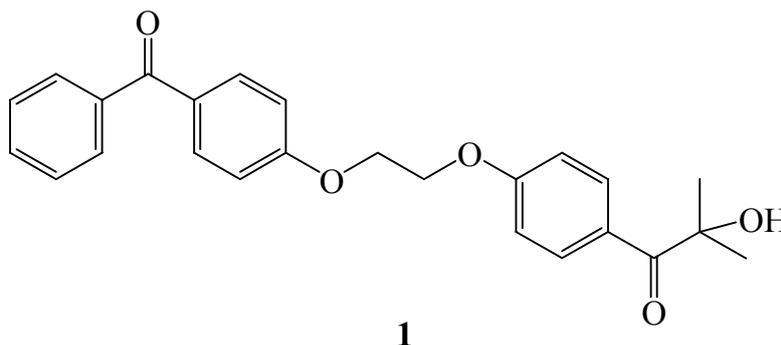
Auf Basis dieser Erkenntnisse sollen weitere Photoinitiatoren mit kovalent verknüpften Sensibilisatoren synthetisiert werden.

Mittels UV-Spektroskopie soll das Absorptionsverhalten der kovalent verknüpften Photoinitiatoren im Vergleich zu deren Komponenten untersucht werden. Die Aktivität der neuen Verbindungen soll mittels Photo-DSC geprüft werden. Als Referenzverbindungen sind die entsprechenden physikalischen Mischungen aus Photoinitiatoren und Sensibilisatoren zu untersuchen.

1. Synthese der Photoinitiatoren

1.1. Verknüpfungen von Hydroxybenzophenonen mit Irgacure 2959

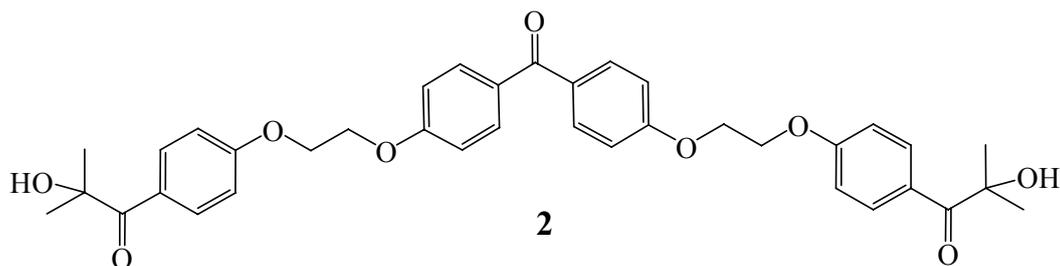
Aufgrund früherer Untersuchungen war bekannt, dass die kovalente Verknüpfung des Sensibilisators 4-Hydroxybenzophenon (4HBP) mit dem Photoinitiator Irgacure 2959 unter Bildung des PI **1** zu einer Erhöhung der Polymerisationsrate im Vergleich zur physikalischen Mischung der Komponenten führt³². Diese Effizienzsteigerung wurde auf eine ausgezeichnete Übertragung des Triplett-Zustandes vom Sensibilisator auf den Initiator aufgrund seiner Nähe zurückgeführt, die insbesondere noch bei sehr geringen Konzentrationen beobachtet wurde.



Grundlegendes Kriterium für die Übertragung von Triplettenergie ist das ähnliche Energieniveau der beteiligten Komponenten im angeregten Zustand. Dabei soll der Sensibilisator entweder selbes, oder ein um wenige kJ/mol höheres Energieniveau aufweisen, als der Initiator. Welche Energiedifferenz zur optimalen Triplett-Triplett-Übertragung führt, ist jedoch nicht bekannt.

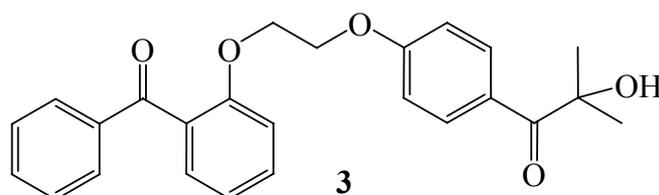
Dieses Kriterium war durch die Verwendung von 4HBP, das eine Triplettenergie von 290 kJ/mol³³ aufweist, in Kombination mit dem Photoinitiator Irgacure 2959, dessen Triplettenergie 295 kJ/mol³⁴ beträgt, erfüllt. Allerdings muss erwähnt werden, dass die genannten Energiewerte in der Literatur um ca. 2-3 kJ/mol variieren können, da sie vom verwendeten Lösungsmittel sowie von der Messmethode abhängen.

Der genaue Mechanismus des Energietransfers zwischen Sensibilisator und Initiator ist nicht bekannt. Da es sich um einen physikalischen Prozess handelt, wird der Sensibilisator nicht verbraucht und könnte daher für die Aktivierung einer weiteren Einheit Initiator im selben Molekül eingesetzt werden. Ob dies auch für PI **1** zutrifft, sollte durch Synthese von PI **2** festgestellt werden, bei dem der Sensibilisator mit zwei Einheiten Initiator verknüpft ist.



Die Triplettenergie von 4,4'-Dimethoxybenzophenon (4,4'DMBP) liegt mit 293 kJ/mol³³ nur geringfügig über dem Wert von 4HBP. Ein Zweiter, gleichartig verknüpfte α -Spalter sollte daher nur geringen Einfluss auf die Triplettenergie des Hydroxybenzophenons haben. Aus diesem Grund bleiben die Sensibilisatoren der PI **1** und **2** vergleichbar. Im Hinblick auf industrielle Anwendung hätte die zweifache Substitution den Vorteil eines geringeren Bedarfs an Sensibilisator.

Ein wesentlicher Faktor, der die Energieübertragung und somit für die Effizienz des Photoinitiators beeinflussen könnte, ist die Orientierung des Sensibilisators zum Initiator. Durch Synthese des PI **3** sollte festgestellt werden, ob die Anbindung des Initiators über die Position 2 des Sensibilisators die Photoaktivität beeinflusst.

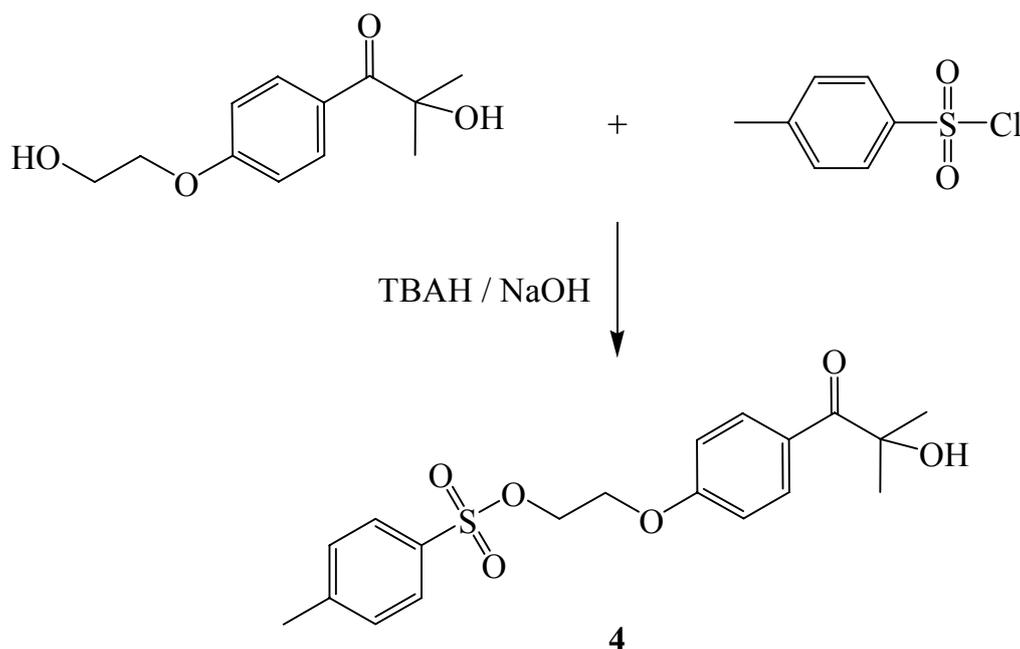


Da Substitutionen in Position 2 ähnlichen Einfluss auf die Triplettenergie haben wie in Position 4, kann auch von diesem Derivat eine vergleichbare Triplettenergie erwartet werden.

1.1.1. Synthese von 1-{4-[2-(4-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-phenyl}-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on (1)

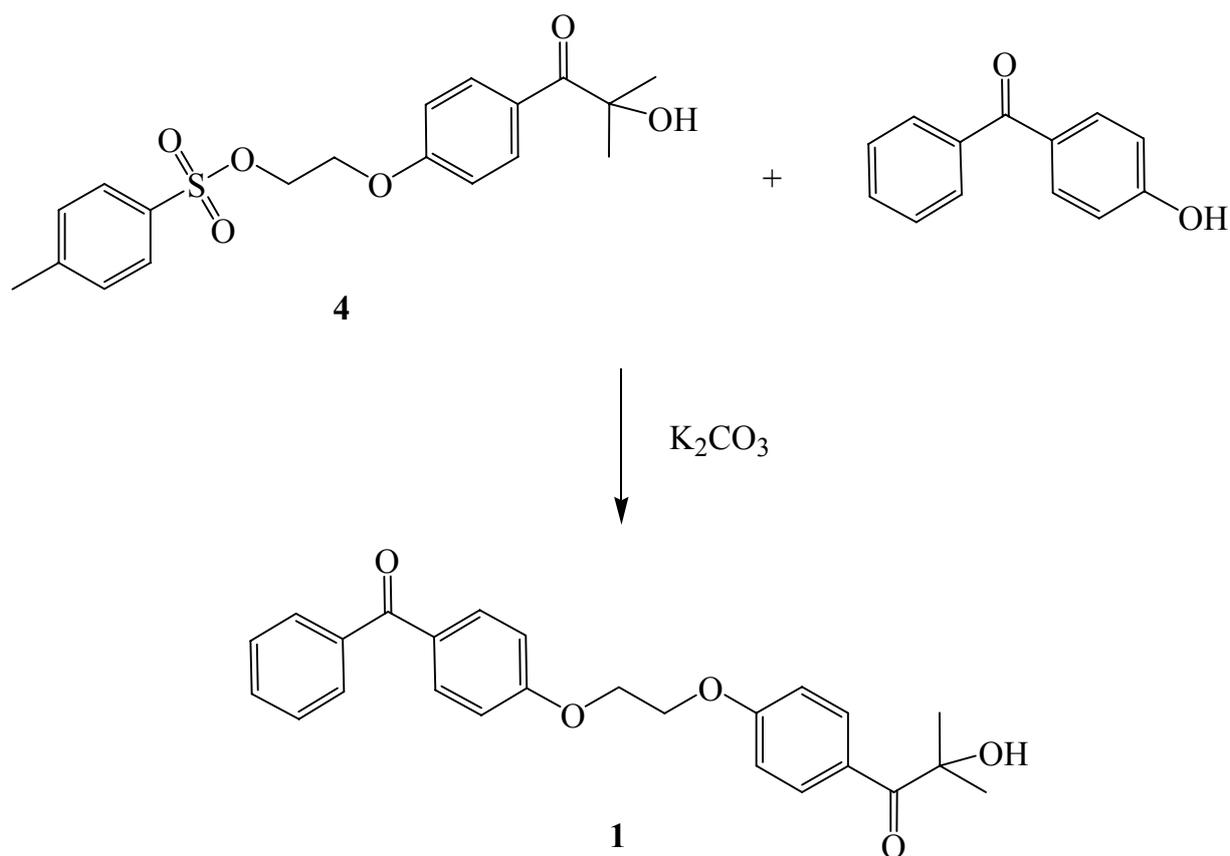
Die Herstellung des kovalent verknüpften PI **1** erfolgte in zwei Schritten, wobei zunächst Precursor **4** durch Tosylierung des kommerziell erhältlichen Initiators Irgacure 2959 hergestellt wurde³⁵. Im zweiten Schritt erfolgte die Verknüpfung des Sensibilisators 4-Hydroxybenzophenon mit dem Precursor **4**, welcher auch für die Synthesen der Initiatoren **2** und **3** herangezogen wurde.

Precursor **4** wurde nach Lit.³⁵ hergestellt, indem der Initiator Irgacure 184 mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und dem Phasentransferkatalysator Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBAH) in CH₂Cl₂ und wässriger NaOH umgesetzt wurde.



Nach Reinigen des kristallinen Rückstandes durch Digerieren in Et₂O, wurde Precursor **4** mit einer Ausbeute von 75 % d. Th. (98 % d. Lit.) gewonnen.

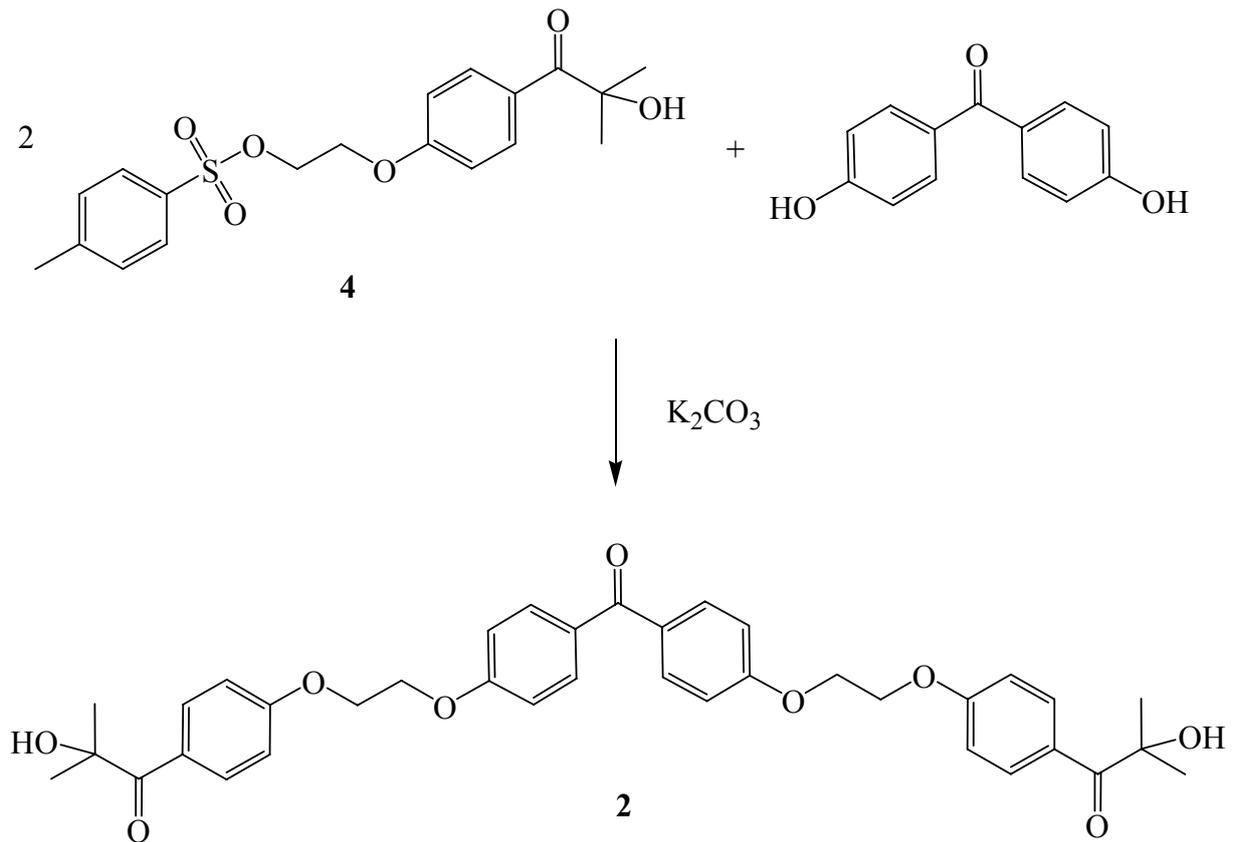
Im zweiten Schritt erfolgte die Verknüpfung zu PI **1** durch Umsetzung von 4-Hydroxybenzophenon in geringem Überschuss mit dem Precursor **4** unter katalytischer Wirkung von K₂CO₃ in wasserfreiem DMF³².



Produkt **1** wurde anschließend durch Gießen auf Wasser gefällt und filtriert. Die Reinigung erfolgte durch Waschen mit 1 N NaOH, wodurch PI **1** mit einer Ausbeute von 86 % d. Th. gewonnen wurde.

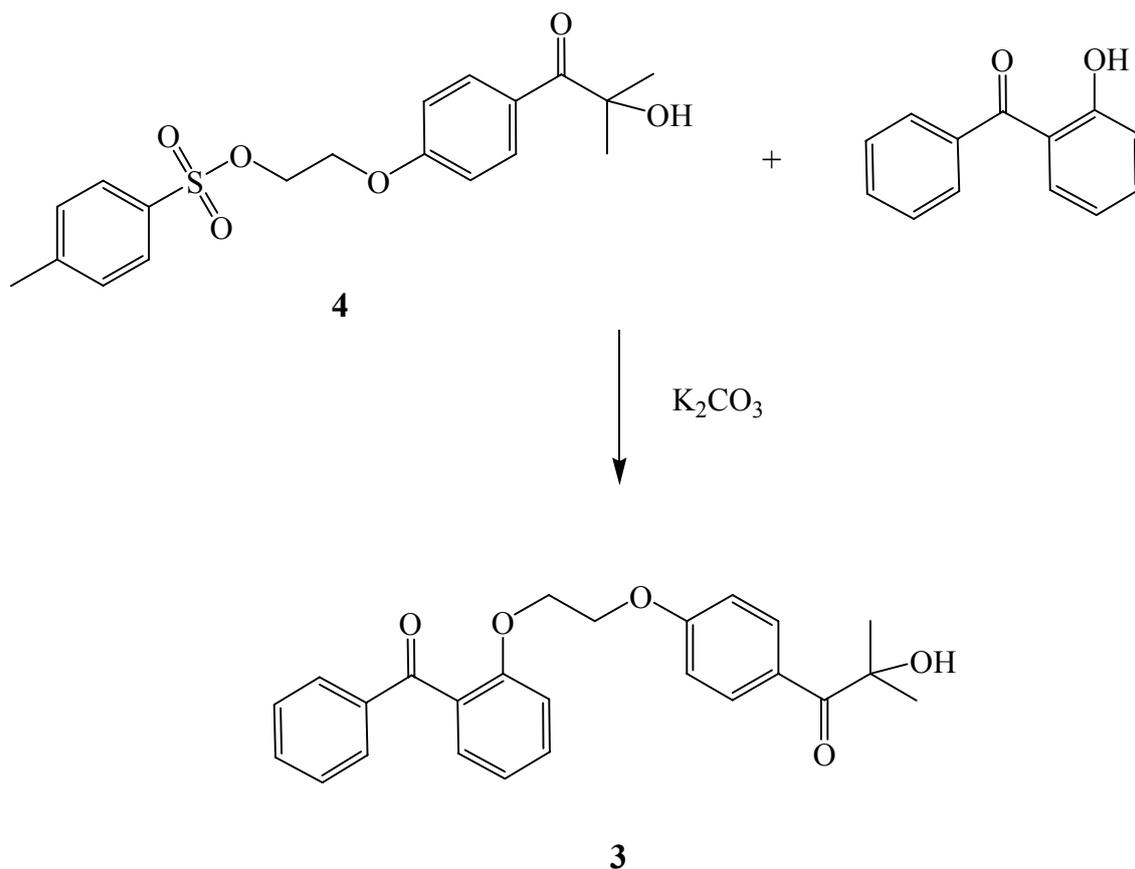
1.1.2. Synthese von 2-Hydroxy-1-(4-{2-[4-(4-{2-[4-(2-hydroxy-2-methylpropan-1-onyl)-phenoxy]-ethoxy}-benzoyl)-phenoxy]-ethoxy}-phenyl)-2-methylpropan-1-on (**2**)

Photoinitiator **2** wurde analog PI **1** unter Verwendung von 4,4'-Dihydroxybenzophenon hergestellt. Die Reinigung erfolgte durch Waschen mit 1 N HCl und 1 N NaOH, wodurch PI **2** mit einer Ausbeute von 88 % d. Th. gewonnen werden konnte.



1.1.3. Synthese von 1-{4-[2-(2-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-phenyl}-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on (3)

Für die Herstellung von PI 3 musste die Reaktionsführung modifiziert werden, da das Giessen auf Wasser wie bei den PI 1 und 2 zur Bildung einer milchigen Lösung führte, aus der PI 3 auch in der Kälte nicht gefällt werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Reaktion in wasserfreiem Aceton als Lösungsmittel wiederholt.



Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in verdünnter NaOH aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert. Durch Säulenchromatographie wurden Rückstände der Edukte abgetrennt, wodurch PI **3** mit einer Ausbeute von 81 % d. Th. gewonnen werden konnte.

1.2. Verknüpfungen von 4-Hydroxybenzophenon mit Irgacure 184

Die photochemischen Untersuchungen in Kapitel 3 zeigten, dass Sensibilisierung bei den neuen Initiatoren **2** und **3** zwar in Erscheinung trat, jedoch geringer als erwartet. Der Grund dafür wurde in den sehr nahe liegende Niveaus der Triplettenergien vermutet. Möglicherweise lag das Niveau des Initiators Irgacure 2959 geringfügig über jenen der eingesetzten Hydroxybenzophenone, wodurch ein effizienter Energietransfer beeinträchtigt wurde.

Aus diesem Grund sollte bei den folgenden Verknüpfungen Irgacure 184 anstatt Irgacure 2959 eingesetzt werden. Irgacure 184 weist mit einer Triplettenergie von

280 kJ/mol³⁴ einen etwas geringeren Wert als Irgacure 2959 auf, was eine effizientere Sensibilisierung erwarten lassen könnte.

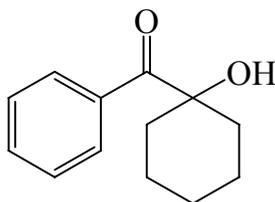


Abbildung 14: Struktur des PI Irgacure 184; $E_T = 280$ kJ/mol

Die Auswahl einer geeigneten Zielverbindung erfolgte unter Berücksichtigung mehrerer Gesichtspunkte.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen von Initiator **1** mit **3** ging hervor, dass die unterschiedliche Orientierung des Sensibilisators zum Initiator keinen ausgesprochenen Einfluss auf die Effizienz in diesem System zu haben schien. Aus diesem Grund sollte wie bei PI **1** von 4HBP als Sensibilisator ausgegangen werden.

Würde für die Anbindung von Irgacure 184 analog der Verknüpfung von Irgacure 2959 eine -OCH₂-CH₂-O-Gruppe als Spacer am Aromaten gewählt werden, so müsste mit einer Verringerung der Triplettenenergie gerechnet werden, wie dies bei Irgacure 2959 im Ausmaß von 9 kJ/mol der Fall ist. Die Folge daraus wäre eine noch größere Energiedifferenz zwischen den Triplettenenergien der Komponenten, was jedoch nicht im Einklang mit den Auswahlkriterien kleiner Triplettenenergiedifferenzen war.

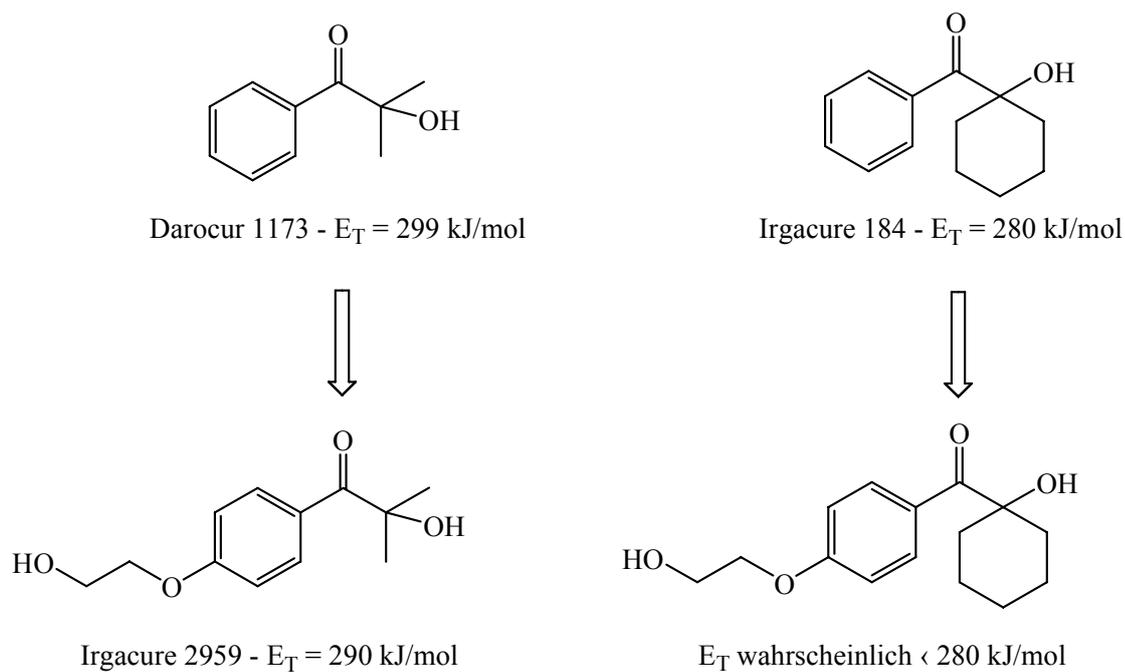
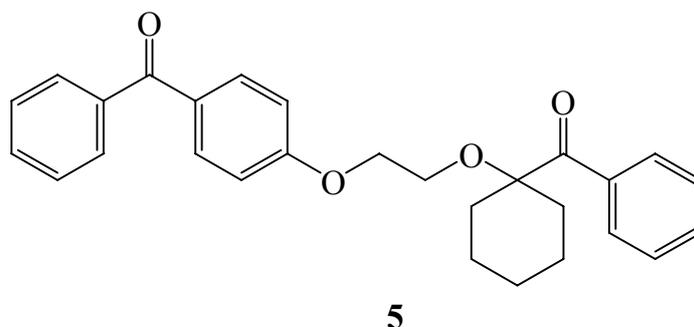


Abbildung 15: Einfluss des Substituenten auf die Triplettenenergie des Photoinitiators.

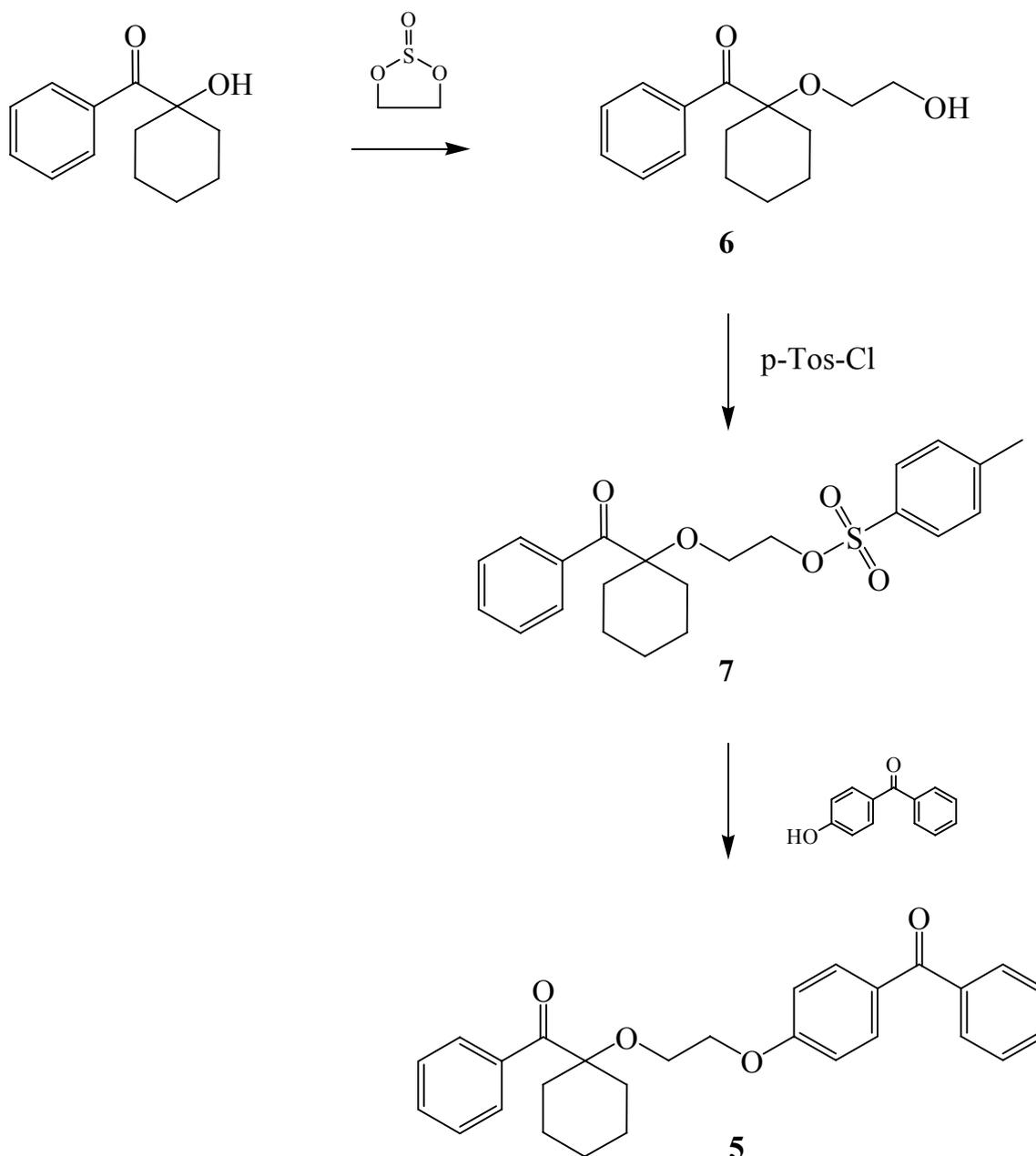
Aus diesem Grund sollte die Verknüpfung des Sensibilisators mit Irgacure 184 über die OH-Gruppe in α -Position zur Carbonylgruppe erfolgen.



Die Triplettenenergie des Initiators Irgacure 184 sollte durch diese Verknüpfung nicht beeinflusst werden. Aufgrund bisheriger Resultate solcher Veretherungen war daher mit einer verbesserten Photoreaktivität zu rechnen.

1.2.1. Verknüpfung über einen C-2 Spacer: Versuche zur Synthese von {1-[2-(4-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-cyclohexyl}-phenyl-methanon (5)

Bei der Syntheseplanung für die Verknüpfung des Initiators Irgacure 184 mit dem Sensibilisator 4-Hydroxybenzophenon wurde eine Strategie bestehend aus drei Schritten erarbeitet.

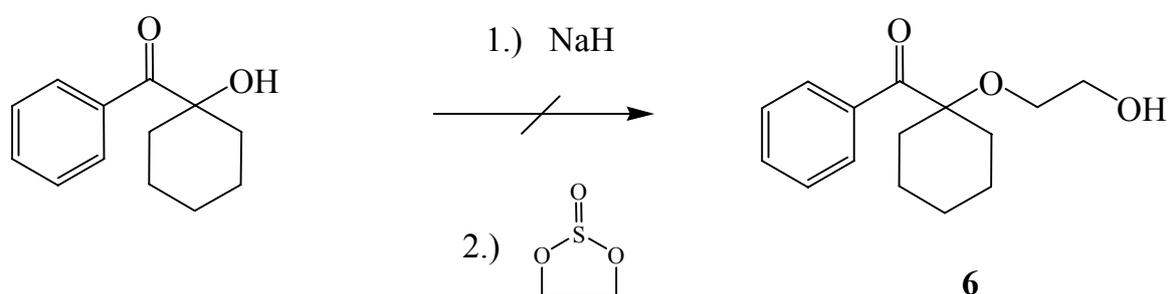


Durch den ersten Schritt sollte die Insertion einer $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ -Gruppe zu PI **6** führen. Diese Veretherung sollte durch eine Ringöffnungsreaktion des Heterozyklus Ethylensulfit vorgenommen werden³⁶. In weiterer Folge sollte die dabei generierte OH-Gruppe durch p-Toluolsulfonsäure aktiviert werden, wodurch Precursor **7** erhalten werden sollte. Im letzten Schritt sollte der Sensibilisator 4-Hydroxybenzophenon mit dem Precursor **7** unter Bildung der Zielverbindung **5** verknüpft werden. Der Vorteil dieser Strategie ist, dass Precursor **7** mit unterschiedlichen Sensibilisatoren verknüpft werden könnte, wodurch weitere neue Photoinitiatoren schnell zugänglich wären.

Veretherungen von α -Hydroxyketonen mit Ethylensulfit waren zwar nicht literaturbekannt, allerdings wurden analoge Umsetzungen von tertiären α -Alkinolen unter quantitativer Eliminierung des Schwefels beschrieben³⁶.

1.2.1.1. Versuch zur Synthese von [1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexyl]-phenylmethanon (**6**) unter Verwendung von Ethylensulfit

Die Insertion des Spacers an Irgacure 184 wurde analog der Methode für tertiäre α -Alkinole³⁶ vorgenommen. Dabei wurde Irgacure 184 in wasserfreiem DMF gelöst und bei 0 °C mit Natriumhydrid versetzt, wobei leichtes Aufschäumen beobachtet wurde. Anschließend wurde Ethylensulfit innerhalb von fünf Minuten zugetropft.



Da auch nach schrittweiser Temperaturerhöhung keine Umsetzung erfolgte (DC), wurde die Lösung über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei nur geringe Mengen eines Nebenproduktes festgestellt wurden.

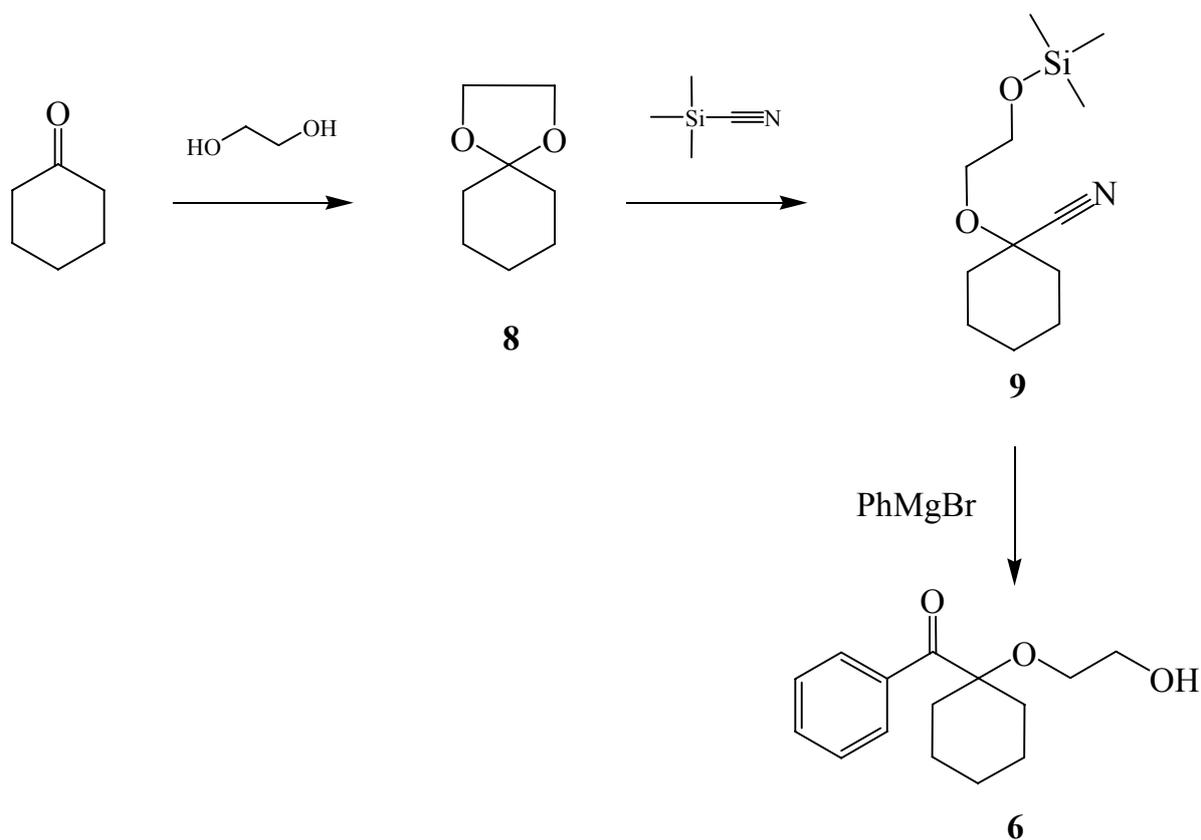
Eine alternative Quelle von C-2-Einheiten für die direkte Insertion des Spacers wäre Ethylenoxid. Der Einsatz von Ethylenoxid ist jedoch oft von schwer kontrollierbaren Mehrfachadditionen begleitet, die auch bei der Umsetzung von Irgacure 184 erwartet werden konnten.

Aus diesen Gründen wurde eine neue Synthesestrategie für den veretherten PI **6** entwickelt.

1.2.1.2. Versuch zur Synthese von [1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexyl]-phenylmethanon (6**) unter Verwendung von Cyclohexanon**

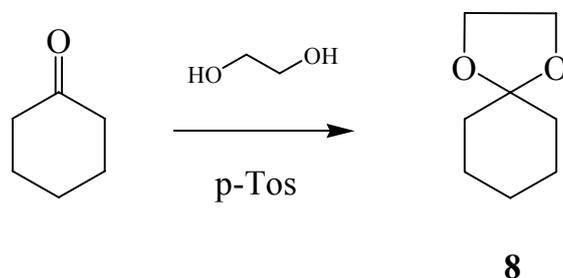
Anstatt den kommerziell erhältlichen PI Irgacure 184 mit einem Spacer zu versehen, sollte durch diese Strategie Initiator **6** aus einem Precursor generiert werden, in dem der C-2-Spacer schon enthalten war. Die C-2-Einheit sollte dabei durch Ethylenglykol dargestellt werden.

Dies sollte zunächst durch Umsetzung von Cyclohexanon mit Ethylenglykol zum entsprechenden zyklischen Ketal **8** erreicht werden³⁷. Die anschließende Ringöffnung des Ketals durch Addition von Cyanotrimethylsilan sollte das Nitril **9** bilden³⁸, welches durch Grignard-Reaktion mit Brombenzol umgesetzt werden sollte. Durch die folgende saure Hydrolyse sollten unter Bildung von PI **6** in einem Schritt das Keton freigesetzt, sowie die Trimethylsilyl-Gruppe abgespalten werden.



1.2.1.3. Synthese von 1,4-Dioxa-spiro[4.5]decan (8)³⁷

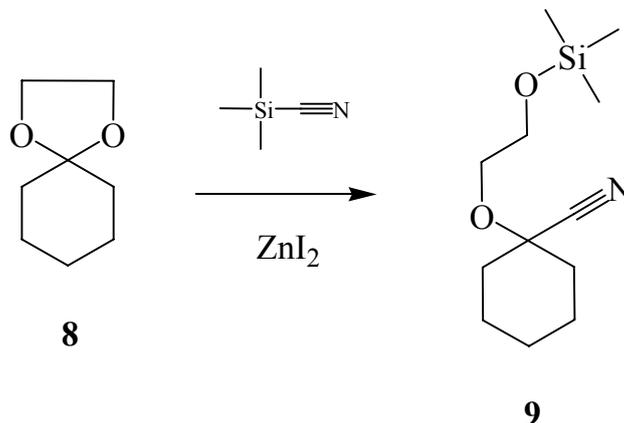
Für die Herstellung des Ketals **8** wurde Cyclohexanon mit Ethylenglykol und katalytische Mengen p-Toluolsulfonsäure in wasserfreiem Benzen unter Verwendung eines Dean-Stark Wasserabscheiders unter Rückfluss erhitzt.³⁷



Der Reaktionsverlauf wurde mittels GC-MS verfolgt, wobei nach 6 Stunden das Edukt Cyclohexanon nicht mehr in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte. Nach Reinigung durch Waschen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung konnte Ketal **8** mit einer Ausbeute von 89 % d. Th. (97 % d. Lit.) erhalten werden.

1.2.1.4. Synthese von 1-(2-Trimethylsilanyloxy-ethoxy)-cyclohexancarbo-nitril (9)³⁸

Die Herstellung von **9** erfolgte nach Lit.³⁸. Dabei wurden einer Mischung aus **8** und Cyanotrimethylsilan unter Stickstoffatmosphäre katalytische Mengen Zinkiodid zugeführt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels GC-MS verfolgt, wobei nach 20 Stunden Rühren kein Edukt **8** mehr detektiert werden konnte.



Durch Destillation im Vakuum konnte Nitril **9** mit einer Ausbeute von 58 % d. Th. (85 % d. Lit.) erhalten werden. Obwohl bei der Kontrolle des Reaktionsverlaufs kein Edukt **8** mehr nachgewiesen werden konnte, wurde es in Vorfraktionen identifiziert, wobei die gefundene Menge die geringere Ausbeute erklärte. Ein möglicher Grund dafür ist Cycloreversion.

1.2.1.5. Versuch zur Synthese von [1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexyl]-phenyl-methanon (**6**) durch Umsetzung von **9** mit Phenyl-Magnesiumbromid

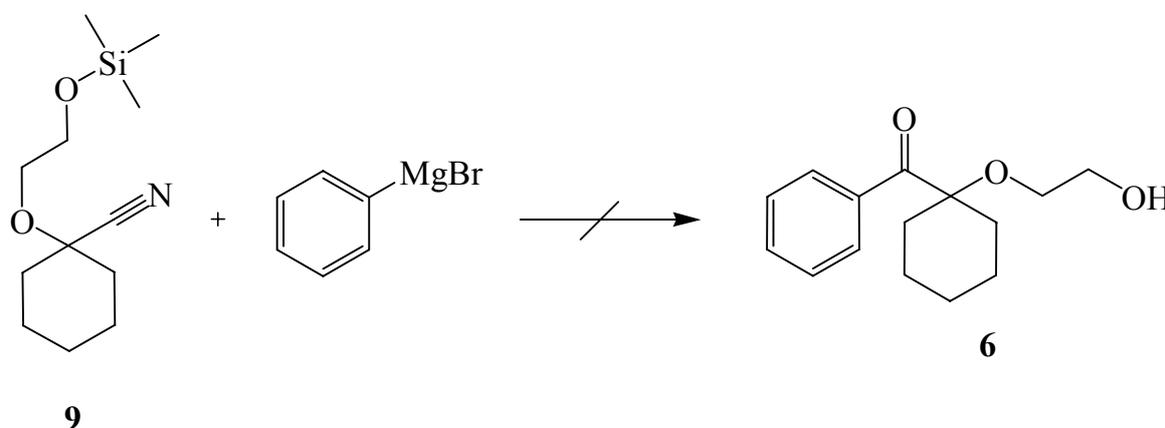
Für die Umsetzung von ähnlichen Nitrilen zu Ketonen sind zahlreiche Literaturstellen bekannt^{39,40}. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit waren jedoch folgende von besonderem Interesse:

In einer Arbeit von Krepski, Heilmann und Rasmussen³⁹ wurde O-silyliertes Cyanhydrin von Cyclohexanon mit kleinem Überschuß Phenyl-Magnesiumbromid umgesetzt, was mit einer Ausbeute von 61 % zum entsprechenden Acyloin führte. Allerdings wurde auch berichtet, dass trotz ausgiebigem Rühren in schwefelsaurem

Milieu die Abspaltung der TMS-Gruppe nur unvollständig erfolgte. Durch anschließende Behandlung mit einer Mischung aus Methanol und verdünnter Salzsäure über Nacht konnte die Abspaltung jedoch vollständig durchgeführt werden.

Eine ähnliche Umsetzung von Nitrilen zu Ketonen wurde von Yoshida und Ohwada⁴⁰ durchgeführt. Mit vergleichbarer Ausbeute gelang die Herstellung des Acyloins aus O-silyliertem Cyanhydrin von Benzophenon unter Verwendung von drei Äquivalenten Grignard-Reagens. Auch hier wurde trotz längerem Erwärmen in saurem Milieu von unvollständiger Hydrolyse berichtet. Im Gegensatz zur Variante nach Krepski³⁹ konnte jedoch das intermediäre Reaktionsprodukt Imin nicht vollständig hydrolysiert werden. Dies gelang ebenfalls erst nach anschließender Behandlung mit Ethanol und Salzsäure.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit wurde die von Krepski³⁹ beschriebene Variante für die Herstellung des PI 6 herangezogen.



Dabei wurde Brombenzol durch Grignard-Reaktion zum Metallorganyl umgesetzt. Nach weitgehendem Verschwinden des Magnesium unter Bildung einer dunklen, trüben Lösung, wurde Nitril **9** zugegeben. Dadurch bildete sich eine farblose, klare Lösung über beträchtlichen Mengen von weißem Feststoff.

Nach saurer Hydrolyse und Extraktion mit EE wurden geringe Mengen gelbbraunen Öls isoliert. Die DC-Analyse zeigte das Vorhandensein einer Vielzahl von Komponenten geringer Konzentration. Die säulenchromatographische Reinigung

führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt. Vielmehr wurden geringe Mengen von desilyliertem Nitril **9** festgestellt.

Das Verschwinden des Magnesium war ein Hinweis auf die Bildung des Grignard-Reagens. Weiters deutete die DC-Analyse darauf hin, dass einerseits Umsetzungen mit dem Grignard-Reagens zumindest in geringem Ausmaß erfolgten, da dieses die einzige Quelle für UV-aktive Verbindungen im Reaktionsgemisch darstellte. Andererseits deutete die Isolierung von Nitril **9** in desilylierter Form aus wässriger Lösung auf unvollständigen Umsatz.

Aus diesen Gründen wurde die Reaktion, wie in den Arbeiten von Yoshida und Ohwada⁴⁰ beschrieben, mit größeren Konzentrationen des Grignard-Reagens wiederholt. Zusätzlich wurde parallel eine inverse Reaktionsführung durchgeführt, indem die Hälfte des hergestellten Grignard-Reagens dem neuen Ansatz entnommen, und Nitril **9** zugeführt wurde. Durch diese Vorgehensweise könnte eine geringere Produktvielfalt erhofft werden.

Durch diese Art der Reaktionsführung wurde zwar eine geringere Anzahl von Produkten festgestellt, allerdings konnte das gewünschte Zielprodukt auch hier nicht isoliert werden.

In allen ¹H-NMR-Spektren war erkennbar, dass die Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe durch saure Hydrolyse vollständig erfolgte. Die damit verbundene Freisetzung der Hydroxylgruppe in δ -Position zur Carbonylgruppe ließ eine intramolekulare Zyklisierung unter Bildung eines Sechsringes vermuten.

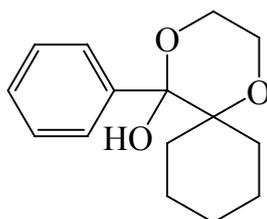


Abbildung 16: Mögliches Nebenprodukt durch intramolekulare Zyklisierung.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden zwar die entsprechenden Signale von aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffen vorgefunden, jedoch kein zu erwartendes Carbonylsignal.

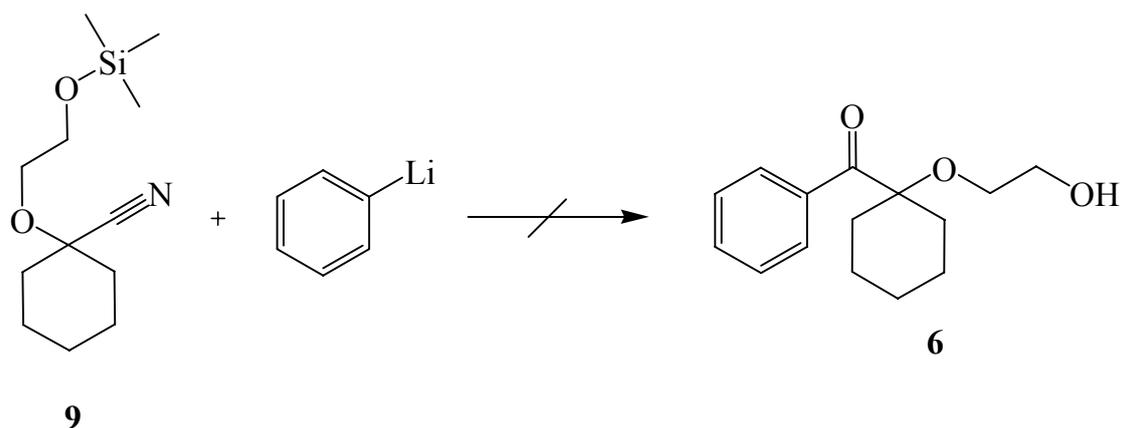
Generell wurde bei fast allen isolierten Produkten ein nicht plausibler Trend zu zusätzlichen Signalen im Bereich der Protonen des C-2-Spacers gefunden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Versuche mit dem Grignard-Reagens eingestellt und ein alternatives Metallorganyl getestet.

1.2.1.6. Versuch zur Synthese von [1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexyl]-phenylmethanon (6) durch Umsetzung von 9 mit Phenyllithium

Alternative Metallorganyle zu Grignard-Verbindungen für die Umsetzung von Nitrilen zu Ketonen können Lithiumorganyle sein:

In Arbeiten von Creary und Geiger⁴¹ wurde berichtet, dass O-trimethylsilylierte Cyanhydrine mit einem Äquivalent n-Butyl- oder Phenyllithium zu komplexen Reaktionsgemischen führte, in denen kein oder nur wenig Acyloin entstand. Von Amouroux und Axiotis⁴² wurde dagegen beschrieben, dass die Verwendung von zwei Äquivalenten Organolithiumreagens eine geeignete Methode zur Darstellung von β -Aminoalkoholen aus O-silylierten Cyanhydrinen darstellte.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wurde durch Körner, Bryant-Friedrich und Giese⁴³ ein O-trimethylsilyliertes Cyanhydrin mit einer Ausbeute von 61 % zum entsprechenden Acyloin umgesetzt. Aus diesem Grund wurde die Variante mit Phenyllithium auch bei Nitril **9** angewendet.



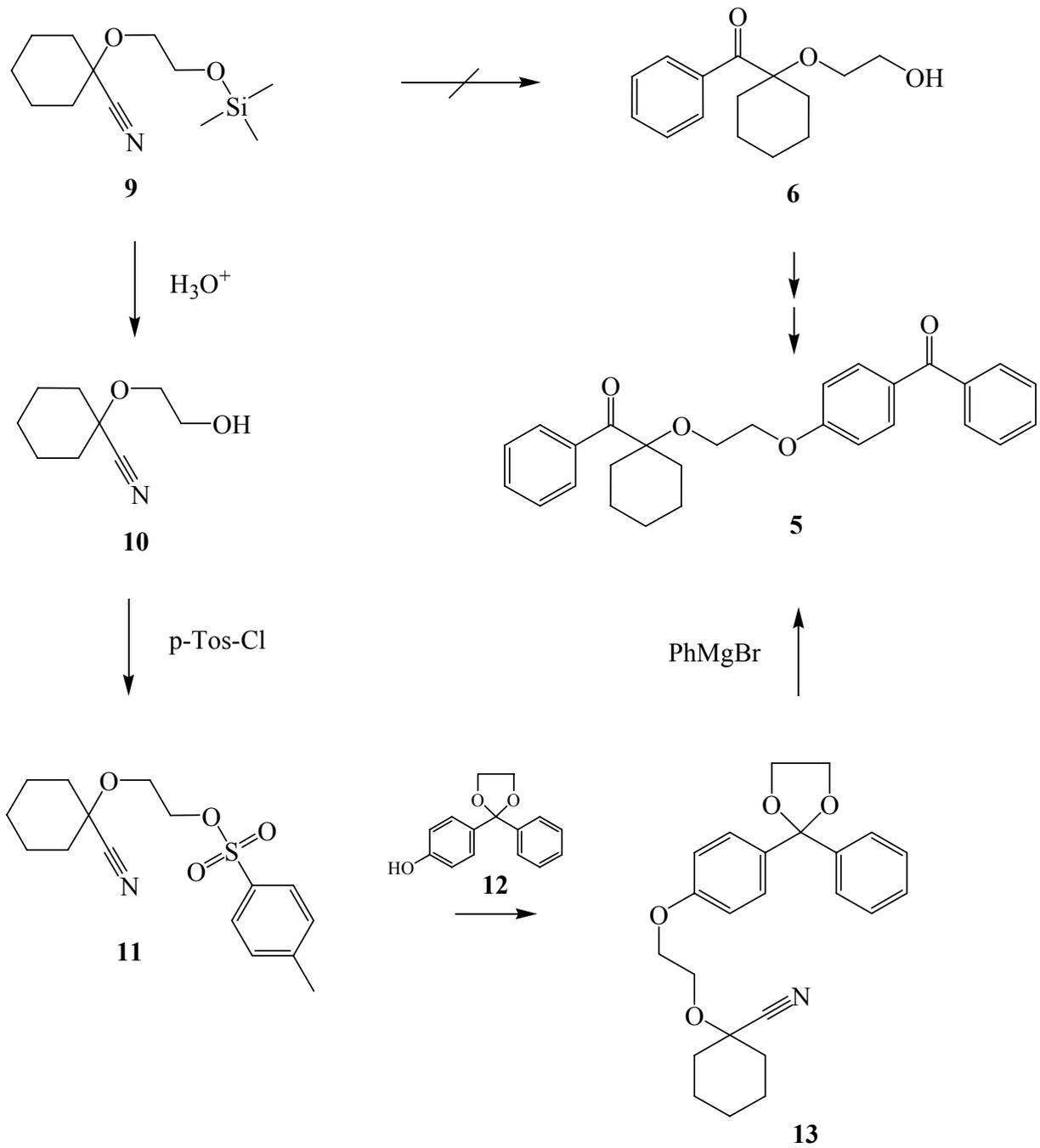
Dabei wurden analog Lit.⁴³ bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ drei Äquivalente Phenyllithium zu Nitril **9** und katalytischen Mengen CuI_2 in wasserfreiem THF zugegeben.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der daraus isolierten Verbindung erlaubte jedoch wie bei den Varianten mit dem Grignard-Reagens keine Korrelation zu Produkt **6**. Besonders im Bereich der aliphatischen Kerne traten Signale auf, die schon bei den Varianten mit Phenyl-Magnesiumbromid beobachtet wurden.

Die genaue Ursache für das Scheitern der Umsetzungen von Metallorganyle mit dem Nitril **9** konnte nicht geklärt werden. Es wurde jedoch vermutet, dass die von der TMS-Gruppe bei der Hydrolyse freigesetzte OH-Gruppe in δ -Position zum Keton unter Ausbildung eines stabilen Halbketals verantwortlich sein könnte. Obwohl diese Vermutung nicht bewiesen werden konnte, wurde die Abfolge dieser Zwischenschritte im Hinblick auf die Vermeidung des Auftretens einer OH-Gruppe in δ -Position geändert.

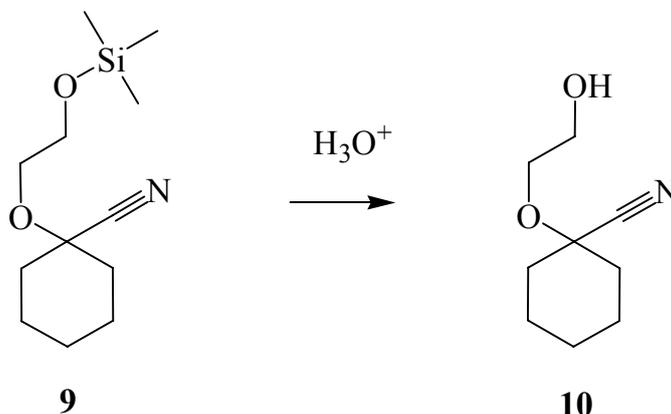
1.2.1.7. Synthese von 1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexanitril (**10**)

Die Bildung des ethoxylierten Irgacure 184 **6** hätte vermieden werden können, indem die Tosylierung und anschließende Verknüpfung mit dem Sensibilisator im Gegensatz zur ursprünglichen Strategie vorgezogen wird. Nach dieser Veretherung des Spacers sollte das Keton wiederum durch Phenyl-Magnesiumbromid aus dem Nitril **13** generiert werden.



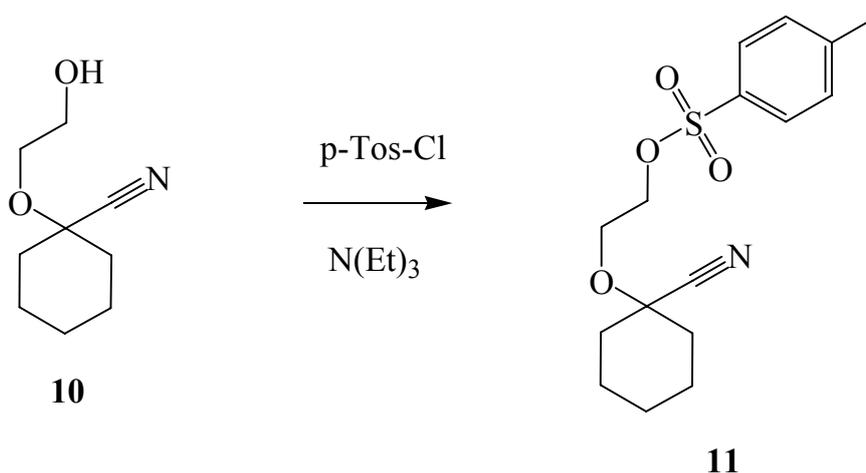
Die Umsetzung von **13** mit dem Metallorganyl im letzten Schritt erforderte eine Schutzgruppe am Keton des Sensibilisators. Dieser sollte zunächst in schon geschützter Form **12** mit dem Nitril **11** verknüpft werden.

Aufgrund bisheriger Erfahrungen mit dem Einsatz von Metallorganen war bekannt, dass die TMS-Gruppe durch saure Hydrolyse leicht vollständig abgespalten werden konnte. Dies gelang auch bei Nitril **9**, wobei nach Extraktion mit EE Nitril **10** mit einer Ausbeute von 97 % d. Th. erhalten wurde.



1.2.1.8. Synthese von Toluol-4-sulfonsäure 2-(1-cyano-cyclohexyloxy)-ethyl ester (**11**)

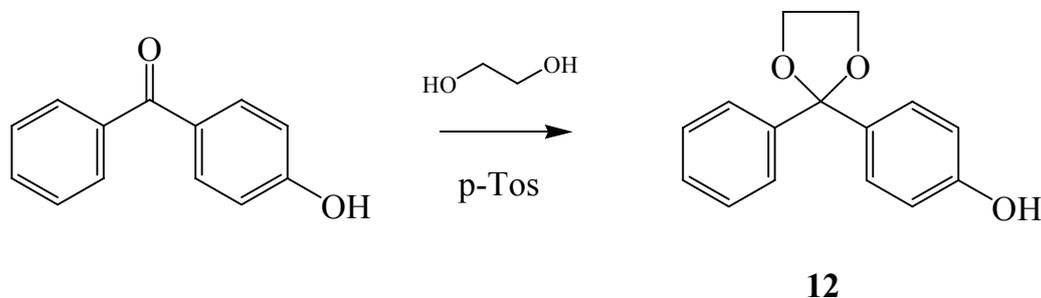
Die Tosylierung wurde analog Lit.⁴⁴ durchgeführt, bei der die Umsetzung eines primären Alkohols zu einer Ausbeute von 96 % führte.



Dabei wurde Nitril **10** mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und einem Überschuss Triethylamin bei 0 °C umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC verfolgt. Dabei konnte einerseits der vollständige Umsatz des Nitrils **10**, aber auch die Bildung von zwei neuen Substanzen beobachtet werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde Tosylat **11** mit einer Ausbeute von 63 % d. Th. gewonnen.

1.2.1.9. Synthese von 4-(2-Phenyl-[1,3]dioxolan-2-yl)-phenol (12**)³⁷**

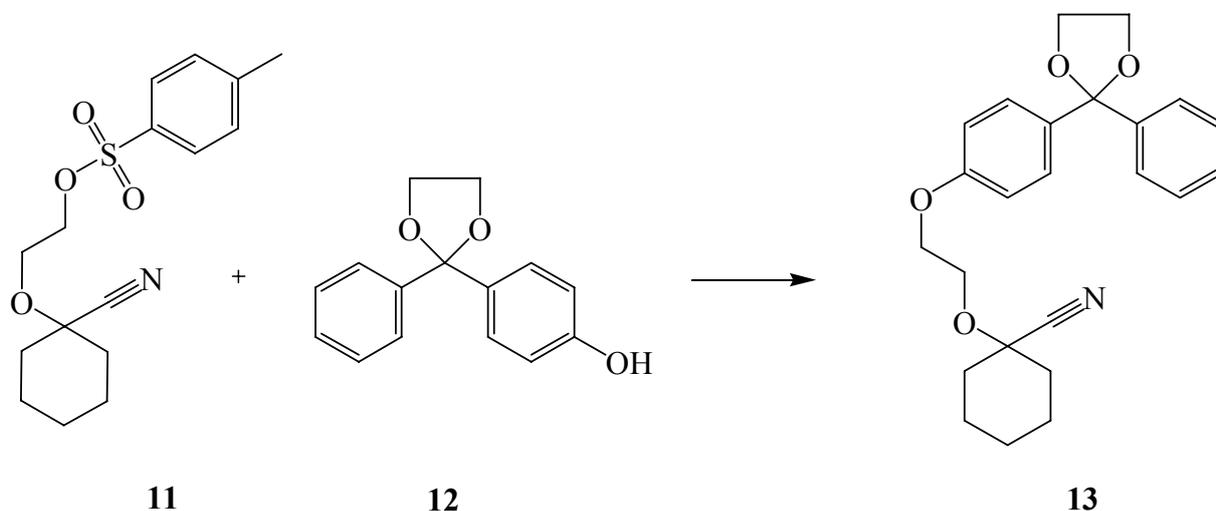
Die Herstellung des geschützten 4-Hydroxybenzophenon **12** erfolgte analog Lit.³⁷.



Das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung eines Dean-Stark Wasserabscheiders 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, bis mittels DC-Analyse kein Benzophenon mehr festgestellt werden konnte. Nach dem Waschen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung konnte **12** mit einer Ausbeute von 97 % d. Th. gewonnen werden. Mittels DC-Analyse konnte festgestellt werden, dass nach einigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur teilweise Rückreaktion zum ungeschützten Benzophenon eingetreten war.

1.2.1.10. Versuch zur Synthese von 1-{2-[4-(2-Phenyl-[1,3]dioxolan-2-yl)-phenoxy]-ethoxy}-cyclohexanecarbonitril (13**)**

Die Anbindung des geschützten Sensibilisators **12** an Tosylat **11** wurde analog der Verknüpfung von 2-Hydroxybenzophenon mit **4** in einem Vorversuch in wasserfreiem Aceton durchgeführt.



Dabei wurde mittels GC-MS-Analytik festgestellt, dass unter Verwendung von K_2CO_3 für die Aktivierung auch nach mehreren Stunden keine Umsetzung erzielt werden konnte. Aus diesem Grund wurde NaH zur Aktivierung eingesetzt. Dies führte zu zwei Hauptprodukten, sowie zu mehreren weiteren Verbindungen geringer Konzentration. Mittels GC-MS konnte das Verschwinden der Edukte sowie eine Vielzahl kleiner Signale beobachtet werden. Die direkte Detektion des Produktes **13** war durch GC-MS aufgrund des hohen Molekulargewichtes nicht möglich.

Durch Säulenchromatographie wurden drei Verbindungen aus dem Gemisch isoliert, wobei das 1H -NMR-Spektrum einer Nebenfraktion die Hydrolyse von **11** vermuten ließ. Das Spektrum einer der Hauptfraktionen ließ jedoch den Rückschluss einer erfolgreichen Verknüpfung mit einer Ausbeute von 30 % zu.

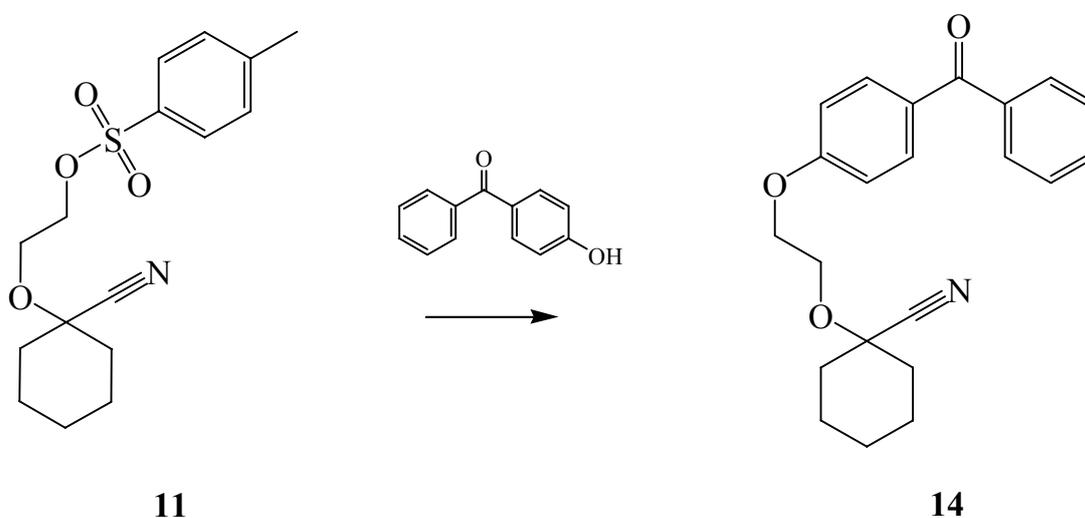
Um die Ausbeute und vor allem die Reinheit für die nachfolgende Grignard-Reaktion zu optimieren, wurde **12** in wasserfreiem DMF gelöst und unter Verwendung einer Feststoffbirne so lange mit NaH versetzt, bis nicht mehr verbrauchtes NaH an der Oberfläche der Lösung erkennbar war. Die sofortige Gelbfärbung der vorher klaren Lösung zeigte erfolgreiche Deprotonierung an. Die gelbe Lösung wurde zu Tosylat **11** in wasserfreiem DMF getropft, wodurch dieses mittels GC-MS nicht mehr detektiert werden konnte.

Durch säulenchromatographische Reinigung wurden zwei Fraktionen mit nahezu identischem R_f -Wert erhalten. Das 1H -NMR-Spektrum der ersten Fraktion entsprach Produkt **13** aus dem Vorversuch. Das Spektrum der zweiten Fraktion zeigte jedoch zusätzliche Signale im Aromatenbereich sowie bei den Signalen der Schutzgruppe. Eine plausible Erklärung für das Auftreten der zweiten Fraktion wäre das Vorliegen von **13** in entschützter Form, was jedoch nicht mit dem 1H -NMR-Spektrum korrelierbar war.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von weiteren Umsetzungen mit geschütztem Benzophenon **12** abgesehen, da die Schutzgruppe auch nach der Anbindung des Sensibilisators eingeführt werden konnte.

1.2.1.11. Versuch zur Synthese von 1-[2-(4-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-cyclohexanecarbonitril (**14**)

Für die Aktivierung von 4-Hydroxybenzophenon zur Umsetzung mit Tosylat **11** könnte zwar durch Aktivierung mittels K_2CO_3 ein Umsatz nach mehreren Stunden unter Rückfluss erreicht werden, doch ist ein beträchtlicher Überschuss einer Komponente notwendig, was die säulenchromatographische Reinigung deutlich erschwert.



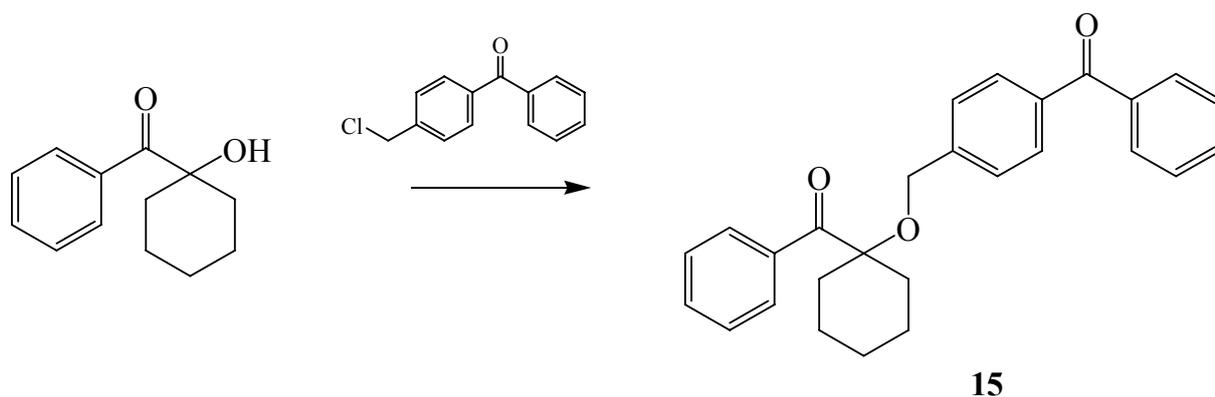
Deshalb wurde die Aktivierung von 4-Hydroxybenzophenon in geringem Überschuss, ähnlich den vorigen Versuchen mit geschütztem Benzophenon **12**, mit NaH vorgenommen. Die sofortige Gelbfärbung zeigte erfolgreiche Deprotonierung an. Bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte die Zugabe von Tosylat **11**, gelöst in wasserfreiem DMF. Neben einer einzigen neuen Verbindung wurde mittels DC nur noch geringe Mengen 4-Hydroxybenzophenon sowie Tosylat **11** festgestellt.

Dieser Rest Tosylat sollte durch saure Hydrolyse gespalten und durch Schütteln mit wässriger NaOH leicht abtrennbar sein. Durch Eprovettenversuch konnte die quantitative Spaltung von reinem Tosylat **11** vollzogen werden. Versuche mit Proben des zu trennenden Gemisches zeigten mittels DC, dass das Produkt **14** dabei wie erwartet nicht beeinträchtigt wurde.

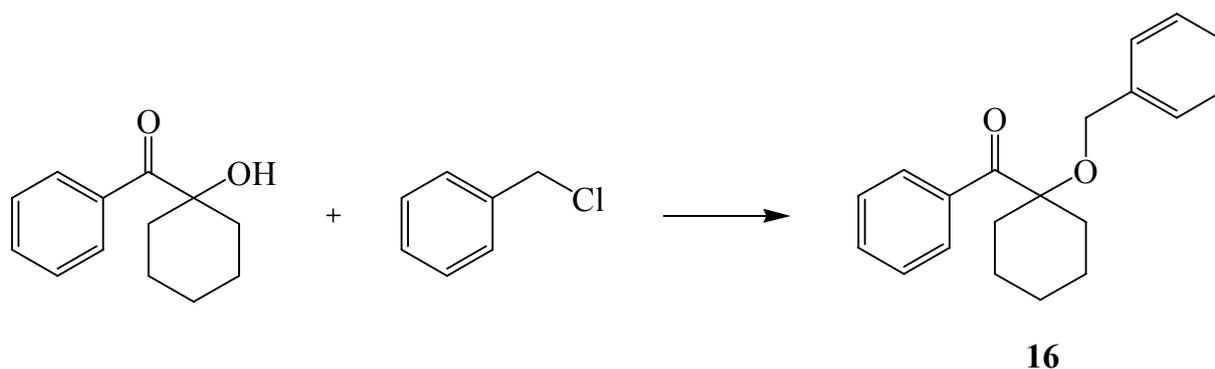
Trotz saurer Hydrolyse und alkalischer Extraktion konnte die Menge des noch vorhandenen Tosylates **11** jedoch nicht verringert werden. Da trotz unterschiedlicher Ansätze keine Reindarstellung von **14** gelang, sollte die Synthese des Initiators Irgacure 184 mit kovalent verknüpftem Sensibilisator auf andere Weise durchgeführt werden.

1.2.2. Verknüpfung über einen C-1 Spacer: Versuch zur Synthese von (1-Benzyloxy-cyclohexyl)-phenyl-methanon (**16**)

Neben der Verknüpfung über einen C-2 Spacer war auch ein kürzerer Abstand zwischen Initiator und Sensibilisator von Interesse. Die Verknüpfung über einen C-1 Spacer hätte durch Umsetzung von Irgacure 184 mit dem einfach zugänglichen Chlormethylbenzophenon⁴⁵ in nur einer Stufe durchgeführt werden können.



Anhand der Modellverbindung Benzylchlorid sollte zunächst getestet werden, ob solche Verknüpfungen durchführbar waren. Überdies hätte auch diese Modellreaktion zu einem interessanten Photoinitiator geführt.



Die Reaktion wurde analog Lit.⁴⁶ durchgeführt, in der ebenfalls der tertiärer Alkohol eines α -Hydroxyketons mit Benzylchlorid in wasserfreiem DMF mit einer Ausbeute von 57 % verethert wurden. Da die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, wurde THF dem Lösungsmittel DMF vorgezogen, da dieses leichter zu entfernen war.

Nach der Aktivierung von Irgacure 184 durch 1.1 Äquivalente NaH wurden 2 Äquivalente Benzylchlorid zugegeben. Nach 20 Stunden Rühren konnte mittels GC-MS neben den Edukten nur geringe Mengen einer neuen Verbindung festgestellt werden. Weitere Zugabe von NaH und Erhitzen auf Rückfluss führte zum vollständigen Abbau von Irgacure 184 und zur Bildung eines komplexen Gemisches. Mangels Hauptkomponente wurde auf die Identifikation der Komponenten des Gemisches verzichtet.

Eine weitere Methode für die Veretherungen gehinderter tertiärer Hydroxylgruppen wurde in Arbeiten von Ponpipom⁴⁷ *et al.* unter Verwendung von Tetra-n-butylammoniumiodid beschrieben. Mit diesem Katalysator konnte nach 5 Stunden Rühren in DMF praktisch kein Irgacure 184 mehr festgestellt werden. Durch Säulenchromatographie konnten zwei Substanzen isoliert werden, wobei das ¹H-NMR-Spektrum der ersten Fraktion die Bildung des PI **16** zeigte. Da aber auch nach optimierter Reaktionsführung die Ausbeute deutlich unter 5 % lag, wurde von der Umsetzung mit Chlormethylbenzophenon zur Herstellung des Zielproduktes **15** abgesehen.

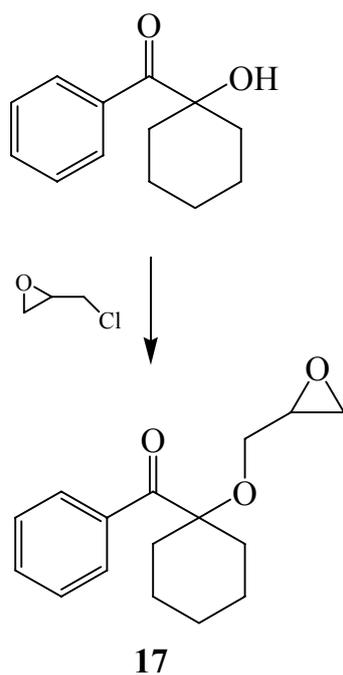
1.2.3. Verknüpfung über einen C-3 Spacer: Versuche zur Synthese von {1-[3-(4-Benzoyl-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy]-cyclohexyl}-phenylmethanon (19)

Für die Verknüpfung von Irgacure 184 mit dem Sensibilisator Hydroxybenzophenon über eine C-3 Kette schien Epichlorhydrin ein geeignetes Reagens zu sein. Neben den geringen Kosten und der Fähigkeit zwei Mal als Elektrophil agieren zu können, sprach auch die Bildung einer OH-Gruppe am Spacer für dieses Reagens. Durch die OH-

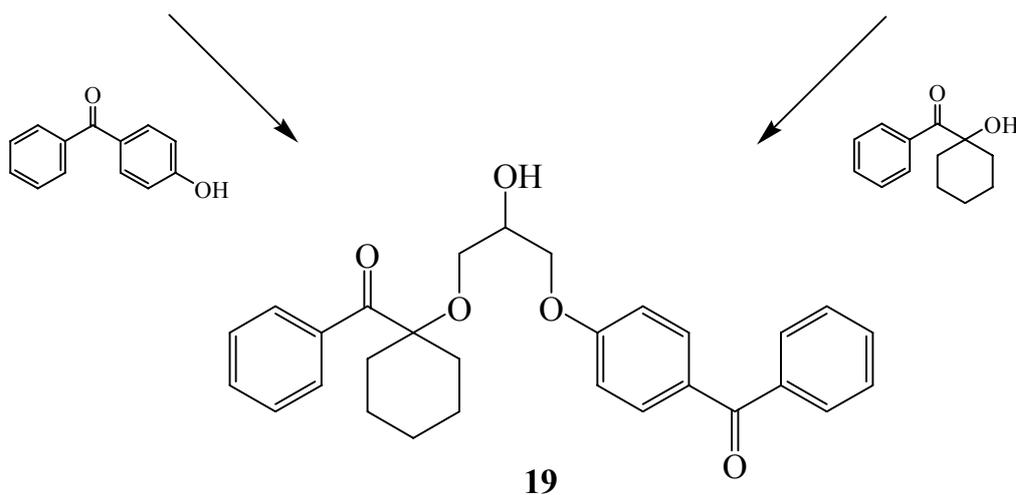
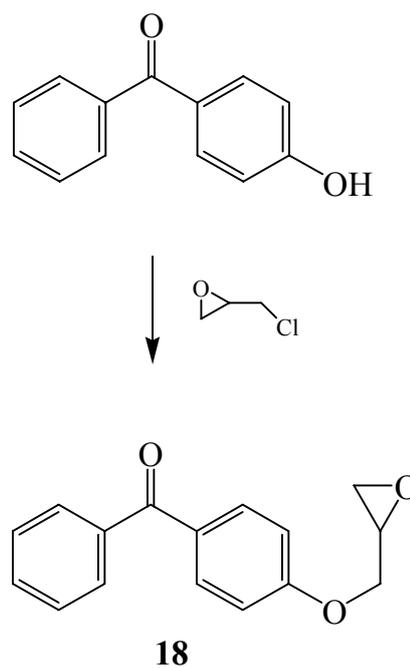
Gruppe hätte eine bessere Monomerlöslichkeit im Vergleich zu den auf Irgacure 2959 basierenden Photoinitiatoren erwartet werden können.

Prinzipiell waren für die Verknüpfung von Irgacure 184 mit dem Sensibilisator durch Epichlorhydrin zwei Varianten denkbar. Bei Variante A würde Irgacure 184 mit Epichlorhydrin unter Bildung des Epoxids **17** verethert werden. Im zweiten Schritt sollte der Sensibilisator addiert werden. Variante B verläuft in umgekehrter Reihenfolge. Nach der Epoxidierung des Sensibilisators sollte Irgacure 184 addiert werden. Variante A hätte den Vorteil der Bildung des Precursors **18**, der nach Variation des Sensibilisators weitere Photoinitiatoren leicht zugänglich machen würde.

Variante A



Variante B

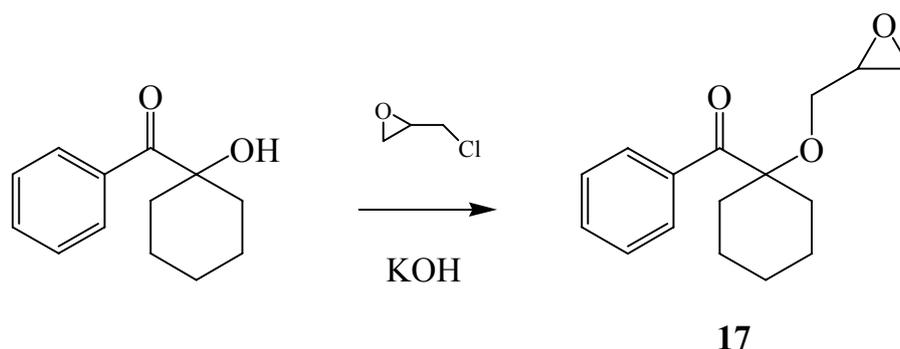


Der kovalent verknüpfte Photoinitiator **19** sollte zunächst durch Variante A dargestellt werden.

1.2.3.1. Versuch zur Synthese von (1-Oxiranylmethoxy-cyclohexyl)-phenylmethanon (**17**)

Über die Ringöffnung von Epichlorhydrin durch Alkohole ist eine Vielzahl von Literaturstellen bekannt⁴⁸⁻⁵⁴.

In Arbeiten von Kida⁴⁸ wurden Polyole mit bis zu vier OH-Gruppen vollständig durch Epichlorhydrin mit Ausbeuten in der Größenordnung von 80 % verethert. Für die Herstellung dieser Vernetzer wurden 2 Äquivalente NaOH in DMSO eingesetzt. Obwohl es sich dabei um wesentlich leichter umsetzbare primäre Alkohole handelte, wurde diese Methode aufgrund der einfachen Durchführung auch für die Herstellung des PI **17** angewendet. Da zudem die bisherigen Versuche zur Veretherung von Irgacure 184 unter Verwendung von NaH nicht erfolgreich waren, war das Verhalten in stark alkalischem Milieu von Interesse.



Für die Umsetzung wurden drei Äquivalente Epichlorhydrin und zwei Äquivalente KOH eingesetzt. Nach 25 Stunden Rühren bei Raumtemperatur konnte mittels GC-MS mehrere neue Substanzen und praktisch kein Irgacure 184 mehr nachgewiesen werden. Die säulenchromatographische Reinigung ergab das gewünschte Produkt **17** jedoch nur in Spuren.

Eine Alternative zur Aktivierung von Irgacure 184 durch NaH oder KOH hätte die Verwendung eines Elektronen-Transfer-Katalysators sein können. Von Iranpoor und Salehi⁴⁹ wurde vom erfolgreichen Einsatz tertiärer Alkohole zur Ringöffnung von Epoxiden unter Verwendung katalytischer Mengen von FeCl₃ ohne Lösungsmittel berichtet. Dabei wurde angenommen, dass das Epoxid durch Ein-Elektronen-Transfer zum Radikal-Kation (i) umgewandelt wird.



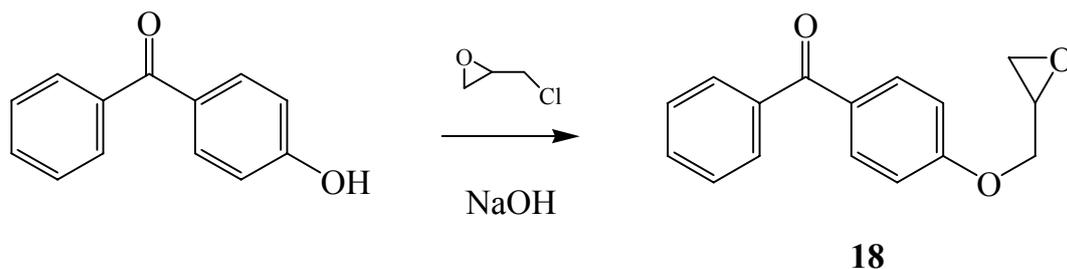
Abbildung 17: Aktivierung von Oxiranen durch Ein-Elektronen-Transfer

Das dabei entstandene Fe(II) wird nach der Ringöffnung durch Radikal-Kation (ii) wieder oxidiert.

Durch Erhitzen von Irgacure 184 mit 4 Äquivalenten Epichlorhydrin und katalytischen Mengen FeCl₃ unter Rückfluss in Toluol, konnte auch nach 5 Tagen Rühren bis auf die Bildung eines Startflecks keine Umsetzung mittels DC erkannt werden.

1.2.3.2. Synthese von (4-Oxiranylmethoxy-phenyl)-phenyl-methanon (**18**)⁵⁰

Parallel zu Variante A wurde versucht, den Photoinitiator **19** über Variante B darzustellen, welche im ersten Schritt die Epoxidierung von 4-Hydroxybenzophenon vorsieht.



Diese Umsetzung wurde in Lit.⁵⁰ mit einer Ausbeute von 60 % beschrieben. 4-Hydroxybenzophenon wurde in NaOH gelöst und zu Epichlorhydrin in DMF bei ca. 80 °C zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC verfolgt, wobei nach 24 Stunden Rühren mehrere UV-aktive sowie UV-inaktive Verbindungen mit ähnlichen R_F-Werten erkennbar waren.

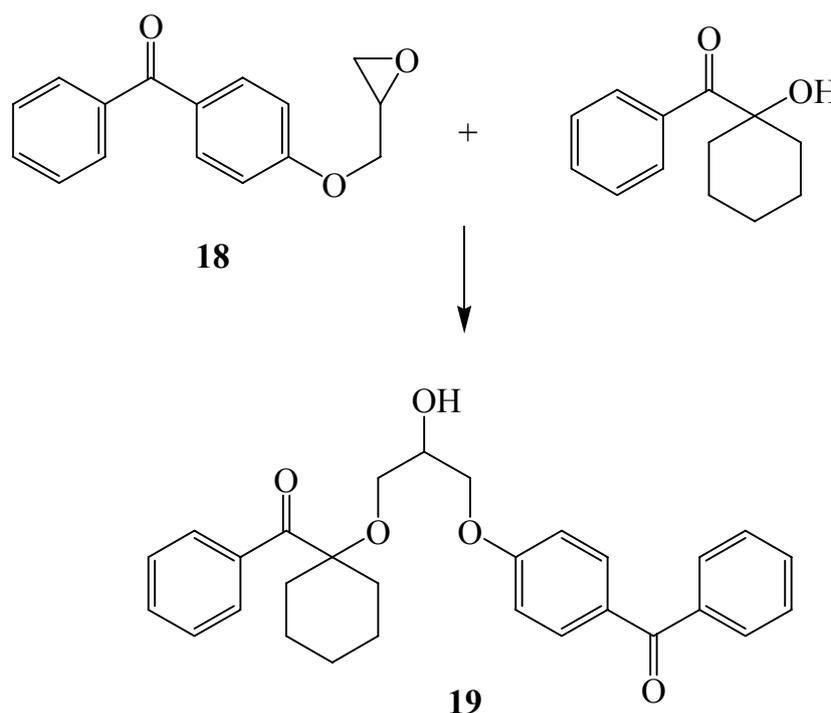
Durch Säulenchromatographie konnten drei Fraktionen gewonnen werden, deren ¹H-NMR-Spektren unter anderem auf das primäre Additionsprodukt schließen ließ. Anschließendes Erhitzen mit K₂CO₃ unter Rückfluss hatte Ringschlussreaktion zur

Folge, was die Bildung des primären Additionsproduktes bestätigte. Da dieses jedoch nur kleinen Anteil des Reaktionsgemisches darstellte und außerdem diese Methode einen weiteren Schritt erforderte, wurde diese Variante nicht weiter verfolgt.

Im Gegensatz dazu konnte Precursor **18** analog Lit.⁵¹ dargestellt werden, in welcher Phenol in Aceton nach Aktivierung durch K_2CO_3 epoxidiert wurde. Durch Erhitzen unter Rückfluss konnte nach 2 Tagen Rühren mittels DC-Vergleich festgestellt werden, dass zwar identische Nebenprodukte, allerdings in wesentlich geringerem Ausmaß entstanden. Da die Umkristallisation aus Petrolether sowie Ethylacetat erfolglos blieb, wurde Precursor **18** durch Säulenchromatographie gereinigt, wobei das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 68 % d. Th. erhalten wurde.

1.2.3.3. Versuch zur Synthese von {1-[3-(4-Benzoyl-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy]-cyclohex-yl}-phenyl-methanon (**19**) unter Verwendung von $BF_3 \cdot Et_2O$

Der zweite Schritt beinhaltete die Verknüpfung des epoxidierten Benzophenon **18** mit Irgacure 184 und führte daher zur selben Problemstellung wie unter Punkt 1.2.3.1., nämlich der Ringöffnung von Epoxiden durch Irgacure 184.



Aufgrund bisheriger Versuche nach Variante A war bekannt, dass KOH und FeCl₃ keine geeigneten Reagenzien zur Umsetzung von Irgacure 184 mit einfach substituierten Epoxiden darstellten. Die weiteren Versuche galten daher dem Testen von weiteren Katalysatoren zur Ringöffnung des Precursors **18** durch Irgacure 184.

Aus einer Publikation von Gautier, Miocque, Fauran und Douzon⁵² ging hervor, dass die Ringöffnung eines Epoxides erfolgreich mit t-Butanol durchgeführt werden konnte. Die Umsetzung erfolgte unter katalytischer Wirkung der Lewis-Säure Bortrifluor-Etherat, welche auch in Lit.^{53,54} für Ringöffnungen von Epichlorhydrin in katalytischen Mengen eingesetzt wurde.

Durch die Verwendung von 3 Äquivalenten Bortrifluor-Etherat konnte beinahe die vollständige Umsetzung des Eduktes **18** festgestellt werden. Nach Hydrolyse mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und Extraktion mittels Ethylacetat wurde das hellbraune Öl säulenchromatographisch gereinigt. ¹H-NMR-Spektren der beiden Hauptfraktionen deuteten zwar auf Ringöffnungsreaktionen, die jedoch nicht durch die Addition von Irgacure 184 erfolgten. Die Spektren beider Nebenfraktionen ließen eine erfolgreiche Addition vermuten, ergaben aber nur marginale Ausbeuten.

1.2.3.4. Versuch zur Synthese von {1-[3-(4-Benzoyl-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy]-cyclohex-yl}-phenyl-methanon (19) unter Verwendung von BiCl₃

In einer Publikation von Mohammadpoor-Baltork⁵⁵ wurde BiCl₃ als effizienter Katalysator für milde, regio- und stereoselektive Ringöffnungen von Epoxiden beschrieben. Als Nucleophile wurden dabei eine große Bandbreite von Alkoholen, Essigsäure und Wasser eingesetzt. Mohammadpoor-Baltork betonte v. a. die milden Reaktionsbedingungen bei der Verwendung von BiCl₃. Dies vermied Produktgemische von Regioisomeren sowie Polymerisationen, wie sie gemäß Lit.^{56,57,58,59} in Gegenwart von Säuren beobachtet wurden. Weitere Vorteile von BiCl₃ sind die geringe Hygroskopie im Vergleich zu FeCl₃ aber auch der geringe Preis im Gegensatz zu Lanthan-triflaten⁵⁵.

Da auch Mohammadpoor-Baltork nur flüssige Nucleophile, und daher kein Lösungsmittel verwendete, musste die Reaktionsführung modifiziert werden. Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Aceton auf Grund der guten Lösungseigenschaften für BiCl_3 eingesetzt. Der Alkohol Irgacure 184 wurde in dreifachem Überschuss eingesetzt. Da bei Raumtemperatur kein Umsatz erzielt werden konnte, wurde die Reaktion in DMF unter Rückfluss durchgeführt. Die säulenchromatographische Reinigung des Produktgemisches führte jedoch ebenfalls nicht zur gewünschten Zielverbindung.

1.2.3.5. Versuch zur Synthese von {1-[3-(4-Benzoyl-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy]-cyclohex-yl}-phenyl-methanon (19) unter Verwendung von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Auf der Suche nach einem geeigneten Lewis-Katalysator für die Ringöffnung von Epoxiden durch Alkohole in Gegenwart von Estern, wurde von Haddad und Larchevêque⁶⁰ unter Vermeidung von Umesterungen $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ in katalytischen Mengen eingesetzt.

Die Reaktionsführung wurde analog Lit.⁶⁰ durchgeführt, wobei Propylenoxid als Modell-Epoxid und wasserfreies DMF als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Nach 20 Stunden Rühren bei 60 °C sowie nach weiterem Erhitzen unter Rückfluss über Nacht, konnten jedoch keinerlei Umsetzungen festgestellt werden.

Aufgrund der aufgetretenen Probleme bei der Synthese wurde von der Herstellung eines Initiators des Systems Irgacure 184 mit Benzophenon abgesehen.

2. Prüfung der Photoinitiatoren

Um die Eignung der hergestellten Substanzen als Photoinitiatoren zu testen, wurden folgende einfach durchzuführende Methoden herangezogen:

- UV-Vis-Spektroskopie
- Photo-DSC

Die *UV-Vis-Spektroskopie* erlaubt die Bestimmung der Lage von Absorptionsmaxima sowie das Ausmaß der Absorption.

Eine sehr praxisnahe Überprüfung stellt die *Photo-DSC*-Messung dar, die ausgezeichnete Informationen über die Aktivität des Photoinitiators gibt. Ausgedrückt wird dies durch die Zeit bis zum Erreichen des Wärmeflussmaximum (t_{\max}), den Doppelbindungsumsatz (DBC: Double Bond Conversion) und die Polymerisationsrate (R_p).

2.1. UV-Vis-Spektroskopie

Die Messung des UV-Vis-Spektrum dient dazu, einen Überblick über die Bereiche zu erhalten, in denen der Initiator absorbiert, d.h. elektronisch angeregt werden kann. Dies ist entscheidend für die Auswahl eines Initiators im Hinblick auf das Emissionsspektrum der eingesetzten UV-Lampe bzw. im Falle von pigmentierten Systemen.

Der für die Durchhärtung interessante Bereich liegt im allgemeinen zwischen 250 und 400 nm. Starke Lichtabsorption, gekennzeichnet von einem zahlenmäßig großen Extinktionskoeffizienten, muss nicht notwendigerweise eine hohe photochemische Quantenausbeute bedeuten. Auch kann zu starke Lichtabsorption das Durchhärten des

Films verhindern, wenn der UV-Initiator schon in den obersten Schichten als Filter wirkt. Aus den Spektraldaten kann daher nicht direkt auf die Effizienz des Photoinitiators geschlossen werden. Die Ermittlung der Absorptionseigenschaften ist jedoch für die Auswahl der richtigen Lichtquelle von Bedeutung.

Geeignete Lösungsmittel für die UV-Spektroskopie müssen 3 Grundvoraussetzungen erfüllen:

- Die Photoinitiatoren müssen darin vollständig löslich sein.
- Das Lösungsmittel darf im gewählten Wellenlängenbereich keine Absorption zeigen.
- Das Lösungsmittel darf die Substanz chemisch nicht verändern.

Als Lösungsmittel für die Untersuchungen wurde Acetonitril verwendet, welches eine Durchlässigkeitsgrenze von etwa 200 nm aufweist. Ein weiterer Vorteil ist, dass Acetonitril bei der Bestrahlung der Photoinitiatorlösungen praktisch keine Protonen zur Wasserstoffabstraktion anbietet.

Durch Messung von Konzentrationsreihen können Lage und Extinktionskoeffizient der wichtigsten Übergänge bestimmt werden. Der Extinktionskoeffizient lässt sich nach folgender Formel über das Lambert-Beer'sche Gesetz berechnen.

$$A = \varepsilon \times c \times d \quad (1)$$

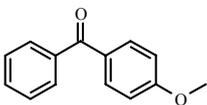
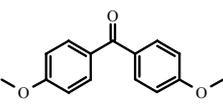
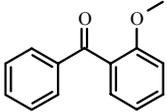
ε	Extinktionskoeffizient [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
d	durchstrahlte Schichtdicke [cm]
c	Konzentration des PI [mol/l]
A	Absorption

Die Konzentrationen der gemessenen Lösungen betragen 10^{-2} - 10^{-6} mol/l. Alle PI wurden mit equimolaren Mengen ihrer Komponenten sowie einer entsprechenden physikalischen Mischung dieser Komponenten verglichen.

Als Referenzverbindung für den Sensibilisator wurde jeweils das methylierte Hydroxybenzophenon-Derivat eingesetzt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen der neuen PI **1**, **2** und **3** sowie deren Referenzverbindungen zusammengefasst.

Tabelle 1: Messergebnisse der UV-Spektroskopie in Acetonitril

Nr.	Photoinitiator	λ_{\max} ¹⁾	A ²⁾	c ³⁾	ϵ ⁴⁾ $\times 10^{-3}$	log ϵ	ϵ_{365} ⁵⁾	A ₍₃₆₅₎ ⁶⁾
		[nm]		[mol/l]	[l mol ⁻¹ cm ⁻¹]		[l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	
1		282.5	0.510	1 $\times 10^{-5}$	51.0	4.71	119.7	1.197
		219.0	0.341	1 $\times 10^{-5}$	34.1	4.53		
2		281.0	0.632	1 $\times 10^{-4}$	6.0	3.80	16.1	0.161
		218.5	0.443	1 $\times 10^{-4}$	4.0	3.65		
3		266.0	0.237	1 $\times 10^{-5}$	23.7	4.37	85.1	0.851
		278.5	0.355	1 $\times 10^{-5}$	35.5	4.55	104.0	1.040
		279.0	0.598	1 $\times 10^{-5}$	59.8	4.78	151.6	1.516
		219.5	0.430	1 $\times 10^{-5}$	43.0	4.63		
		267.0	1.807	1 $\times 10^{-4}$	18.1	4.26	83.8	0.838
		253.0	1.857	1 $\times 10^{-4}$	18.6	4.27		
		213.0	1.951	1 $\times 10^{-4}$	19.5	4.29		
		273.0	1.654	1 $\times 10^{-4}$	16.5	4.22	10.0	0.100
		274.0	0.443	2 $\times 10^{-5}$	22.0	4.35	9.6	0.192

Nr.	Photoinitiator	λ_{\max} ¹⁾	A ²⁾	c ³⁾	$\epsilon^4) \times 10^{-3}$	log ϵ	ϵ_{365} ⁵⁾	A ₍₃₆₅₎ ⁶⁾
		[nm]		[mol/l]	[l mol ⁻¹ cm ⁻¹]		[l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	
		284.0	0.160	1×10 ⁻⁵	16.0	4.20	101.1	1.011
		289.5	0.301	1×10 ⁻⁵	30.0	4.48	116.2	1.162
		247.5	1.425	1×10 ⁻⁴	14.3	4.15	73.4	0.734
		204.5	2.229	1×10 ⁻⁴	22.3	4.35		

¹⁾Wellenlänge der maximalen Absorption

²⁾Absorption

³⁾Konzentration

⁴⁾Extinktionskoeffizient nach dem Lambert Beer'schen Gesetz

⁵⁾Extinktionskoeffizient bei $\lambda = 365$ nm und $c = 1 \times 10^{-2}$ mol/l

⁶⁾Absorption bei $\lambda = 365$ nm und $c = 1 \times 10^{-2}$ mol/l

2.1.1. UV-Spektren von PI 1 und Referenzen

Das UV-Spektrum des kovalent verknüpften PI 1 weist zwei Maxima auf. Das länger wellige liegt bei 282.5 nm und somit zwischen den Maxima der einzelnen Komponenten 4-Methoxybenzophenon (4MBP) **b** mit 284 nm und Irgacure 2959 (I2959) **c** mit 273 nm. Die Absorption dieser $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge verhält sich additiv und es scheinen keine Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Komponenten aufzutreten. Das kürzer wellige Maximum bei 219 nm wird etwas von den Absorptionsgrenzen des Lösungsmittels Acetonitril beeinflusst. Daher kann keine Aussage über das additive Verhalten dieses Überganges gemacht werden.

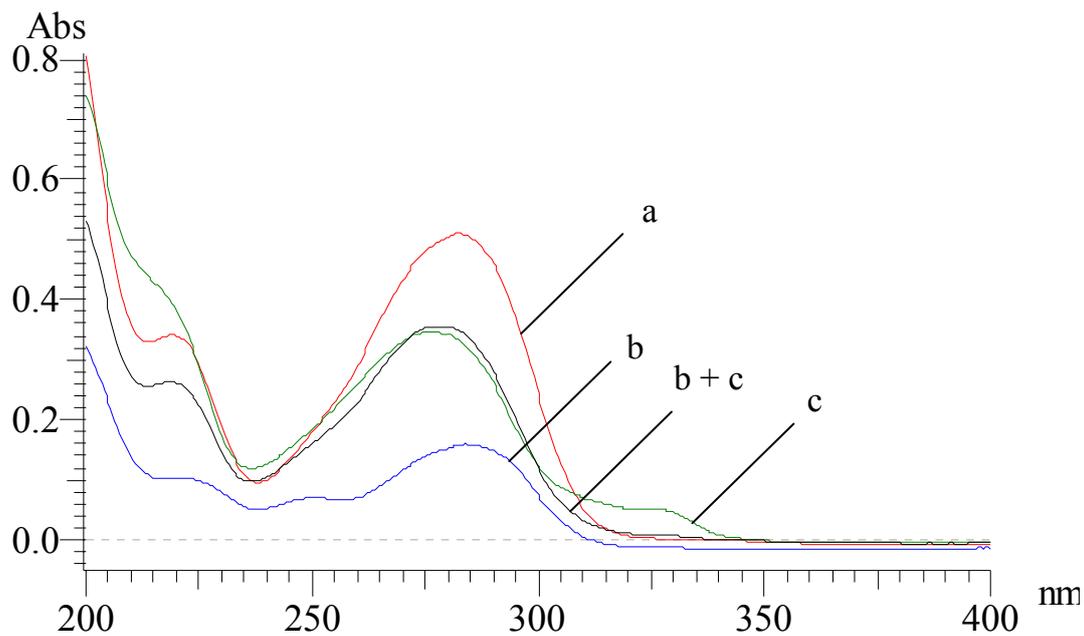


Abbildung 18: UV-Spektren von PI **1** und Referenzen; 10^{-5} mol/l in Acetonitril

a **1** *b* 4MBP *c* I2959

Im Vergleich zum kovalent verknüpften Initiator **1** zeigt die physikalische Mischung aus **b** + **c** ähnliche Maxima, jedoch mit deutlich geringerer Absorption.

Um den wichtigeren, länger welligen Bereich genauer zu untersuchen, wurden auch UV-Spektren bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/l aufgenommen. Der für die Photoreaktivität entscheidende $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des PI Irgacure 2959 bei etwa 330 nm weist in Abbildung 18 bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l den größten Extinktionskoeffizienten auf. Überraschenderweise verhält sich der Extinktionskoeffizient im $n \rightarrow \pi^*$ -Bereich mit zunehmender Konzentration jedoch nicht linear. In Abbildung 19 weist der PI Irgacure 2959 bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/l den kleinsten Extinktionskoeffizienten der Serie auf.

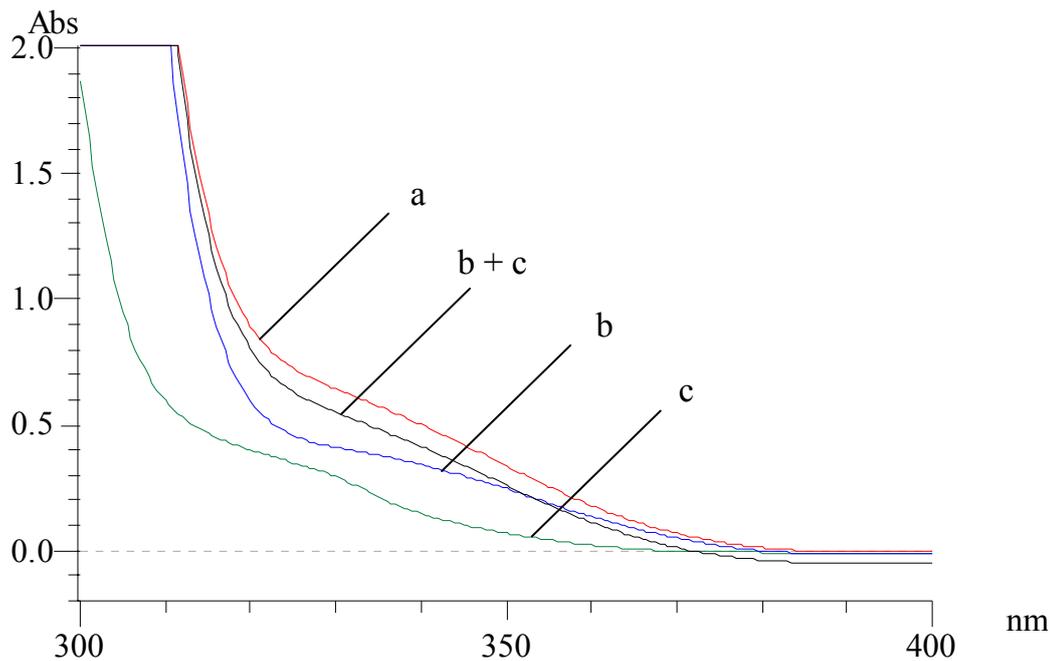


Abbildung 19: UV-Spektren von PI **1** und Referenzen; 10^{-3} mol/l in Acetonitril

a **1** *b* 4MBP *c* I2959

Bei der Bestimmung der Extinktionskoeffizienten einer Verdünnungsreihe von Irgacure 2959 bei 330 nm wurden die in Tabelle 2 zusammengefassten Werte gefunden.

Tabelle 2: Extinktionskoeffizienten von Irgacure 2959 bei 330 nm in Acetonitril

c [mol/l]	ϵ_{330} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	A_{330}
2×10^{-2}	93	1.857
2×10^{-3}	185	0.37
2×10^{-4}	760	0.152
2×10^{-5}	3400	0.068
2×10^{-6}	8500	0.017

Mit abnehmender Konzentration steigt der Extinktionskoeffizient bei 330 nm in Acetonitril kontinuierlich an. Die Werte der 2×10^{-3} bzw. 2×10^{-5} molaren Lösung unterscheiden sich um den Faktor 18, was die Diskrepanz zwischen den Abbildungen 18 und 19 erklärt.

Die Abweichung vom Lambert Beer'schen Gesetz der für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang verantwortlichen Carbonylgruppe im PI Irgacure 2959 kann durch intermolekulare Wechselwirkungen dieses α -Hydroxyketons bei größeren Konzentrationen im apolaren Lösungsmittel Acetonitril begründet werden.

2.1.2. UV-Spektren von PI 2 und Referenzen

Abbildung 20 zeigt die Spektren des zweifach substituierten PI **2** mit den entsprechenden Referenzen. Verglichen mit dem einfach substituierten Derivat **1** wird offensichtlich (vgl. Tabelle 1), dass sich einerseits die Lage des Absorptionsmaximum von PI **2** nur unwesentlich verändert, andererseits der Extinktionskoeffizient einen deutlich geringeren Wert aufweist. Dies kann auf eine stärkere Wechselwirkung der kovalent verknüpften π -Systeme zurückgeführt werden. Wie zu erwarten, verhält sich die physikalische Mischung additiv.

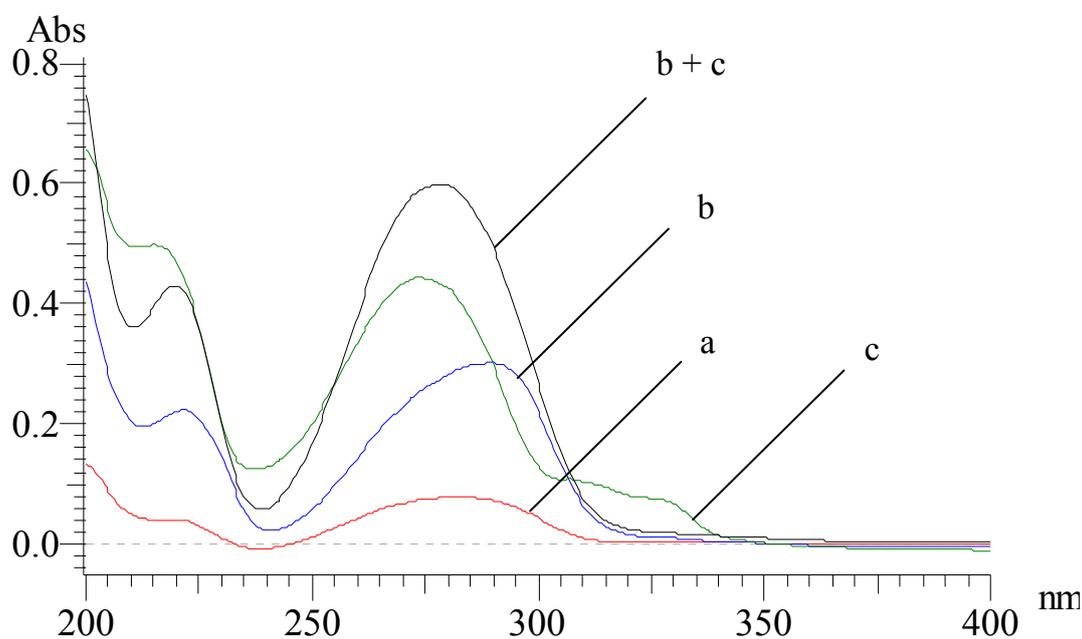


Abbildung 20: UV-Spektren von PI **2** und Referenzen; in Acetonitril

a **2** (1×10^{-5} mol/l)

b 4,4'DMBP (1×10^{-5} mol/l)

c I2959 (2×10^{-5} mol/l)

2.1.3. UV-Spektren von PI 3 und Referenzen

Das Spektrum des in Position 2 substituierten PI **3** weist ein breites Maximum bei 266 nm auf. Wie bei der physikalischen Mischung wird es durch die Überlagerung der Absorptionen der Komponenten gebildet, und liegt daher zwischen 2-Methoxybenzophenon (2MBP) **b** mit 247.5 nm und Irgacure 2959 **c** mit 273 nm.

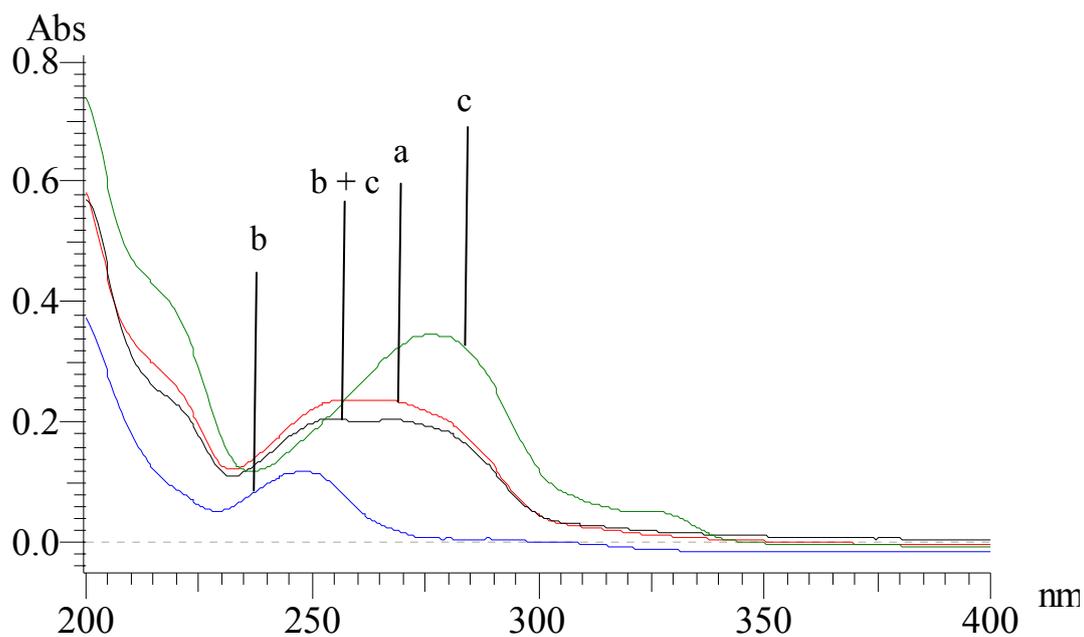


Abbildung 21: UV-Spektren von PI **3** und Referenzen; 10^{-5} mol/l in Acetonitril

a **3** b 2MBP c I2959

Generell ist ein sehr ähnlicher Absorptionsverlauf zwischen dem kovalent verknüpften PI **3** und der physikalischen Mischung aus **b** + **c** gut erkennbar.

Im Vergleich zu 4-Methoxybenzophenon ist das Maximum bei 2-Methoxybenzophenon stark zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Dadurch ist auch der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang deutlicher erkennbar.

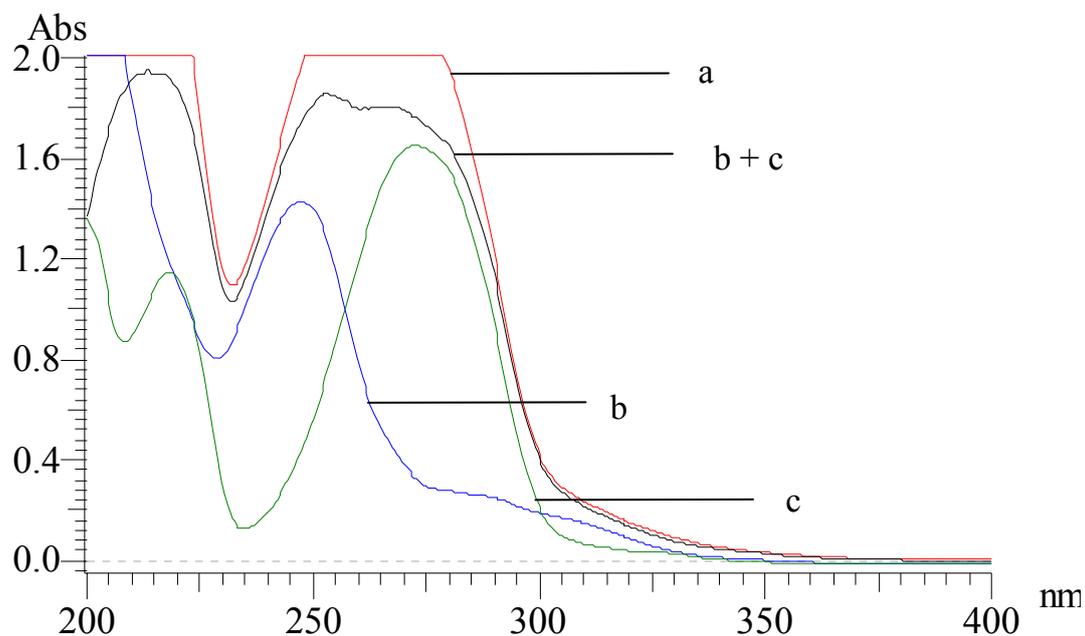


Abbildung 22: UV-Spektren von PI 3 und Referenzen; 10^{-4} mol/l in Acetonitril

a 3 b 2MBP c I2959

2.2. Prüfung der PI durch Photo-DSC

Die Photo-DSC Messung dient zur raschen Abschätzung der Aktivität eines Photoinitiators in einem speziellen Harzsystem. Das Verfahren basiert auf der Messung der Temperaturdifferenz zwischen einer mit Photoinitiator versetzten Probe und einer Referenzprobe mittels eines Differential Scanning Calorimeter (DSC). Bei gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht (Hg-Dampflampe) erwärmt sich das mit Initiator versetzte System durch die einsetzende Polymerisation in weitaus stärkerem Maße als das reine Bindemittel.

Die Zeitspanne bis zum Erreichen des Wärmeflussmaximums t_{\max} ist somit ein Maß für die Reaktivität des Photoinitiators. Bei bekannter Polymerisationswärme des Monomers können der Doppelbindungsumsatz (DBC) bzw. die Polymerisationsrate R_p berechnet werden.

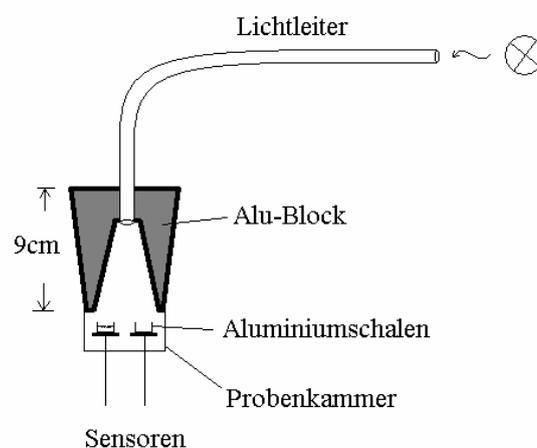


Abbildung 23: DSC-Versuchsanordnung

In Abbildung 23 ist die Versuchsanordnung schematisch dargestellt. Durch dieses System wird gewährleistet, dass das Ende des Lichtleiters immer den gleichen Abstand zur Probe aufweist.

Die Lichtleistung direkt am Ausgang des Lichtleiters wurde mit dem eingebauten Dosimeter mit 1000mW/cm^2 gemessen. Mittels EIT-UV/Cure Radiometer und dem Alublock als Abstandhalter konnte die tatsächliche auf den Proben auftreffende

Leistung gemessen werden. Bei Einsatz eines 250-450 nm Filters sind dies für UV-A 12.2 mW/cm^2 und für UV-B 7.53 mW/cm^2 (UV-C = 0). Für den 365 nm Filter ergibt sich eine Leistung von 13.83 mW/cm^2 .

Durchführung:

Die verwendeten Acrylate wurden, wie bei industrieller Anwendung üblich, nicht von Stabilisatoren befreit, sondern direkt eingesetzt. Das Herstellen der PI-Lösungen definierter Konzentration erfolgte unter Lichtschutz, wobei Lösungen, die nicht sofort eingesetzt wurden, ebenfalls unter Lichtschutz sowie unter Kühlung maximal 12 Stunden gelagert wurden. Vor dem Einsatz wurden die Proben auf Homogenität geprüft.

Die Messungen erfolgten, indem ca. 5 mg Probe in einem DSC-Schälchen aus Aluminium eingewogen, und auf dem rechten Sensor in der Messzelle platziert wurde. Auf dem linken Sensor wurde jeweils die Referenz platziert. Für Messungen einer Verdünnungsreihe wurden ausschließlich Schälchen aus einer Charge verwendet. Nach dem Aufsetzen des Aluminiumblocks und dem Positionieren des Lichtleiters, wurde die Kammer 5 Minuten mit Stickstoff gespült. Ein konstanter Gasstrom von 50 ml/min wurde dabei während der Messung aufrechterhalten.

Nach dem Starten der Messung wurde nach Ablauf von 1 Minute mit der Bestrahlung begonnen, die entweder nach Erkennen des konstanten Verlaufs der DSC-Kurve oder spätestens nach 30 Minuten abgebrochen wurde.

Alle Proben einer Verdünnungsreihe wurden gegen ein Referenzschälchen der entsprechenden Stammlösung gemessen. Dieses wurde hergestellt, indem 4-4.5 mg der Probe durch Bestrahlung gehärtet wurden. Für die eigentlichen Messungen wurden jeweils $5.2 \pm 0.4 \text{ mg}$ der Probenlösung eingesetzt. Die etwas größere Menge im Vergleich zur Referenzprobe ist notwendig, damit die Messung auswertbar bleibt.

Auswertung:

Mittels Computer wurde der Zeitpunkt des Wärmeflussmaximums t_{\max} (entspricht der Zeit bis zum Erreichen der höchsten Polymerisationsrate in [s]), die Fläche unter der aufgezeichneten Kurve (entspricht der frei gewordenen Polymerisationswärmemenge in [J/g]) und die Höhe des Maximum in [mW/mg] bestimmt.

Aus der Peakfläche kann unter Verwendung der literaturbekannten theoretischen Polymerisationswärme des Harzes der Doppelbindungsumsatz (DBC = Double Bond Conversion) nach folgender Formel bestimmt werden:

$$\text{DBC} = \frac{\Delta H_p \times M_H}{\Delta H_{0,P}} \times 100 \quad (2)$$

DBC Doppelbindungsumsatz [%]

ΔH_p Polymerisationswärme [J/g] (Fläche des Peaks)

M_H Molekulargewicht des Harzes [g/mol]

$\Delta H_{0,P}$ theoretische Polymerisationswärme des Harzes [J/mol]

Die Werte der $\Delta H_{0,P}$ sind für die eingesetzten Acrylate nicht literaturbekannt. Aus diesem Grund wurde für $\Delta H_{0,P}$ der Wert von Laurylacrylat herangezogen, welches eine $\Delta H_{0,P}$ von 80.5 kJ/mol³³ aufweist.

Aus der Peakhöhe, der theoretischen Polymerisationswärme und der Dichte des Harzes lässt sich die Polymerisationsrate wie folgt berechnen:

$$R_p = \frac{h \times \rho}{\Delta H_{0,P}} \quad (3)$$

R_p Polymerisationsrate [mol l⁻¹ s⁻¹]

h Höhe des Peaks [mW/mg]

ρ Dichte des Harzes [g/l]

Die auf diese Art gewonnenen Daten können nur mit solchen verglichen werden, die mit derselben Messanordnung gewonnen wurden. Dafür sind mehrere Gründe verantwortlich:

- Der Wärmeübergang von Probe zur Messzelle wird bei verschiedenen Geräten ungleich verzögert.
- Raumklima wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit.
- Kleine Leistungsschwankungen der UV-Lampe.
- Zustand des Prüfgerätes u. a.

2.2.1. Auswahl eines geeigneten Monomers für die Polymerisation

Die Wahl eines geeigneten Monomers zur Prüfung der Photoaktivität eines Initiators mittels Photo-DSC wird von mehreren Faktoren bestimmt.

- Löslichkeit des Initiators – nur durch vollständige Löslichkeit im Harzsystem sind effiziente Wirkung sowie die Herstellung einer definierten Konzentration gewährleistet.
- Reaktivität und Masse des Harzsystems – aus gerätetechnischen Gründen können nicht beliebig kleine und insbesondere große freiwerdende Wärmemengen detektiert werden. Niedermolekulare Monomere haben bei gegebener Einwaage mehr reaktive Gruppen und setzen daher größere Wärmemengen frei, welche die Messgrenzen des Gerätes leicht übersteigen können.
- Viskosität – hochviskose Harze erschweren die homogene Verteilung des Initiators und eine exakte Einwaage der Formulierung.

Frühere Untersuchungen des PI **1** und der entsprechenden physikalischen Mischung wurden in Hydroxyethylacrylat (HEA) durchgeführt³². Es stellte sich jedoch heraus, dass die Reaktivität von HEA für Initiator **3** zu hoch war, weshalb die Lösungseigenschaften weitere Harze getestet wurden. Dabei wurde festgestellt, dass die Löslichkeit des generell schwerer löslichen, zweifach verknüpften PI **2** in folgenden Harzen zu gering war: Acrylsäuertertiärbutylester, Acrylsäuredodecylester, Diethoxyethylacrylat, Methacrylsäurebutylester, Butandioldimethacrylat und D₃MA.

Die Löslichkeit wurde bei einem Anteil von ca. 1.5 %w/w getestet, was den üblichen Einsatzmengen in industriellen Formulierungen entspricht.

Ausreichende Löslichkeit wurde in Hydroxyethylmethacrylat festgestellt, bei welchem jedoch ab einer Einwaage von 5 mg Trommsdorff-Effekt beobachtet wurde. Zu hohe Reaktivität wurde bei Butandioldiacrylat und Dimethylacrylamid festgestellt.

Ausreichende Löslichkeit und Reaktivität wurde bei den Harzen UDMA, V392 und Diisopropylacrylamid vorgefunden. Die beiden ersten haben den Nachteil einer sehr hohen Viskosität und sind daher für Photo-DSC-Bestimmungen wenig geeignet. Bei Diisopropylacrylamid handelt es sich nicht um ein kommerzielles Monomer.

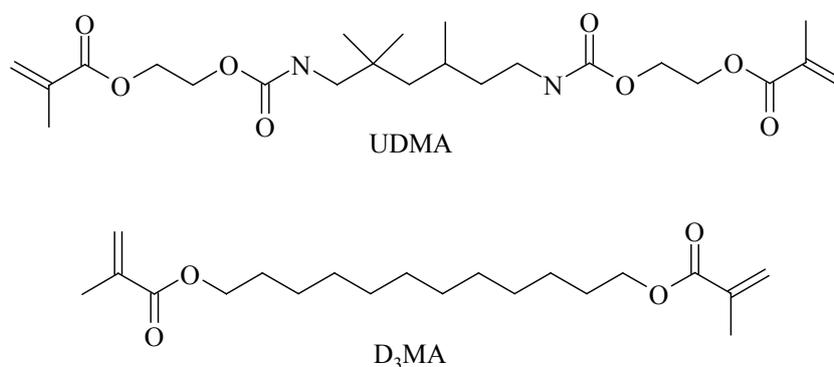


Abbildung 24: Strukturen der Harze UDMA und D₃MA

Die erforderlichen Lösungseigenschaften sowie Reaktivitäten für die Initiatoren **1**, **2** und **3** wurde von den getesteten Harzen nur durch Acrylsäure-2-butylcarbamoyloxyethyl-ester (ABC) und dem Polyesteracrylat Ebecryl 810 (EB 810) erfüllt. Da die Initiatoraktivität stark von der eingesetzten Lackformulierung abhängig ist, sollten beide Harze für die Verwendung von Verdünnungsreihen herangezogen werden.

Für die Herstellung von Verdünnungsreihen wurden 0.016 M Formulierungen bezogen auf die α -spaltenden Komponenten der PI **1**, **2** und **3** hergestellt. Die Konzentration der Stammlösungen wurde schrittweise durch Zugabe reinen Harzes bis zu einer Konzentration von 6.25×10^{-5} M halbiert.

Als Referenzverbindungen wurden die Komponenten der Photoinitiatoren, dies sind Irgacure 2959, und die entsprechenden Methoxybenzophenone (MBP) als Reinstoffe, sowie in äquivalent konzentrierter physikalischer Mischung für die Herstellung der Verdünnungsreihen herangezogen.

Die Messungen in ABC wurden bei Wellenlängen von 250-450 nm und bei 365 nm durchgeführt. Die Breitbandbestrahlung erlaubt die simultane Anregung aller Übergänge in diesem Bereich. Durch die Verwendung des Filters für 365 nm soll gezielt nur eine Komponente im System, nämlich der Sensibilisator, angeregt werden. Wie Tabelle 1 verdeutlicht, wird bei allen eingesetzten Sensibilisatoren bei einer Wellenlänge von 365 nm und einer Konzentration von 10^{-2} mol/l ein ca. 10fach höherer Extinktionskoeffizient gegenüber Irgacure 2959 festgestellt. Messungen in EB 810 erfolgten ausschließlich bei 365 nm, da insbesondere der Einfluss des kovalent verknüpften Sensibilisators im Vergleich zur physikalischen Mischung von Interesse war.

Alle Photo-DSC-Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

2.2.2. Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen in Acrylsäure-2-butyl-carbamoyloxy-ethyl-ester (ABC)

Die Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen im Urethanacrylat ABC der kovalent verknüpften Initiatoren **1**, **2** und **3** sind unter den folgenden Punkten gegliedert. Für die Berechnung der R_p bzw. des DBC wurden folgende Daten des Acrylats ABC herangezogen: $M = 215.247 \text{ g/mol}$, $\varphi = 1.06 \text{ g/ml}$

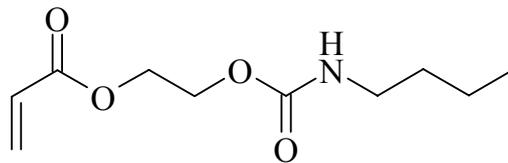


Abbildung 25: Struktur von Acrylsäure-2-butylcarbamoyloxy-ethyl-ester (ABC)

Bei der Berechnung des DBC unter Verwendung von $\Delta H_{0,P} = 80.5 \text{ kJ/mol}$ (Laurylacrylat³³) wurden Doppelbindungsumsätze von über 100 % ermittelt. Aus diesem Grund wurde die $\Delta H_{0,P}$ von Acrylsäuremethylester herangezogen, dessen $\Delta H_{0,P} = 86.5 \text{ kJ/mol}$ ³³ beträgt.

2.2.2.1. Messergebnisse von PI 1 im Acrylat ABC

PI **1** wird durch kovalente Verknüpfung des PI Irgacure 2959 (I2959) mit dem Sensibilisator 4-Hydroxybenzophenon hergestellt. Als Referenzverbindung für den Sensibilisator wurde 4-Methoxybenzophenon (4MBP) herangezogen.

Polymerisationsrate R_p :

In früheren Untersuchungen konnte bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 365 nm eine deutlich höhere Effizienz des kovalent verknüpften PI **1** in HEA festgestellt werden³². Bei Breitbandbestrahlung in ABC weisen die größten PI-Konzentrationen eine Zunahme der R_p von 13 % verglichen zur physikalischen Mischung auf.

In diesem Konzentrationsbereich werden allerdings die höchsten Raten mit dem PI Irgacure 2959 gefunden. Ab einer Konzentration von ca. $\frac{1}{8}$ der üblicherweise eingesetzten Menge nimmt die Polymerisationsrate von Irgacure 2959 jedoch deutlich schneller ab, als in Gegenwart eines Sensibilisators.

Wird die Reaktivität bei 365 nm betrachtet, so beträgt die Zunahme der Polymerisationsrate über den gesamten Bereich etwa 17 %. Auch hier zeigen sich deutlich die Vorteile der kovalenten Verknüpfung. Irgacure 2959 liegt auf einem deutlich niederen Niveau.

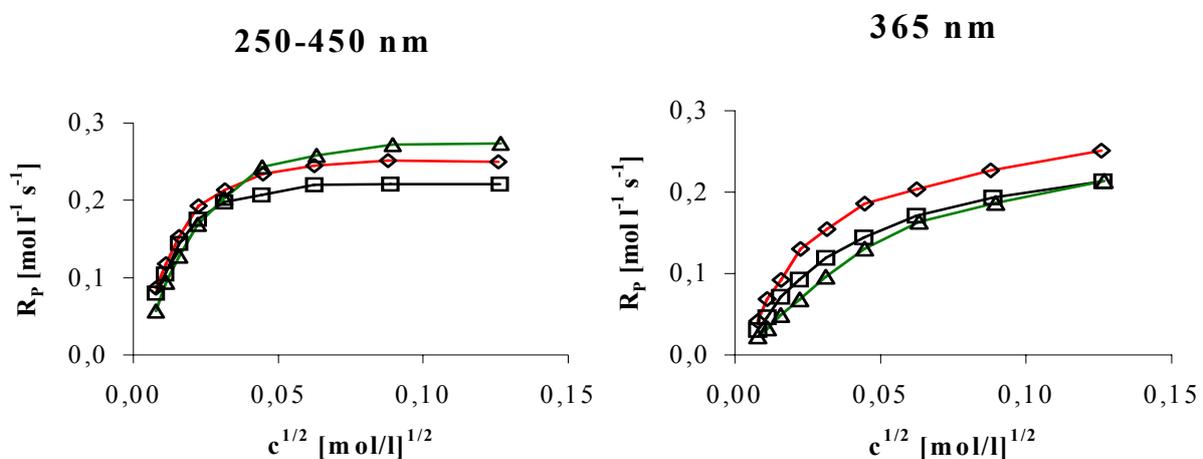


Abbildung 26: R_p des PI 1 bei 250-450 und 365 nm in ABC

◇ 1 △ I2959 □ I2959 + 4MBP

Zeitspanne bis zum Wärmeflussmaximum t_{max} :

Bei Breitbandbestrahlung weist der kovalent verknüpfte PI 1 über den gesamten Messbereich eine höhere Reaktivität als die physikalische Mischung auf. Allerdings wird die höchste Reaktivität bei den größten Konzentrationen mit Irgacure 2959 vorgefunden. Erst unter Konzentrationen von $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, was einem Anteil von 3 % der üblicherweise eingesetzten Menge entspricht, werden für PI 1 dieselben Werte für t_{max} vorgefunden wie bei Irgacure 2959.

Bei 365 nm weist wieder der kovalent verknüpfte PI 1 die höchste Reaktivität auf, wobei diese mit zunehmender Verdünnung deutlicher wird.

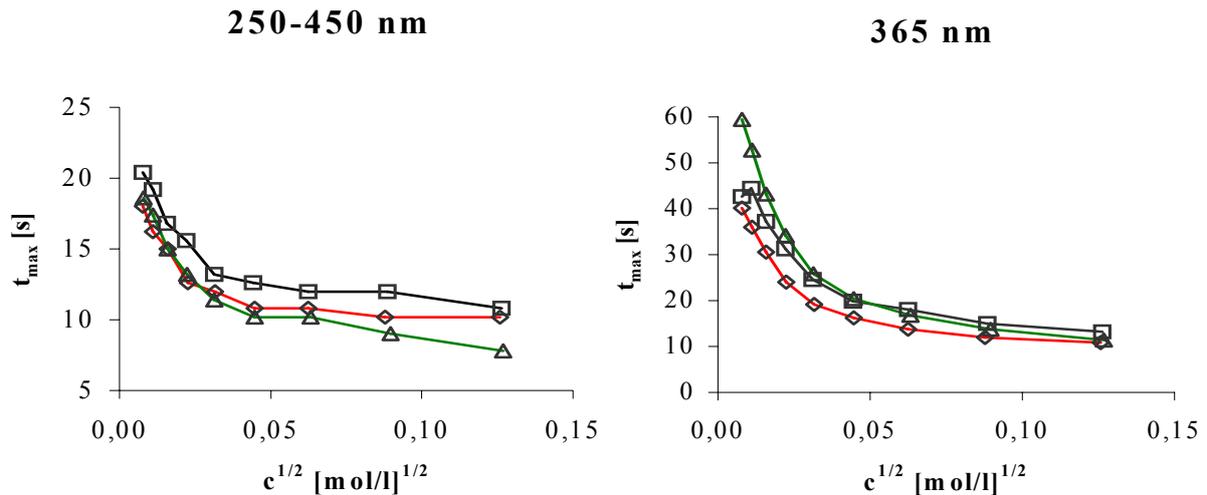


Abbildung 27: t_{\max} des PI 1 bei 250-450 und 365 nm in ABC

◇ 1 △ I2959 □ I2959 + 4MBP

Doppelbindungsumsatz (DBC):

Der Doppelbindungsumsatz ist bei allen eingesetzten Initiatoren ausreichend hoch. Für den kovalent verknüpften PI 1 und die physikalische Mischung werden bei Verdünnungen bis $\frac{1}{8}$ der ursprünglichen Konzentration unter Breitbandeinstrahlung noch Werte über 90 % erhalten, wobei PI 1 die höhere Reaktivität besitzt. Irgacure 2959 zeigt hier bereits deutlich geringere Reaktivität. Bei monochromatischer Bestrahlung sind die Unterschiede bei weitem nicht so signifikant.

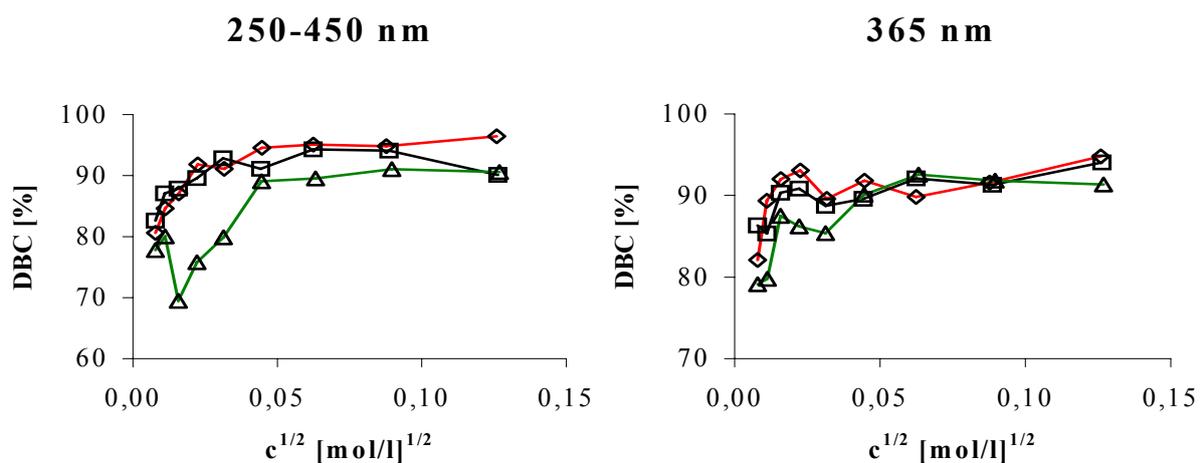


Abbildung 28: DBC des PI 1 bei 250-450 und 365 nm in ABC

◇ 1 △ I2959 □ I2959 + 4MBP

2.2.2.2. Messergebnisse von PI 2 im Acrylat ABC

In folgenden Abbildungen ist die Konzentration der Verdünnungsreihen für den mit zwei Molekülen Irgacure 2959 verknüpften PI 2 sowie der entsprechenden Referenzen dargestellt. Um vergleichbare Daten zu erhalten, wurde die Konzentration des PI 2 auf die enthaltenen α -spaltenden Komponenten bezogen.

Polymerisationsrate R_p :

Bei Bestrahlung im Wellenlängenbereiche von 250-450 nm weist der zweifach substituierte PI 2 wie der einfach verknüpfte PI 1 einerseits eine geringere Polymerisationsrate verglichen mit Irgacure 2959 auf, andererseits wurde durch dieses Substitutionsmuster bei beiden Messvarianten eine deutlichere Verbesserung im Vergleich zur physikalischen Mischung erzielt.

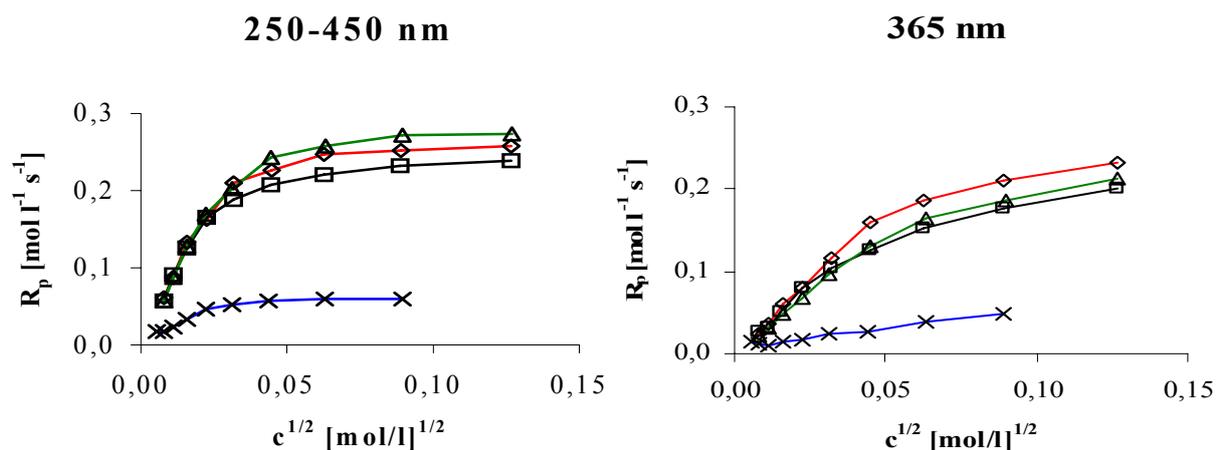


Abbildung 29: R_p des PI 2 bei 250-450 und 365 nm in ABC

◇ 2 △ I2959 □ I2959 + 4,4'DMBP × 4,4'DMBP

Bis zu einer Verdünnung von $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{8}$ der 0.016 M Stammlösung nehmen die Polymerisationsraten der Initiatoren nur geringfügig ab.

Im Gegensatz zur Breitbandbestrahlung kann bei selektiver Anregung des Sensibilisators bei 365 nm die größte Rate bei PI 2 festgestellt werden, obwohl dieser, wie im UV-Spektrum der Abbildung 20 ersichtlich ist, die geringste Absorption bei dieser Wellenlänge zeigt. Die Gegenwart des Sensibilisators in der physikalischen

Mischung scheint im gemessenen Konzentrationsbereich nur geringen Einfluss auf den PI Irgacure 2959 zu haben. Generell nehmen die erwartungsgemäß niedrigeren Raten bei dieser Wellenlänge schneller ab.

Für Vergleichszwecke wurde auch die Polymerisationsrate des Sensibilisator 4,4'-Dimethoxybenzophenon (4,4'DMBP) untersucht. Da dieser Typ II Initiator ohne Co-Initiator eingesetzt wurde, begründet sich dessen geringere Reaktivität in der Abstraktion von Wasserstoffatomen des Urethanacrylates ABC.

Bei der Darstellung der folgenden Messreihen wurde daher von der Abbildung der Methoxybenzophenone als Reinsubstanz abgesehen.

Zeitspanne bis zum Wärmeflussmaximum t_{max} :

Beim Vergleich von t_{max} bei 250-450 nm werden für den kovalent verknüpften PI **2** fast die selben Werte wie bei Irgacure 2959 festgestellt. Die physikalische Mischung führt auch hier zu deutlich schlechteren Werten. Bei 365 nm zeigt hingegen der neue PI **2** über den gesamten Konzentrationsbereich eine höhere Reaktivität, die bei den größten Verdünnungen bis zu 33 % beträgt.

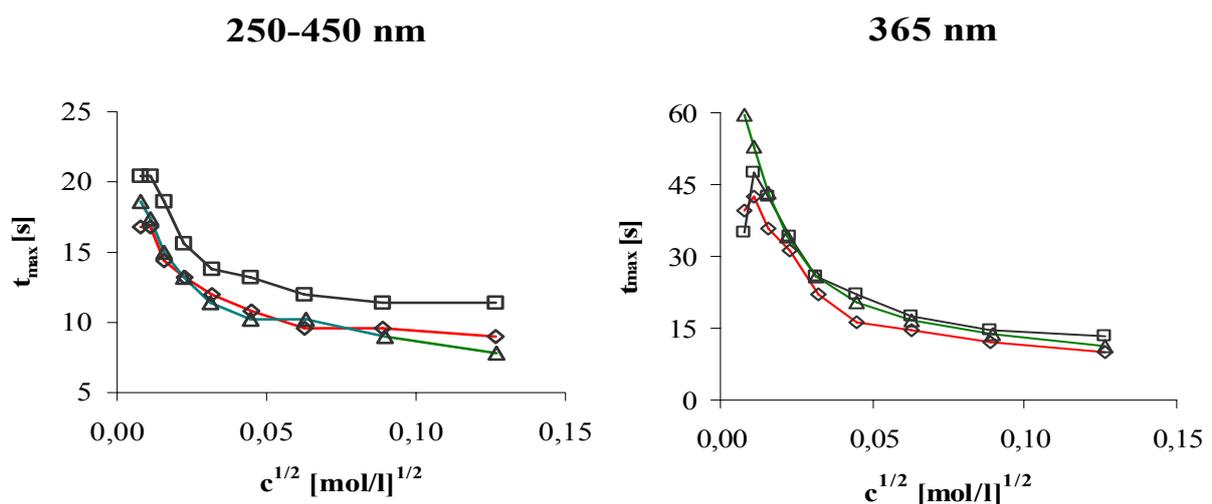


Abbildung 30: t_{max} des PI **2** bei 250-450 und 365 nm in ABC

◇ **2** △ I2959 □ I2959 + 4,4'DMBP

Doppelbindungsumsatz (DBC):

Generell zeigen die α -spaltenden Initiatoren auch bei Verdünnungen von $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{8}$ der ursprünglichen Lösung bei beiden Messmethoden hohe Doppelbindungsumsätze um 90 %. Auffällige ist der hohe Wert der physikalischen Mischung insbesondere bei 250-450 nm, welches auf eine effiziente Zersetzung der noch vorhandenen Peroxy-Radikale zurückzuführen ist.

Bei sehr großen Verdünnungen werden bei allen Proben sprunghafte Zunahmen des Doppelbindungsumsatzes registriert. Dies kann auf eine auswertungsbedingte Messungenauigkeit zurückgeführt werden.

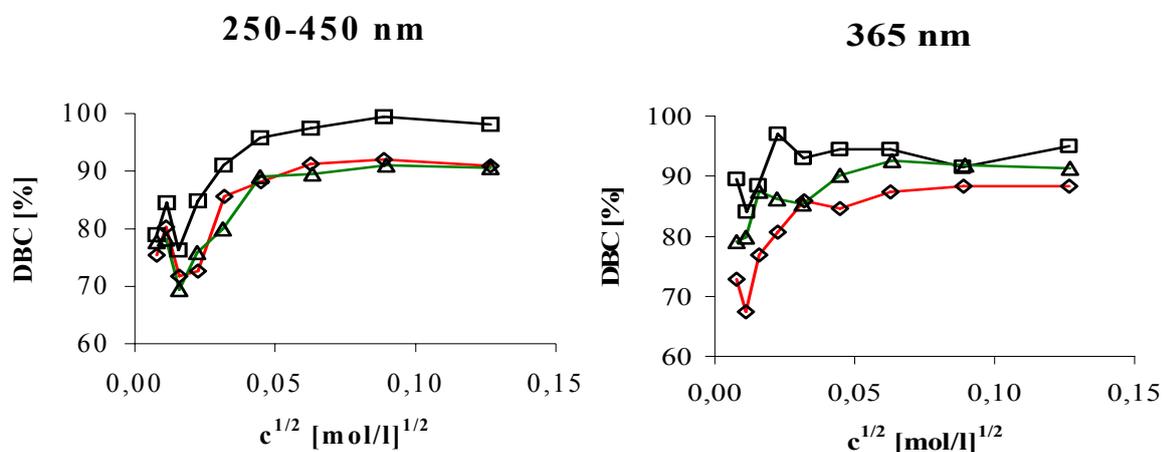


Abbildung 31: DBC des PI 2 bei 250-450 und 365 nm in ABC

◇ 2 △ I2959 □ I2959 + 4,4'DMBP

2.2.2.3. Messergebnisse von PI 3 im Acrylat ABC

PI 3 wird durch Verknüpfung des PI Irgacure 2959 (I2959) mit dem Sensibilisator 2-Hydroxybenzophenon hergestellt und unterscheidet sich daher gegenüber PI 1 nur durch die Substitutionsposition des α -Spalters am Sensibilisator. Als Referenz für den Sensibilisator in der physikalischen Mischung wurde 2-Methoxybenzophenon (2MBP) herangezogen.

Polymerisationsrate R_p :

Die Polymerisationsrate des kovalent verknüpften PI 3 führt bei 250-450 nm fast zu identischen Werten wie bei Irgacure 2959, was eine Verbesserung gegenüber den beiden bisherigen Substitutionsmustern darstellt. Im Vergleich zur physikalischen Mischung kann besonders im hohen Konzentrationsbereich eine deutlich höhere Reaktivität festgestellt werden. Das Beobachten ähnlicher Tendenzen in vorangegangenen Abschnitten lässt vermuten, dass die gewählten Benzophenone den Triplettzustand des α -Spalter quenchen.

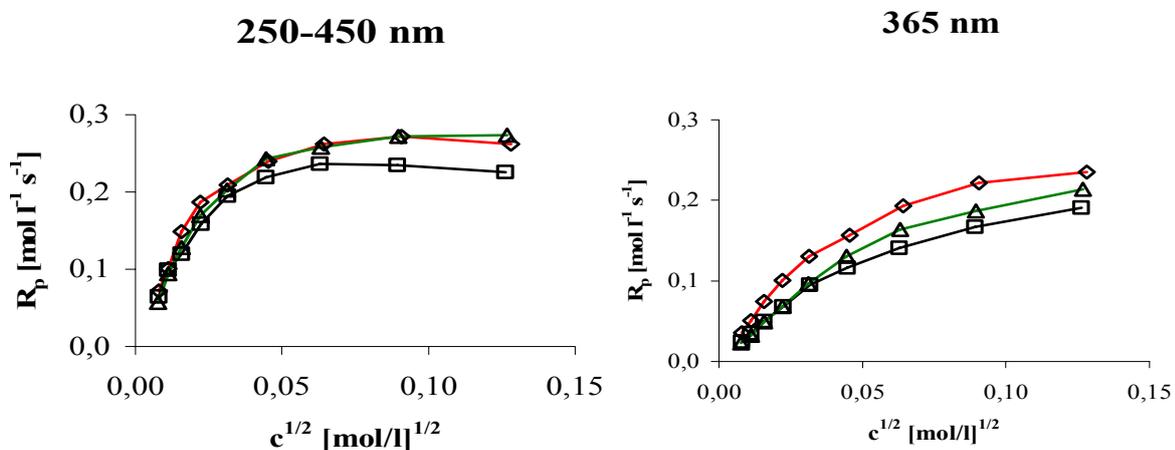


Abbildung 32: R_p des PI 3 bei 250-450 und 365 nm in ABC

◇ 3 △ I2959 □ I2959 + 2MBP

Durch selektive Anregung des Sensibilisators bei 365 nm kann über den gesamten Konzentrationsbereich eine deutlich höhere Polymerisationsrate des PI 3 im Vergleich zu Irgacure 2959 festgestellt werden. Bei den größten Verdünnungen bedeutet dies sogar um bis zu 50 % höhere Raten.

Zeitspanne bis zum Wärmeflussmaximum t_{max} :

Der Verlauf von t_{max} des kovalent verknüpften PI **3** bei 250-450 nm entspricht, wie auch bei der Polymerisationsrate festgestellt, bei größeren Konzentrationen dem Verlauf des PI Irgacure 2959. Mit zunehmender Verdünnung nimmt t_{max} jedoch langsamer zu und weist daher bei den größten Verdünnungen um bis zu 13 % geringere Werte im Vergleich zu Irgacure 2959 auf. Die physikalische Mischung weist abermals deutlich schlechtere Werte als der kovalent verknüpfte Initiator auf.

Dieser Effekt wird bei 365 nm noch deutlicher. Nach der ersten Verdünnung auf ca. 0.5 %w/w weist der kovalent verknüpfte PI **3** einen um 26 % geringeren, und somit verbesserten Wert gegenüber Irgacure 2959 auf. Mit weiterer Verdünnung werden dabei um bis zu 40 % höhere Werte erreicht.

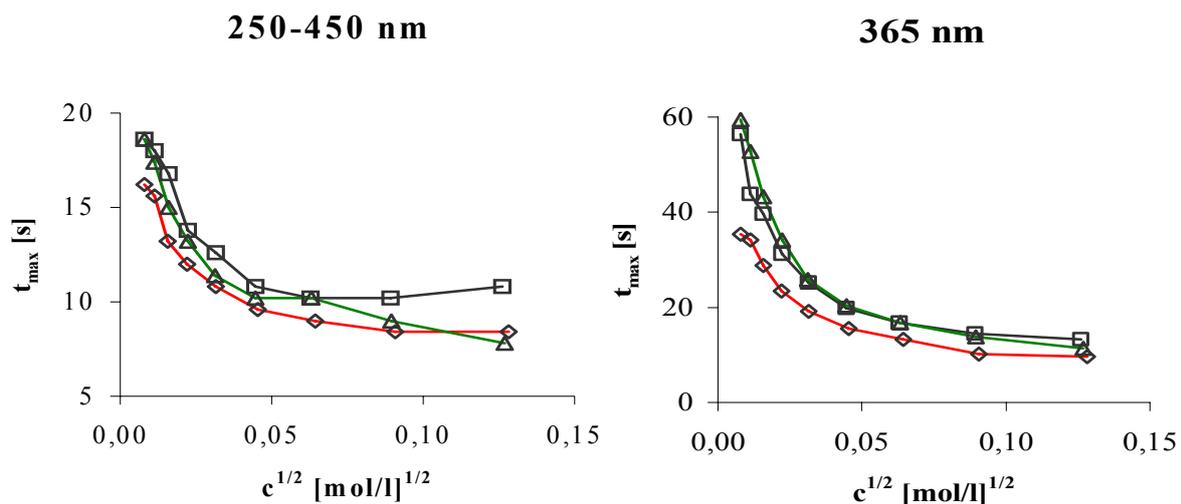


Abbildung 33: t_{max} des PI **3** bei 250-450 und 365 nm in ABC

◇ **3** △ I2959 □ I2959 + 2MBP

Doppelbindungsumsatz (DBC):

Aus Abbildung 34 ist ersichtlich, dass insbesondere die α -spaltenden Photoinitiatoren bei beiden Bestrahlungsvarianten hohe Doppelbindungsumsätze aufweisen. Beim kovalent verknüpften PI **3** sowie der physikalischen Mischung werden die maximalen Werte bei 250-450 nm erst nach Verdünnung erreicht. Radikal-Radikal Rekombinationsreaktionen bei erhöhter Initiatorkonzentration sind der Grund für diesen Effekt.

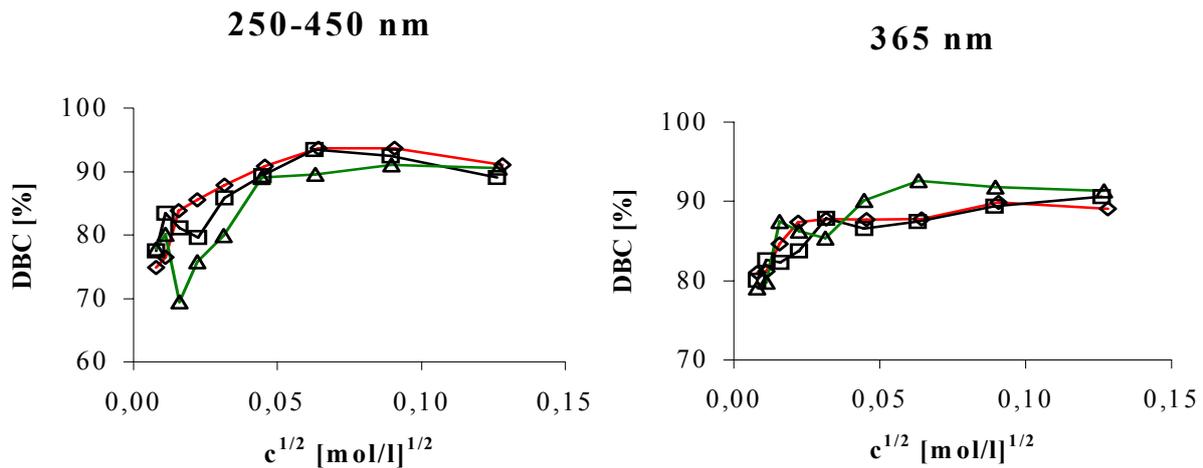


Abbildung 34: DBC des PI 3 bei 250-450 und 365 nm in ABC

◇ 3

△ I2959

□ I2959 + 2MBP

Bei 365 nm sind diese Maxima aufgrund der geringeren Lichtintensität bei weitem nicht so ausgeprägt. Hier weist Irgacure 2959 etwas höhere Werte auf. Generell kann bei dieser Wellenlänge bis zu einer Verdünnung von einem Sechzehntel der Stammlösung das hohe DBC-Niveau des kovalent verknüpften PI 3 gehalten werden, während Irgacure 2959 bereits einen deutlichen Abfall der Reaktivität aufweist.

2.2.2.4. Vergleich der kovalent verknüpften Initiatoren 1, 2 und 3 in ABC

Unter den bisherigen Punkten wurden die neuen Initiatoren ausschließlich mit entsprechenden Referenzen verglichen. Im Folgenden ist der Einfluss der veränderten Substitutionsposition auf R_p , t_{max} und DBC der Initiatoren 1, 2 und 3 dargestellt. Um den zweifach substituierten Initiator 2 mit den einfach substituierten 1 und 3 vergleichen zu können, ist dessen Konzentration auf die α -spaltenden Komponenten bezogen.

Polymerisationsrate R_p :

Durch Breitbandbestrahlung werden bei hohen Initiatorkonzentrationen durch PI **3** die höchsten Polymerisationsraten erreicht. Bei einer Verdünnung auf $\frac{1}{2}$ der Stammlösung weist PI **3** eine 8 % höhere Rate gegenüber den PI **1** und **2** aus. Bei 365 nm ist der Unterschied noch deutlicher. PI **3** weist unter diesen Bedingungen die höchsten Raten über den gesamten Konzentrationsbereich auf.

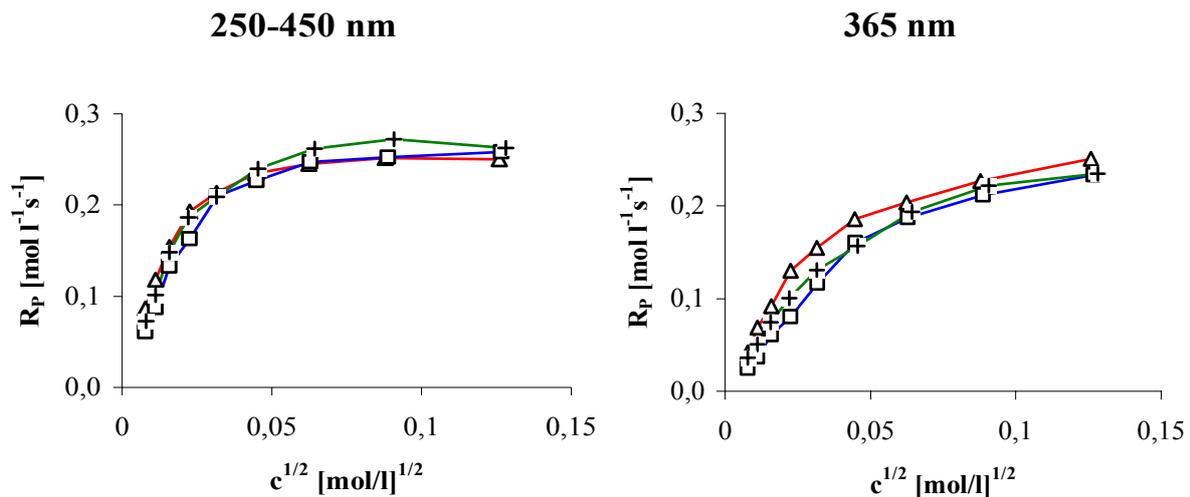


Abbildung 35: R_p der PI **1**, **2** und **3** bei 250-450 und 365 nm in ABC

Δ **1** \square **2** + **3**

Zeitspanne bis zum Wärmeflussmaximum t_{max} :

Wie bei der Polymerisationsrate wird bei den Werten für t_{max} die größte Reaktivität über den gesamten Konzentrationsbereich bei PI **3** festgestellt. Bei 365 nm weist dieser Initiator nur in hohen Konzentrationsbereichen eine bessere Performance auf. Unter einem Anteil 0,08 % ist der Abfall der Reaktivität des PI **2** deutlich stärker, was durch die halbe Menge Sensibilisator aufgrund der zweifachen Substitution erklärt werden kann.

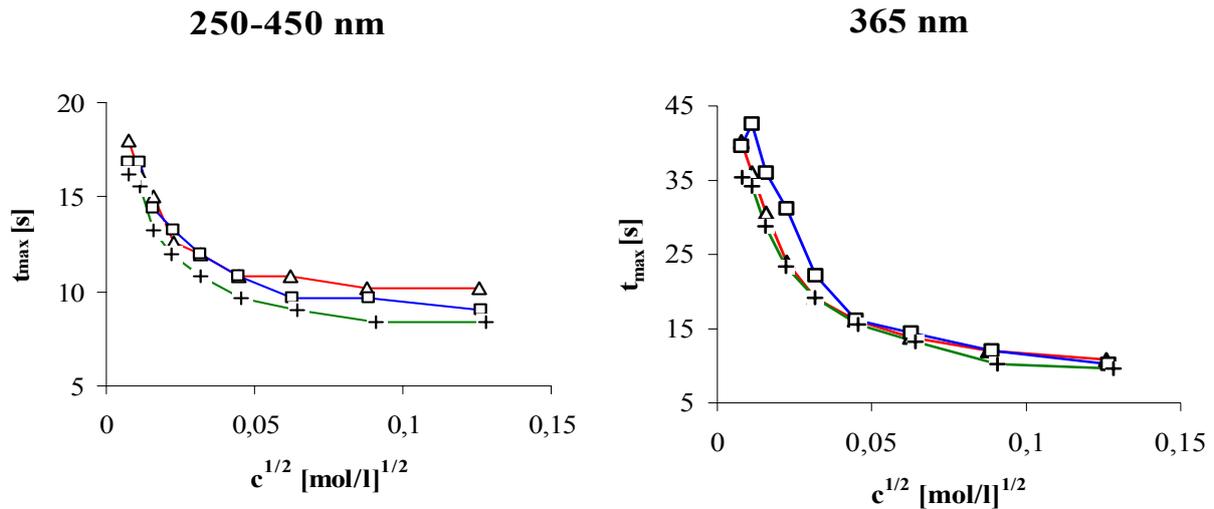


Abbildung 36: t_{max} der PI 1, 2 und 3 bei 250-450 und 365 nm in ABC

Δ 1 \square 2 + 3

Doppelbindungsumsatz (DBC):

Der Doppelbindungsumsatz der drei PI liegt bei beiden Messvarianten auch bei niedrigen Konzentrationen bis ca. 0.06 %w/w über 85 %. Bei 365 nm kann durch die Initiatoren 1 und 3 fast über den gesamten Konzentrationsbereich der DBC über 80 % gehalten werden.

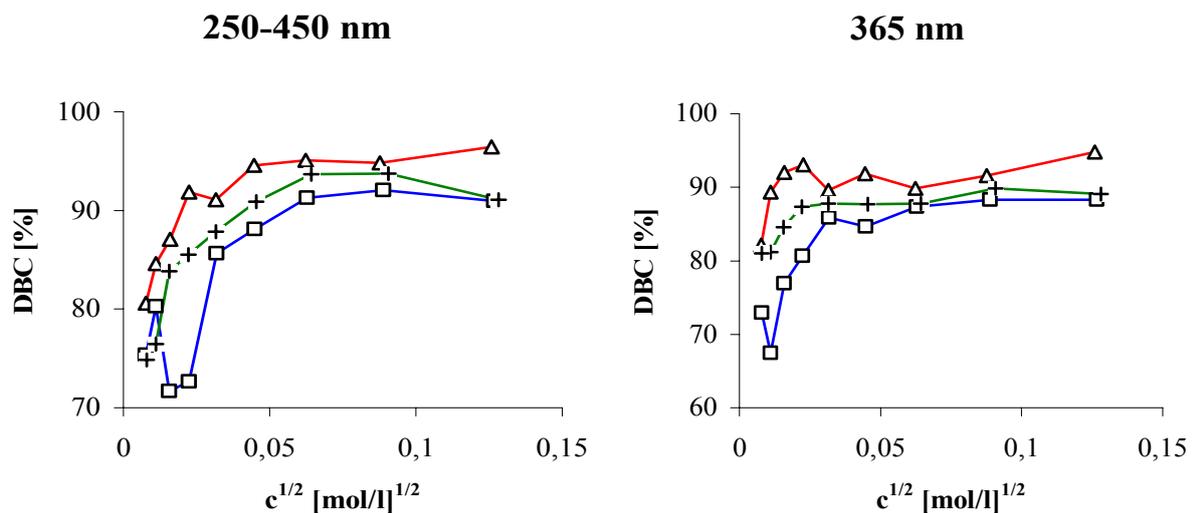


Abbildung 37: DBC der PI 1, 2 und 3 bei 250-450 und 365 nm in ABC

Δ 1 \square 2 + 3

2.2.3. Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen im Acrylat EB 810

Unter den folgenden Punkten sind die Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen der kovalent verknüpften Initiatoren **1**, **2** und **3** im Acrylat Ebecryl 810 gegliedert. Bei Ebecryl 810 handelt es sich um ein Polyesterharz mit der Funktionalität 4 und einer Molmasse von ca. 1000 g/mol³⁵. Die Funktionalität von 4 wurde bei der Berechnung des DBC durch die Verwendung von $\frac{1}{4}$ der Molmasse berücksichtigt. Für die Dichte wurde der Wert von $\rho = 1.09$ g/ml herangezogen. Wie bei Acrylat ABC wurde unter Verwendung der $\Delta H_{0,P}$ von Laurylacrylat (80.5 kJ/mol)³³ bei der Berechnung des DBC Doppelbindungsumsätze von über 100 % ermittelt. Aus diesem Grund wurde auch für EB 810 die $\Delta H_{0,P}$ von Acrylsäuremethylester herangezogen (86.5 kJ/mol)³³.

2.2.3.1. Messergebnisse von PI 1 im Acrylat EB 810

Polymerisationsrate R_p :

Im Polyesteracrylat EB 810 weist der kovalent verknüpfte PI **1** nach selektiver Anregung bei 365 nm die höchsten Polymerisationsraten auf. Bei der größten Konzentration werden dabei 13 % höhere Werte gegenüber der physikalischen Mischung festgestellt, die sich jedoch mit zunehmender Verdünnung relativieren.

Im Gegensatz dazu bleiben die Polymerisationsraten des PI Irgacure 2959 über den ganzen Konzentrationsbereich deutlich unter jenen des PI **1**, die überdies mit zunehmender Verdünnung stärker abnehmen. Bei einer Initiatorkonzentration von 0.06 % wird durch PI **1** eine 100 % höhere Polymerisationsrate gegenüber Irgacure 2959 erreicht.

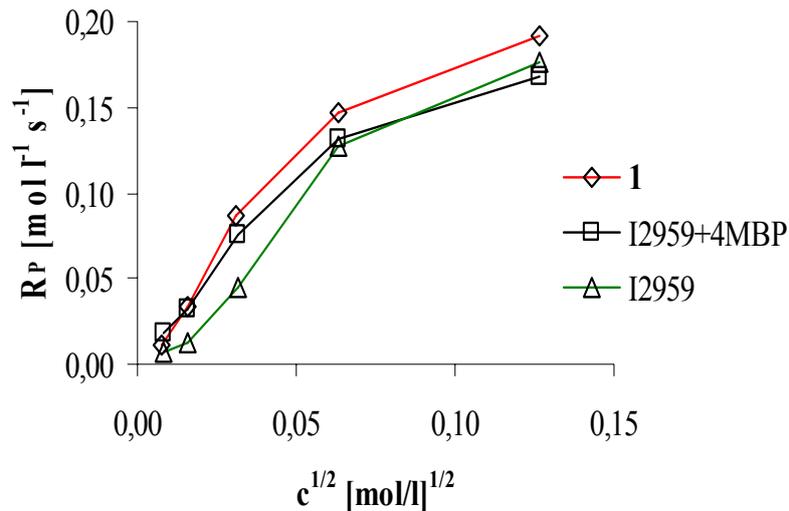


Abbildung 38: R_p des PI 1 bei 365 nm in EB 810

Zeitspanne bis zum Wärmeflussmaximum t_{max} :

Beim Vergleich der Reaktivität der drei Systeme werden in Ebecryl 810 bei 365 nm bis zu einer Konzentration von $\frac{1}{4}$ der Stammlösung praktisch keine nennenswerten Unterschiede festgestellt. Erst ab dieser Verdünnung steigt t_{max} des PI Irgacure 2959 wesentlich stärker an, was bei einer Verdünnung von einem Sechzehntel der Stammlösung fast zu einer Verdopplung von t_{max} führt. Die Performance der physikalischen Mischung liegt insbesondere im unteren Konzentrationsbereich deutlich unter jener des PI 1.

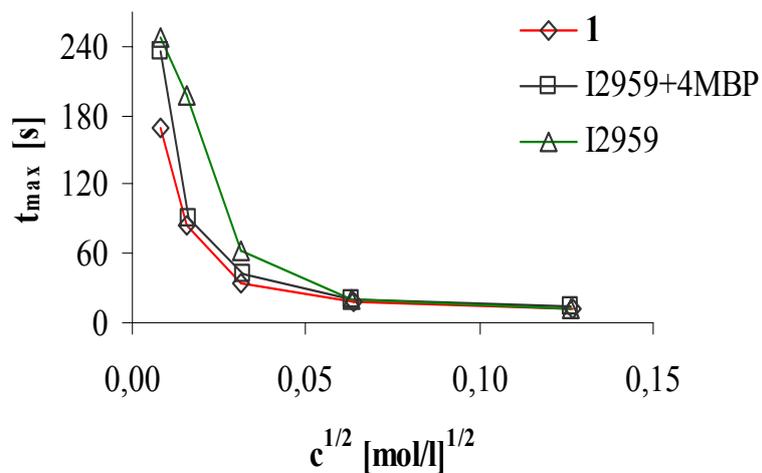


Abbildung 39: t_{max} des PI 1 bei 365 nm in EB 810

Doppelbindungsumsatz (DBC):

Die Bestrahlung in Ebecryl 810 führt bei allen Systemen zu ähnlich hohen Doppelbindungsumsätzen wie im Acrylat ABC. Mit zunehmender Verdünnung fallen diese Werte jedoch im Polyesterharz wesentlich stärker ab. Auffällig ist auch hier, dass bei niedrigen Konzentrationen Irgacure 2959 die schlechtesten Ergebnisse verursacht, die physikalische Mischung jedoch den größten DBC aufweist. Eine Erklärung dafür kann durch das größere Molekulargewicht des PI 1 gegeben werden, welcher insbesondere bei höherer Viskosität geringere Diffusionsfähigkeit aufweist.

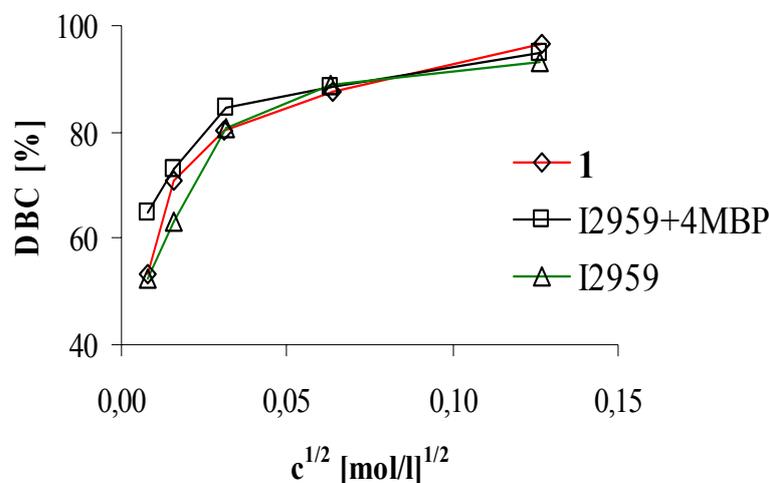


Abbildung 40: DBC des PI 1 bei 365 nm in EB 810

2.2.3.2. Messergebnisse von PI 2 im Acrylat EB 810

Auch bei diesen Untersuchungen bezieht sich die Konzentration des PI 2 nicht auf mol PI/l, sondern auf mol α -Spalter/l.

Polymerisationsrate R_p :

Wie der einfach substituierte PI 1 weist auch der zweifache substituierte PI 2 die höchsten Polymerisationsraten im Vergleich zu Irgacure 2959 und der physikalischen Mischung auf, wobei letzterer die geringste Reaktivität aufweist. Wie Abbildung 41 zeigt, kann im Vergleich zur physikalischen Mischung die halbe Menge an PI 2 eingesetzt werden, um eine gleich gute Performance zu erreichen.

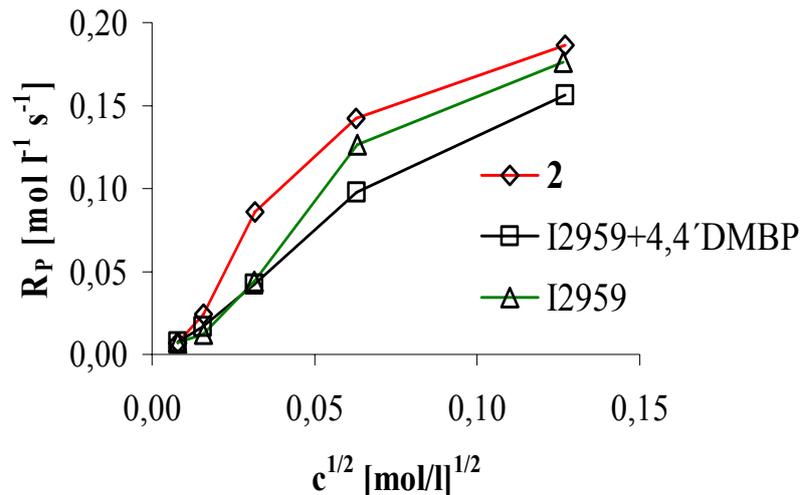


Abbildung 41: R_p des PI 2 bei 365 nm in EB 810

Durch den Vergleich mit Irgacure 2959 wird jedoch deutlich, dass die scheinbar stärkere Zunahme der R_p durch kovalente Verknüpfung in erster Linie auf den geringen Werten der physikalischen Mischung beruht. Die geringe Reaktivität der physikalischen Mischung kann auf einen Filtereffekt von Benzophenon zurückgeführt werden. Durch die physikalische Mischung ist auch ein schlechterer Energietransfer im Vergleich zu PI 2 bestimmend.

Zeitspanne bis zum Wärmeflussmaximum t_{max} :

Bei den höchsten Konzentrationen ist die Reaktivität des Initiators und der beiden Referenzsysteme sehr ähnlich. Mit zunehmender Verdünnung steigen jedoch die Werte von t_{max} der physikalischen Mischung sowie des PI Irgacure 2959 wesentlich stärker an. Dies führt bei einem Sechzehntel der Standardkonzentration zu einer Verdopplung von t_{max} in EB 810 im Vergleich zu PI 2.

Beim Vergleich der physikalischen Mischungen der kovalent verknüpften Initiatoren 1 und 2 wird deutlich, dass das Halbieren der Sensibilisatormenge in diesem Konzentrationsbereich jedoch nur zu einer Verschlechterung von t_{max} um 19 % führt.

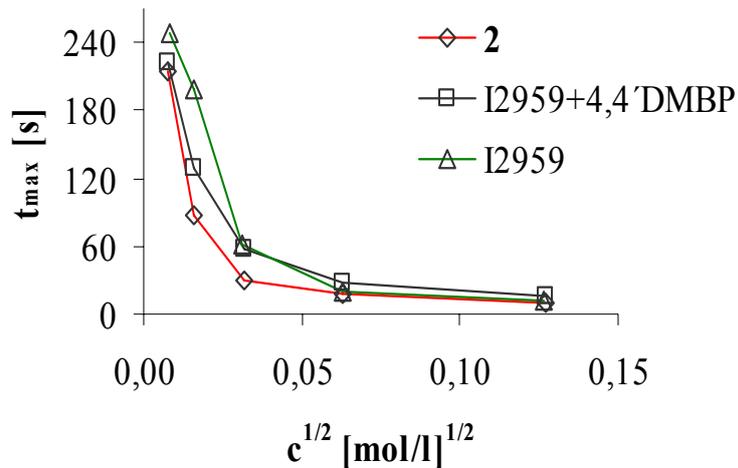


Abbildung 42: t_{max} des PI 2 bei 365 nm in EB 810

Doppelbindungsumsatz (DBC):

Bei allen drei untersuchten Systemen werden fast identische Werte für den Doppelbindungsumsatz erhalten. Vergleichbar mit PI 1, führen hohe Verdünnungen der Photoinitiatoren 2 und 3 zu starken Abnahmen des Doppelbindungsumsatzes in Ebecryl 810. Bei den üblicherweise eingesetzten Initiatorkonzentrationen weist der neue PI 2 eine um 5 % höhere Reaktivität im Vergleich zur physikalischen Mischung auf.

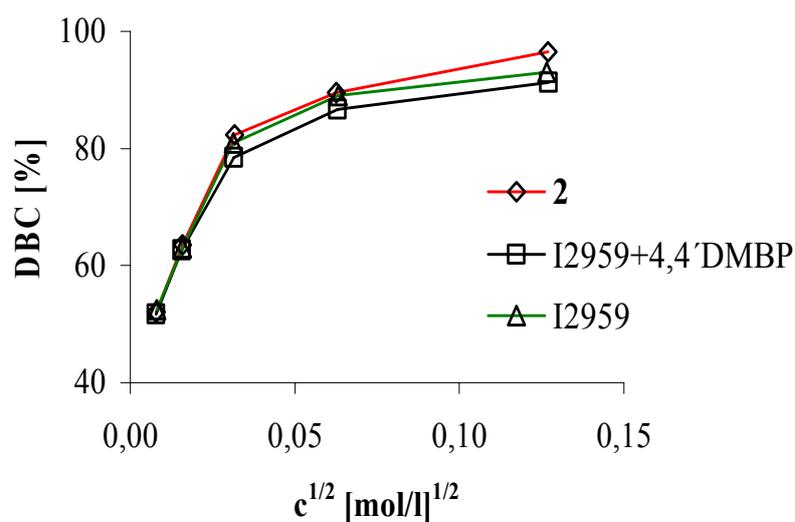


Abbildung 43: DBC des PI 2 bei 365 nm in EB 810

2.2.3.3. Messergebnisse von PI 3 im Acrylat EB 810

Polymerisationsrate R_p :

Die höheren Polymerisationsraten von PI 1 und 2 verglichen mit den physikalischen Mischungen werden bei 365 nm auch bei PI 3 vorgefunden. Dieser zeigt in EB 810 qualitativ denselben Verlauf wie im Acrylat ABC. Beim Einsatz von $\frac{1}{4}$ der üblichen Initiatormenge werden durch PI 3 um 18 % höhere Polymerisationsraten gegenüber der physikalischen Mischung und Irgacure 2959 erreicht. Vor allem bei niedrigen Konzentrationen zeigt sich der Vorteil gegenüber Irgacure 2959, jedoch kaum ein Vorteil gegenüber der physikalischen Mischung.

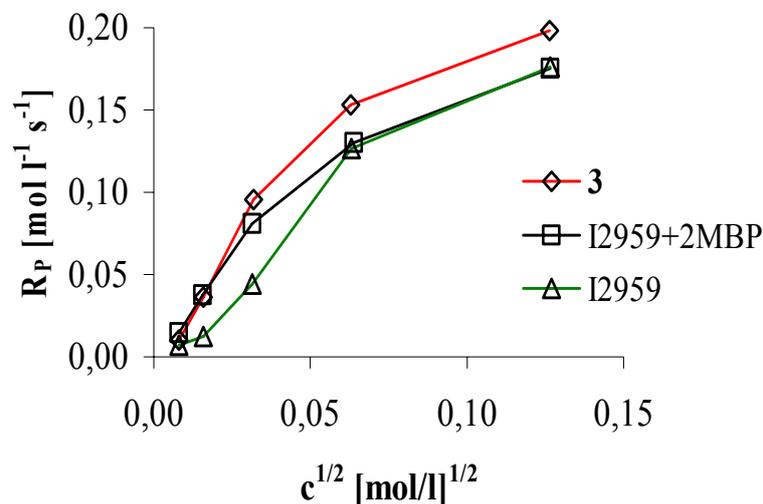


Abbildung 44: R_p des PI 3 bei 365 nm in EB 810

Zeitspanne bis zum Wärmeflussmaximum t_{max} :

Ähnlich dem ebenfalls einfach substituierten PI 1, werden bei PI 3 bei 365 nm in EB 810 kaum Unterschiede in der Reaktivität, ausgedrückt durch t_{max} , bei größeren Konzentrationen festgestellt. Durch die Verknüpfung in Position 2 steigt t_{max} mit zunehmender Verdünnung ebenfalls langsamer verglichen mit Irgacure 2959 und zur physikalischen Mischung. Der Unterschied zu letzterer fällt bei diesem Substitutionsmuster bei geringen Konzentrationen sogar noch etwas deutlicher gegenüber PI 1 aus.

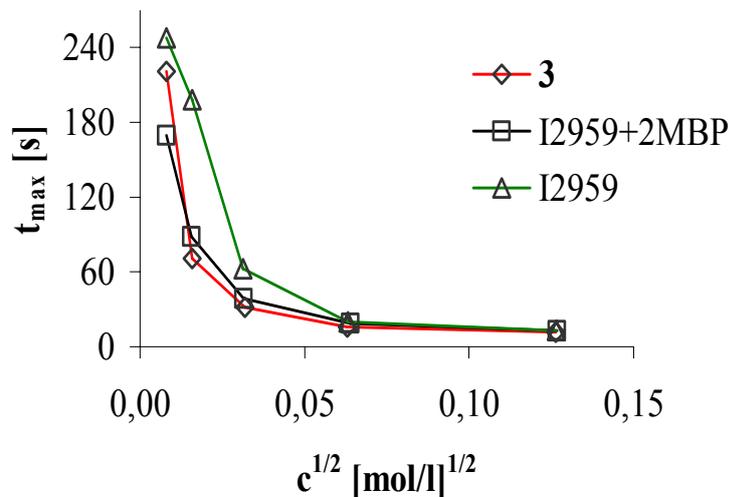


Abbildung 45: t_{max} des PI 3 bei 365 nm in EB 810

Doppelbindungsumsatz (DBC):

Der Verlauf des DBC von PI 3 im Vergleich zu Irgacure 2959 und zur physikalischen Mischung zeigt wenig Unterschiede und entspricht im wesentlichen den bisherigen Messungen der PI 1 und 2 in diesem Harzsystem. Etwas überraschend ist die bessere Performance der physikalischen Mischung bei niedriger Initiatorkonzentration, die auf eine Sensibilisierung im Vergleich zu Irgacure 2959 zurückgeführt werden kann. Trotzdem schneidet PI 3 deutlich schlechter ab, was auf die gehinderte Diffusion aufgrund des höheren Molekulargewichtes zurückgeführt werden kann.

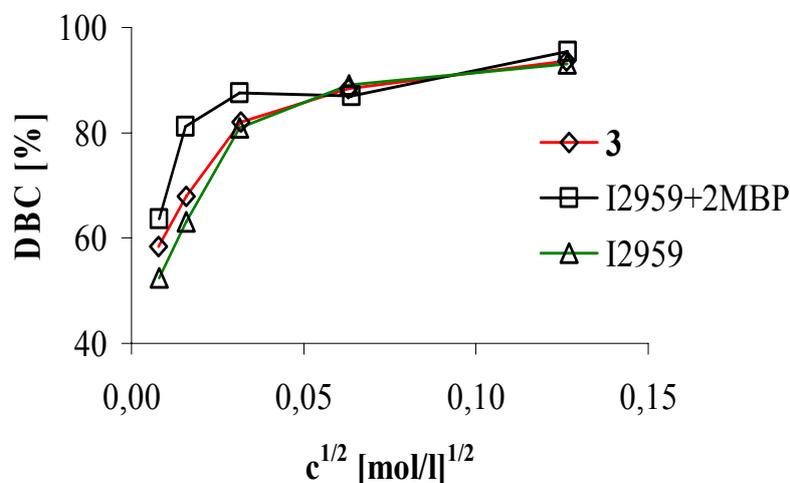


Abbildung 46: DBC des PI 3 bei 365 nm in EB 810

2.2.3.4. Vergleich der kovalent verknüpften Initiatoren 1, 2 und 3 in EB 810

In den folgenden Abbildungen werden die PI 2 und 3 mit dem PI 1 verglichen, um die Auswirkung des unterschiedlichen Substitutionsmusters zu untersuchen. Die Konzentration des zweifach substituierten Initiators 2 bezieht sich nicht auf die Einheit mol PI/l, sondern auf mol α -Spalter/l.

Polymerisationsrate R_p :

Die drei kovalent verknüpften Initiatoren weisen bei 365 nm in EB 810 ähnliche Polymerisationsraten auf. Durch die Verknüpfung des α -Spalters Irgacure 2959 über Position 2 des Sensibilisators (PI 3) wird eine geringfügige Erhöhung der Polymerisationsrate gegenüber der Position 4 (PI 1) festgestellt, obwohl der Extinktionskoeffizient bei 365 nm (Tabelle 1) fast 30 % geringer ist. Dies deutet auf eine höhere Quantenausbeute gegenüber PI 1 hin. Bei PI 2 führt die Halbierung des Anteils an Sensibilisator durch zweifache Substitution zu geringfügig kleineren Raten verglichen mit PI 1. Der Extinktionskoeffizient bei 365 nm der 10^{-2} molaren Lösung verringert sich dabei sogar um 86 %.

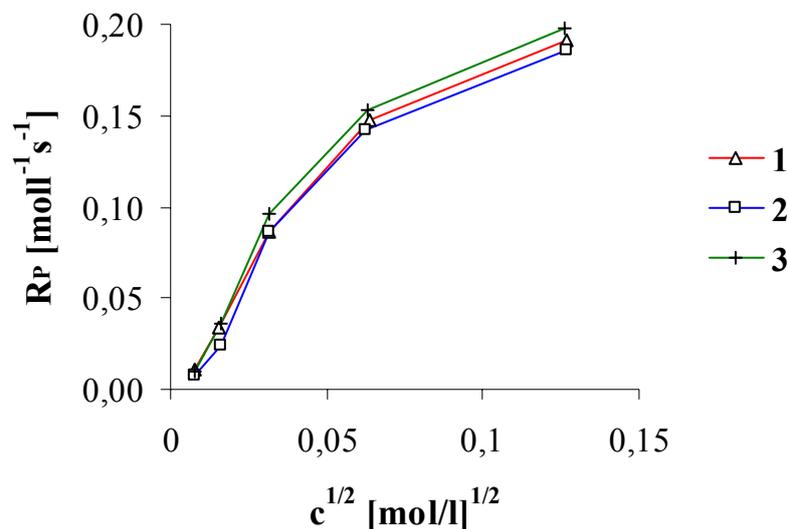


Abbildung 47: R_p der PI 1, 2 und 3 bei 365 nm in EB 810

Zeitspanne bis zum Wärmeflussmaximum t_{max} :

Der ähnliche Verlauf der Polymerisationsraten zwischen den PI **1**, **2** und **3** wird auch bei den Werten für t_{max} gefunden.

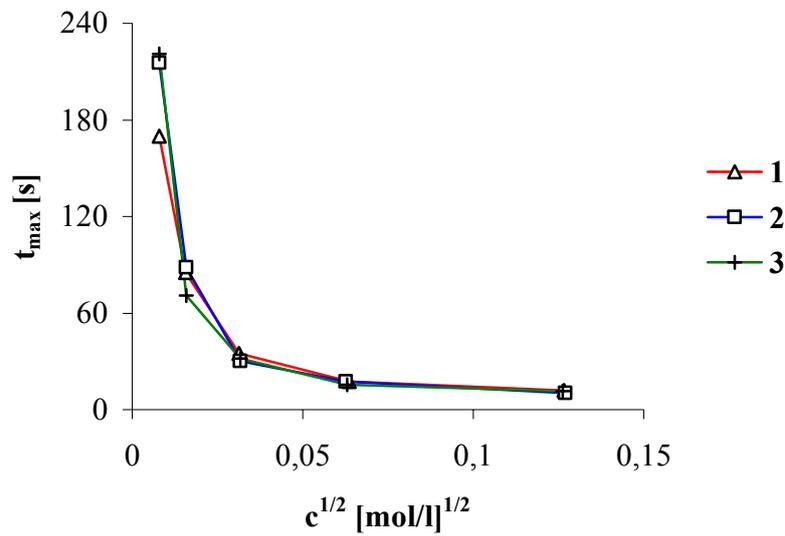


Abbildung 48: t_{max} der PI 1, 2 und 3 bei 365 nm in EB 810

Doppelbindungsumsatz (DBC):

Bei größeren Konzentrationen werden bei allen untersuchten PI ausreichend hohe Doppelbindungsumsätze festgestellt, die sich nur geringfügig voneinander unterscheiden. Ab einer Konzentration von 6 % der üblicherweise eingesetzten Menge werden jedoch bei 365 nm im Harz EB 810 starke Abnahmen festgestellt. Ansonsten sind keine wesentlichen Unterschiede im DBC zwischen den einzelnen Verbindungen festzustellen.

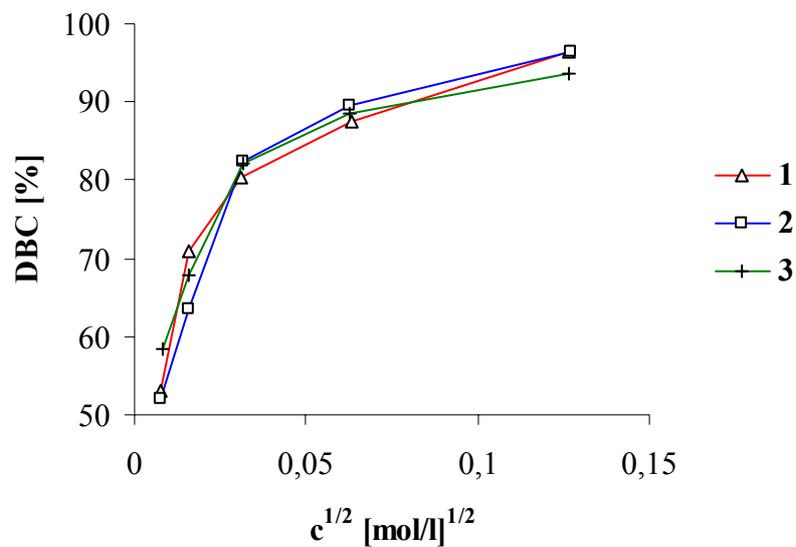
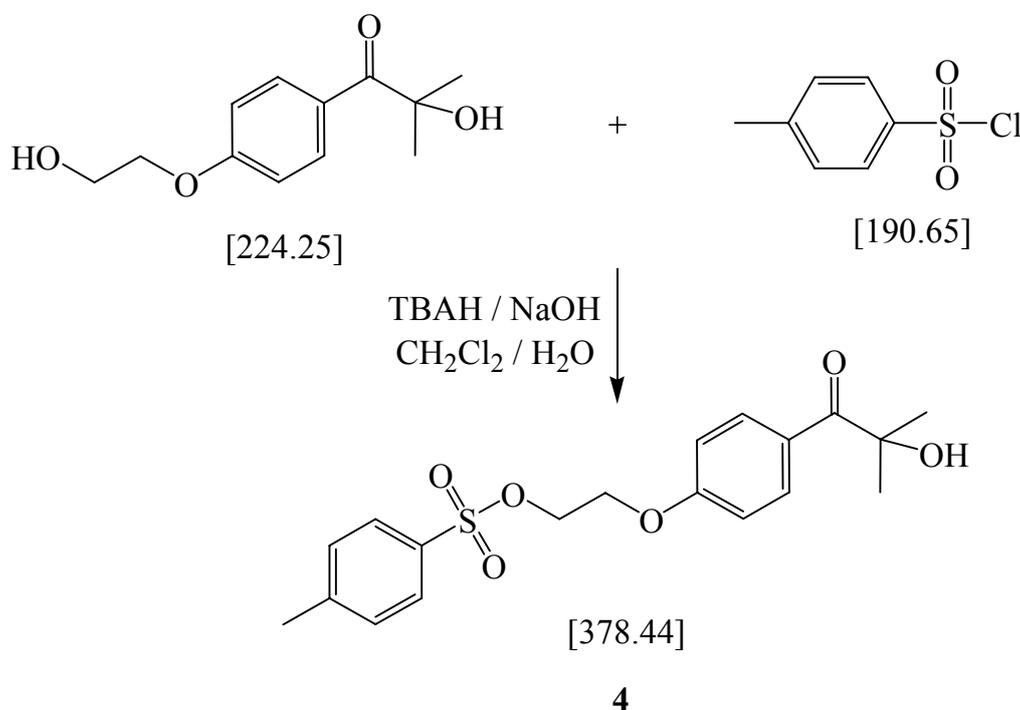


Abbildung 49: DBC der PI 1, 2 und 3 bei 365 nm in EB 810

Experimenteller Teil

1.1.1. Synthese von 1-{4-[2-(4-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-phenyl}-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on (1)³²

1.1.1.1. Synthese von Toluolsulfonsäure-2-[4-(2-hydroxy-2-methyl-1-oxo-propyl)-phenoxy]ethylester (4)³⁵



Ansatz:	20.0 g	(96 mmol)	Irgacure 2959
	20.0 g	(105 mmol)	p-Toluolsulfonsäurechlorid (p-Tos)
	1.22 g	(3.6 mmol)	Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBAH)
	250 ml		CH ₂ Cl ₂
	12 g	(300 mmol)	NaOH in 30 ml H ₂ O

Durchführung:

Der Photoinitiator Irgacure 2959, gelöst in 200 ml CH_2Cl_2 , der Phasentransferkatalysator und die wässrige Natronlauge wurden vorgelegt und Tosylchlorid, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 , so langsam zugetropft, dass die Temperatur $25\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überstieg. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase zwei Mal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel abgedampft. Der kristalline Rückstand **4** wurde, um Reste von nicht umgesetztem Tosylchlorid zu entfernen, mehrmals in Et_2O digeriert und im Feinvakuum bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

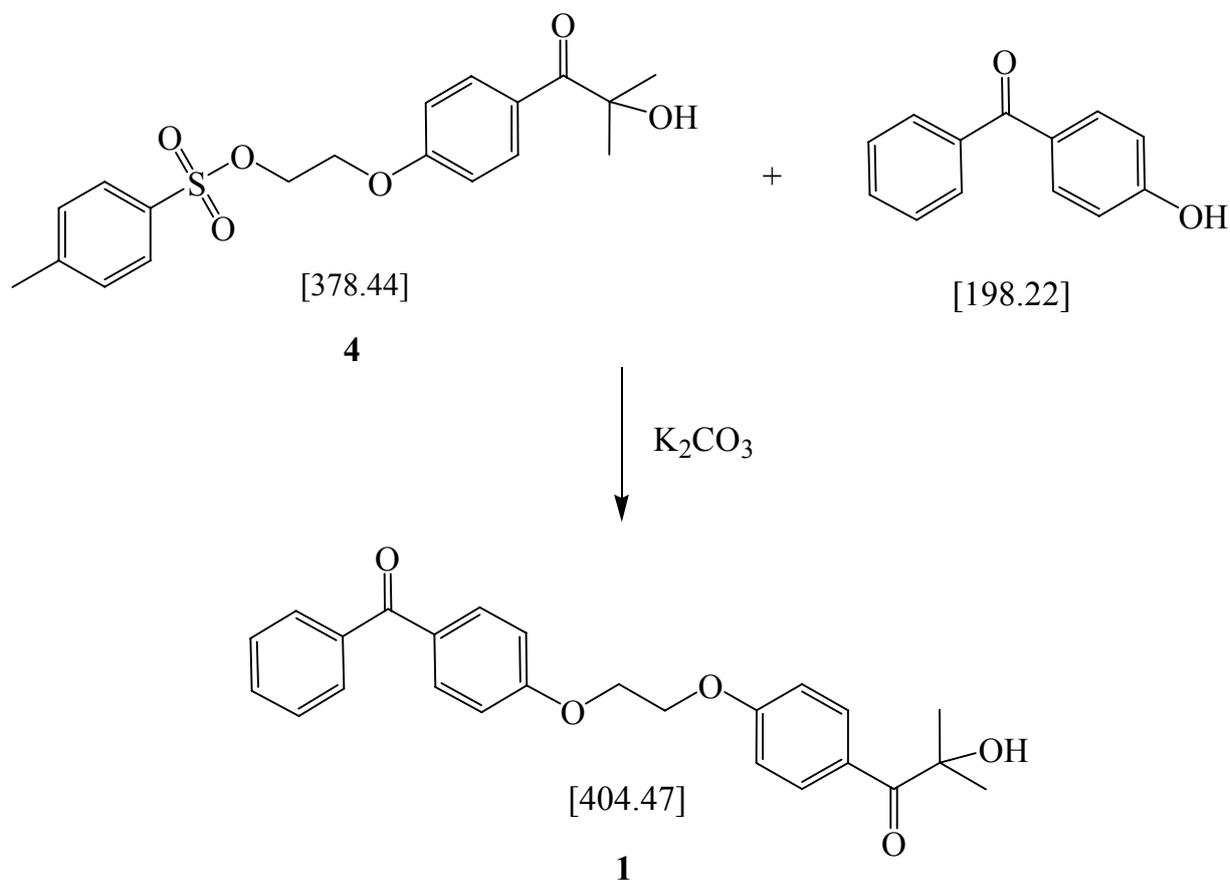
Ausbeute: 27.1 g weiße Kristalle (75 % d. Th.; 98 % d. Lit.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{SO}_6$ MG = 378.45 g/mol

DC (PE:EE = 1:4) $R_f = 0.65$

Fp: 102-103 $^\circ\text{C}$ (Lit. 102-103 $^\circ\text{C}$)

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 8.02 (d, 2H, Ar-H), 7.90 (d, 2H, Ar-H), 7.32 (d, 2H, Ar-H), 6.82 (d, 2H, Ar-H), 4.38 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.20 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.43 (s, 3H, Ar- CH_3), 1.63 (s, 6H, $-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (DMSO, δ , ppm): 202.39, 161.20, 145.36, 132.78, 132.50, 130.46, 128.24, 128.02, 113.99, 77.06, 69.26, 65.83, 28, 46, 21.41.

1.1.1.2. Synthese von 1-{4-[2-(4-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-phenyl}-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on (1)³²

Ansatz:	0.64 g	(3.2 mmol)	4-Hydroxybenzophenon
	1.02 g	(2.7 mmol)	4
	1.41 g	(10.2 mmol)	K_2CO_3
	40 ml		wasserfreies DMF

Durchführung:

4-Hydroxybenzophenon, **4** und K_2CO_3 , welches zuvor durch Erhitzen auf 120 °C für 6 Stunden unter Vakuum getrocknet wurde, wurden in DMF gelöst, und unter Stickstoffatmosphäre auf 120 °C erhitzt. Nach 48 Stunden wurde die Reaktionslösung auf 150 ml Wasser geleert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 20 ml Wasser gewaschen und in 150 ml Ethylacetat gelöst. Die Lösung wurde mit 50 ml 1 N NaOH gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer unter Vakuum abgezogen. Restliches Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt.

Ausbeute: 0.94 g weißer Feststoff (86 % d. Th.; 114 % d. Lit.)

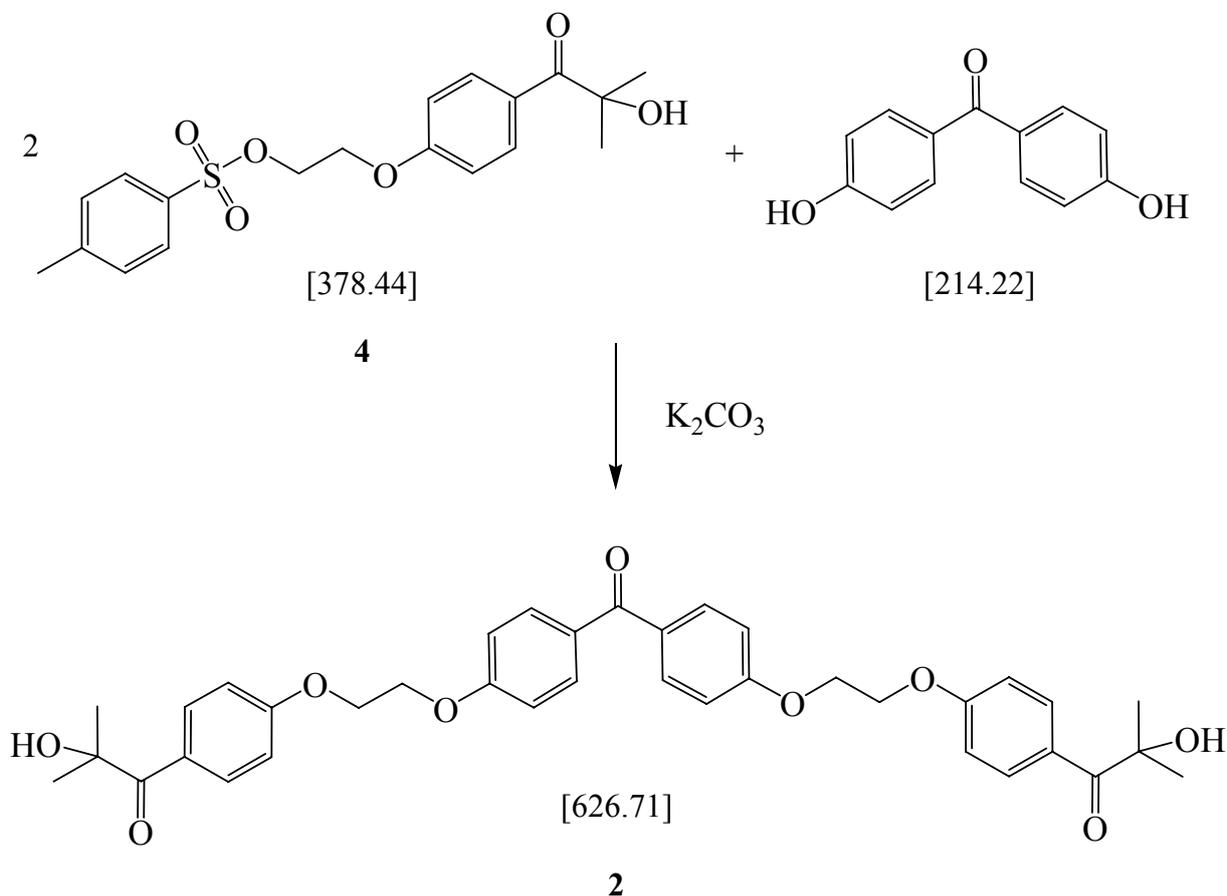
$C_{25}H_{24}O_5$ MG = 404.46 g/mol

DC (PE:EE = 1:1) $R_f = 0.53$

Fp: 131-133 °C (Lit. 131-132.5 °C)

1H NMR (DMSO, δ , ppm): 8.07 (d, 2H, Ar-H), 7.82 (m, 4H, Ar-H), 7.50 (m, 3H, Ar-H), 7.01 (d, 4H, Ar-H), 4.44 (s, 4H, -CH₂-), 4.25 (bs, 1H, -OH), 1.64 [s, 6H, -C(CH₃)₂]. ^{13}C NMR (DMSO, δ , ppm): 214.00 (Ar-CO), 202.58 (Ar-CO-Ar), 162.28, 161.98 (Ar-C-O-), 138.07, 132.56, 132.41, 132.01, 130.63, 129.73, 128.21, 126.29, 114.22, 114.11 (Ar-C), 75.80 (-C-OH), 66.40 (-CH₂-), 28.66 (-CH₃).

1.1.2. Synthese von 2-Hydroxy-1-(4-{2-[4-(4-{2-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propion-yl)-phenoxy]-ethoxy}-benzoyl)-phenoxy]-ethoxy}-phenyl)-2-methylpropan-1-on (2)



Ansatz:	0.12 g	(0.6 mmol)	4,4'-Dihydroxybenzophenon
	0.50 g	(1.3 mmol)	4
	0.70 g	(5.0 mmol)	K_2CO_3
	20 ml		wasserfreies DMF

4,4'-Dihydroxybenzophenon, **4** und getrocknetes K_2CO_3 (vgl. 1.1.1.2.) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 20 ml wasserfreiem DMF gelöst und 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die gelbliche Reaktionslösung auf 150 ml Eiswasser geleert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 20 ml Wasser gewaschen und in 100 ml EE gelöst. Die Lösung wurde mit 1 N HCl und mit 1 N NaOH gewaschen (jeweils 50 ml), über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel

wurde am Rotationsverdampfer unter Vakuum abgezogen und restliches Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt.

Ausbeute: 0.31 g weißer Feststoff (88 % d. Th.)

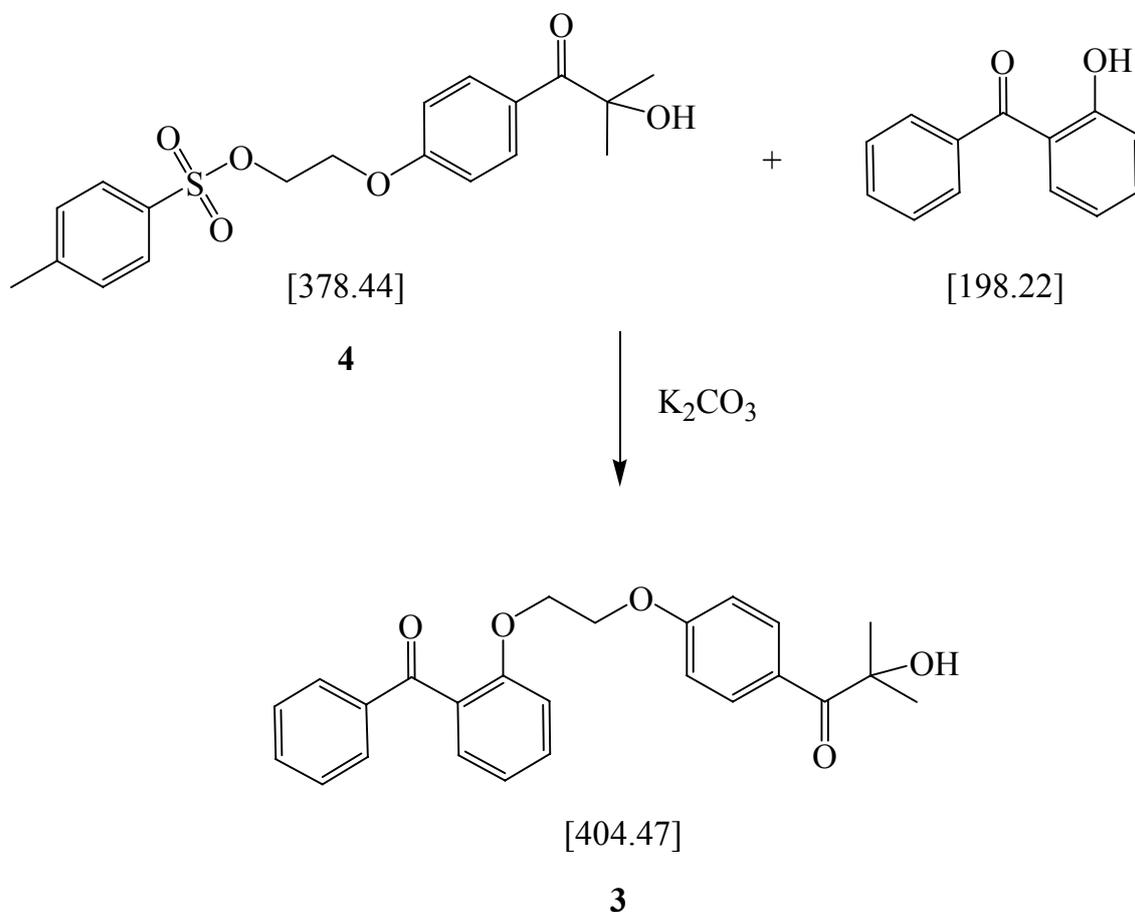
$C_{37}H_{38}O_9$ MG = 626.69 g/mol

DC (PE:EE = 1:4) $R_f = 0.79$

1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 8.08 (d, 4H, Ar-H), 7.79 (d, 4H, Ar-H), 7.01 (d, 8H, Ar-H), 4.44 (s, 8H, $-CH_2CH_2-$), 4.25 (s, 2H, -OH), 1.64 (s, 12H, $-CH_3$). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 202.58 (Ar-CO), 194.28 (Ar-CO-Ar), 162.29, 161.68 (Ar-C-O-), 132.41, 132.24, 131.11, 126.31, 114.22, 114.07 (Ar-C), 75.82 (C-OH), 66.46, 66.36 ($-CH_2-$), 28.69, 28.65 ($-CH_3$).

Elementaranalyse:	%C	%H
berechnet:	70.91	6.11
gefunden:	69.79	6.43

1.1.3. Synthese von 1-{4-[2-(2-Benzoyl-phenoxy)-ethoxy]-phenyl}-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on (3)



Ansatz:	0.40 g	(2.0 mmol)	2-Hydroxybenzophenon
	0.49 g	(1.3 mmol)	4
	0.70 g	(5.0 mmol)	K_2CO_3
	20 ml		wasserfreies Aceton

Durchführung:

2-Hydroxybenzophenon, **4** und getrocknetes K_2CO_3 (vgl. 1.1.1.2.) wurden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Aceton gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Nach 36 Stunden wurde die Lösung eingengt, der Rückstand mit 10 ml 0.1 N NaOH versetzt und mit EE extrahiert (3×15 ml). Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter Vakuum abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE = 1:1).

Ausbeute: 0.43 g weißer Feststoff (81 % d. Th.)

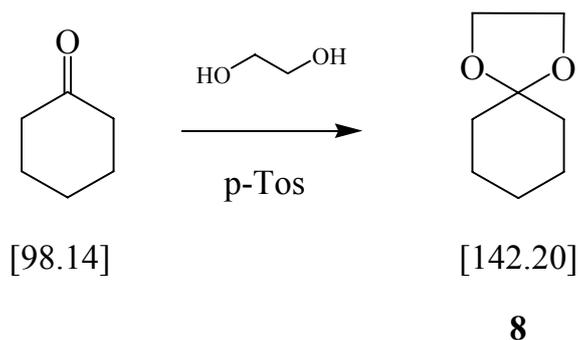
$C_{25}H_{24}O_5$ MG = 404.46 g/mol

DC (PE:EE = 1:1) $R_f = 0.60$

1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 7.98 (d, 2H, Ar-H), 7.75 (d, 2H, Ar-H), 7.73-7.32 (m, 5H, Ar-H), 7.14-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.76 (d, 2H, Ar-H), 4.31-4.25 (m, 2H, $-CH_2-$), 4.07-4.01 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.63 (s, 6H, $-CH_3$). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 202.47 (Ar-CO), 196.32 (Ar-CO-Ar), 162.12, 156.15 (Ar-C-O-), 137.90, 132.66, 132.17, 131.99, 129.72, 129.41, 129.26, 128.03, 125.97, 121.29, 114.03, 112.83 (Ar-C), 75.76 (C-OH), 66.83, 66.14 ($-CH_2-$), 28.58, 28.54 ($-CH_3$).

Elementaranalyse:	%C	%H
berechnet:	74.24	5.98
gefunden:	73.68	6.31

1.2.1.3. Synthese von 1,4-Dioxa-spiro[4.5]decan (**8**)³⁷



Ansatz: 10.0 g (102 mmol) Cyclohexanon
 15 ml (268 mmol) Ethylenglykol
 30 mg p-Toluolsulfonsäure (p-Tos)
 165 ml wasserfreies Benzol

Durchführung:

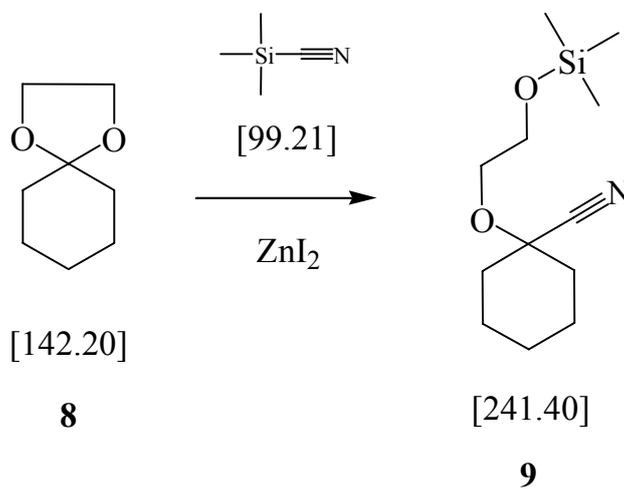
Unter Verwendung eines Dean-Stark Wasserabscheiders wurden Cyclohexanon, Ethylenglykol und p-Tos in wasserfreiem Benzol 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Benzolphase wurde durch Waschen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gereinigt (2 × 30 ml), über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 12.9 g farblose Flüssigkeit (89 % d. Th.; 97 % d.Lit.)

C₈H₁₄O₂ MG = 142.20 g/mol

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 3.92 (s, 4H, -CH₂CH₂-), 1.30-1.70 [m, 10H, -(CH₂)₅-].
GC/MS: (m/z) = 142 (M⁺), 113, 99, 86, 55.

1.2.1.4. Synthese von 1-(2-Trimethylsilyloxy-ethoxy)-cyclohexancarbonitril (9)³⁸



Ansatz: 8.9 ml (64.1 mmol) **8**
 7.0 g (70.5 mmol) Cyanotrimethylsilan
 10 mg Zinkiodid

Durchführung:

Zu einer Mischung aus **8** und Cyanotrimethylsilan wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre Zinkiodid über eine Feststoffbirne langsam zugegeben. Nach 20 Stunden Rühren bei 50 °C wurde die Mischung im Vakuum fraktioniert.

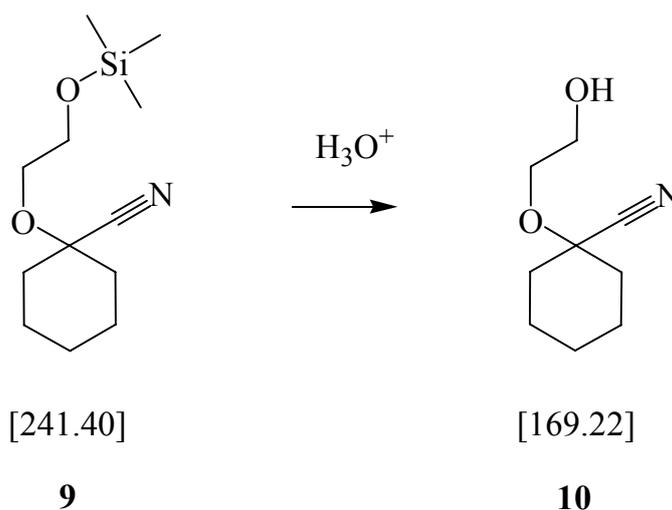
Ausbeute: 9.1 g farblose Flüssigkeit (58 % d. Th.; 85 % d. Lit.)

$C_{12}H_{23}NO_2Si$ MG = 241.41 g/mol

Kp: 98-100 °C / 0.13 mbar

1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 3.60-3.80 (m, 4H, $-CH_2CH_2-$), 1.20-1.95 [m, 10H, $-(CH_2)_5-$], 0.12 [s, 9H, $-Si(CH_3)_3$]. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 119.55 ($-CN$), 74.49 ($-O-C_q$), 66.05 ($-C_q-O-CH_2-$), 61.34 ($-CH_2-O-Si-$), 34.85 ($-C_q-CH_2-$), 24.37 ($-C_q-CH_2CH_2CH_2-$), 21.75 ($-C_q-CH_2CH_2-$), -0.72 [$-Si(CH_3)_3$]. GC/MS: (m/z) = 241 (M^+), 199, 181, 155, 119, 103, 101, 81, 75, 73.

1.2.1.7. Synthese von 1-(2-Hydroxy-ethoxy)-cyclohexancarbonitril (**10**)



Ansatz: 0.91 g (3.8 mmol) **9**
 5 ml destilliertes Wasser
 5 Tropfen 2 N Salzsäure

Durchführung:

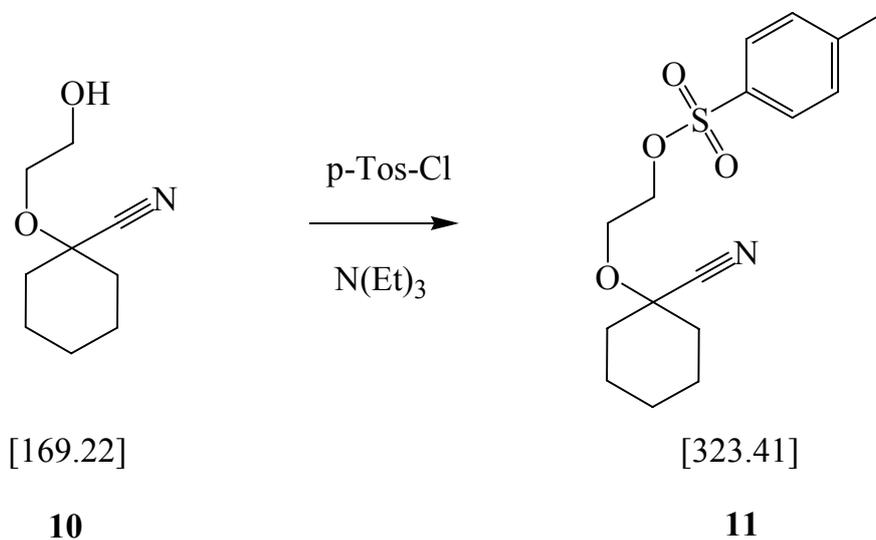
9 wurde 45 min in verdünnter Salzsäure heftig gerührt. Nach Zugabe von 10 ml EE zur besseren Erkennung der Phasengrenze wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 5 ml EE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 0.62 g farblose Flüssigkeit (97 % d. Th.)

C₉H₁₅NO₂ MG = 169.23 g/mol

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 3.50-3.80 (m, 4H, -CH₂CH₂-), 2.39 (s, 1H, -OH), 1.20-2.15 [m, 10H, -(CH₂)₅-]. GC/MS: (m/z) = 169 (M⁺), 109, 108, 99, 81, 67, 55.

1.2.1.8. Synthese von Toluol-4-sulfonsäure 2-(1-cyano-cyclohexyloxy)-ethyl ester (**11**)⁴⁴



Ansatz:	0.6 g	(3.5 mmol)	10
	0.8 g	(4.2 mmol)	p-Toluolsulfonsäurechlorid (p-Tos-Cl)
	1.5 ml		Triethylamin
	6 ml		CH ₂ Cl ₂

Durchführung:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden **10** und Triethylamin in 4 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und gekühlt. Bei 0 °C wurde p-Tos-Cl, gelöst in 2 ml CH₂Cl₂, langsam zutropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, was zur Bildung beträchtlicher Mengen weißen Niederschlags führte. Die Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE = 5:1).

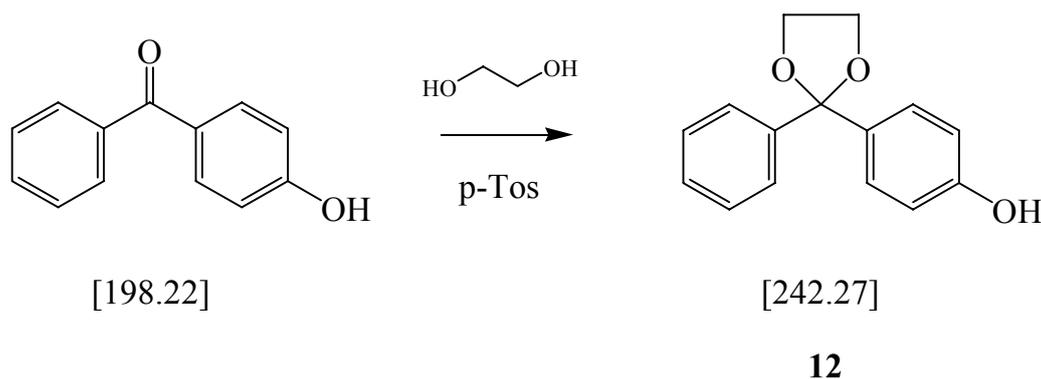
Ausbeute: 0.72 g farbloses Öl (63 % d. Th.)

C₁₆H₂₁NO₄S MG = 323.41 g/mol

DC (PE:EE = 4:1) R_f = 0.30

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7.79 (d, 2H, Ar-H, ³J = 8.03 Hz), 7.34 (d, 2H, Ar-H, ³J = 8.03 Hz), 4.25-4.12 (m, 2H, S-O-CH₂-), 3.82-3.69 (m, 2H, C_q-O-CH₂-), 2.45 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.07-1.20 [m, 10H, -(CH₂)₅-]. GC/MS: (m/z) = 323 (M⁺), 296, 199, 198, 155, 108, 91, 81, 65.

1.2.1.9. Synthese von 4-(2-Phenyl-[1,3]dioxolan-2-yl)-phenol (**12**)



Ansatz:	1.0 g	(5 mmol)	4-Hydroxybenzophenon
	5 ml	(89 mmol)	Ethylenglykol
	30 mg		p-Toluolsulfonsäure (p-Tos)
	60 ml		wasserfreies Benzol

Durchführung:

Die Herstellung von **12** erfolgte analog zur Herstellung von **8**, wobei die Reaktionslösung 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde³⁷. Nach Abziehen des Lösungsmittels bildete sich im Feinvakuum ein weißer Feststoff aus dem öligen Rückstand.

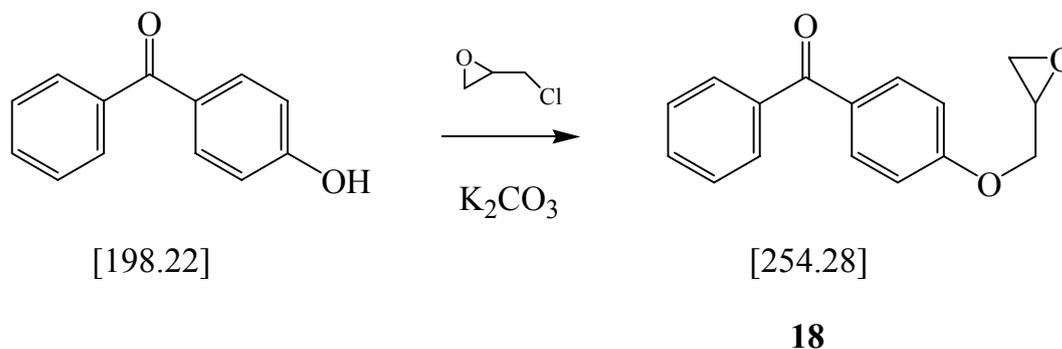
Ausbeute: 1.18 g weißer Feststoff (97 % d. Th.)

$C_{15}H_{14}O_3$ MG = 242.28 g/mol

DC (Toluol:MeOH = 10:1) $R_f = 0.40$

1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 7.55-7.25 (m, 7H, Ar-H), 7.30-7.20 (m, 2H, Ar-H), 5.18 (s, 1H, -OH), 4.15-3.95 (m, 4H, $-CH_2CH_2-$). GC/MS: (m/z) = 242 (M^+), 165, 121, 105, 77.

1.2.3.2. Synthese von (4-Oxiranylmethoxy-phenyl)-phenyl-methanon (**18**)⁵¹



Ansatz: 1.18 g (5.9 mmol) 4-Hydroxybenzophenon
1.9 ml (24 mmol) Epichlorhydrin
1.63 mg (11.8 mmol) K_2CO_3
15 ml wasserfreies Aceton

Durchführung:

4-Hydroxybenzophenon, Epichlorhydrin und K_2CO_3 wurden in Aceton 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die gelbliche Reaktionslösung wurde filtriert und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch ($Et_2O:EE = 2:1$) gereinigt.

Ausbeute: 1.02 g weißer Feststoff (68 % d. Th.)

$C_{16}H_{14}O_3$ MG = 254.29 g/mol

DC ($Et_2O:EE = 2:1$) $R_f = 0.51$

1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 7.98-7.39 (m, 7H, Ar-H), 7.15-6.92 (m, 2H, Ar-H), 4.34 (dd, 1H, Ar-O-CH₂-, $^2J = 11.25$ Hz, $^3J = 2.95$ Hz), 4.02 (dd, 1H, Ar-O-CH₂-, $^2J = 10.98$ Hz, $^3J = 5.89$ Hz), 3.40 (m, 1H, -CH-), 3.05-2.89 (m, 1H, -CH-O-CH₂-), 2.79 (dd, 1H, -CH-O-CH₂-, $^2J = 4.81$ Hz, $^3J = 2.41$ Hz)

Material, Geräte, Analysen

Die **Elementaranalysen** wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien unter der Leitung von Mag. J. Theiner durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden auf einem Heiztischmikroskop nach Kofler bestimmt und sind unkorrigiert.

Die **^1H -NMR-** und **^{13}C -NMR-Spektren** wurden auf einem BRUKER AC-E-200 FT-NMR- Spektrometer aufgenommen.

Die chemische Verschiebung wurde in ppm angegeben (s = Singlett, d = Duplett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Duplett auf Duplett, bs = breites Signal); als Lösungsmittel wurden Deuteriochloroform (CDCl_3) und deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet.

Für **Dünnschichtchromatogramme** (DC) wurden POLYGRAM Siel G/UV254 Aluminiumträger, 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, verwendet.

Reagenzien und **Lösungsmittel** wurden, soweit nicht anders angegeben, in der für organische Synthesen üblichen Qualität eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung destilliert. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren von Wasser befreit. (Organikum). Deuterierte Lösungsmittel: Deuterierungsgrad 99.5 % bzw. 99.8 %.

Die **UV-Spektren** wurden mittels eines **Hitachi U-2001 Spectrophotometer** mit folgenden Geräteparametern gemessen:

Wellenlängenbereich	500-200 nm
Scan speed	200 nm/min
Lamp	W1, D2 - ON
Lamp Change	350 nm

Alle **GC-MS-Messungen** wurden auf einem **HP 5890A Gas Chromatograph** mit **5970 Series Mass Selective Detectore** mit einer **SPB-5 Säule** (60m x 0.25mm) der Firma **Supelco** aufgenommen.

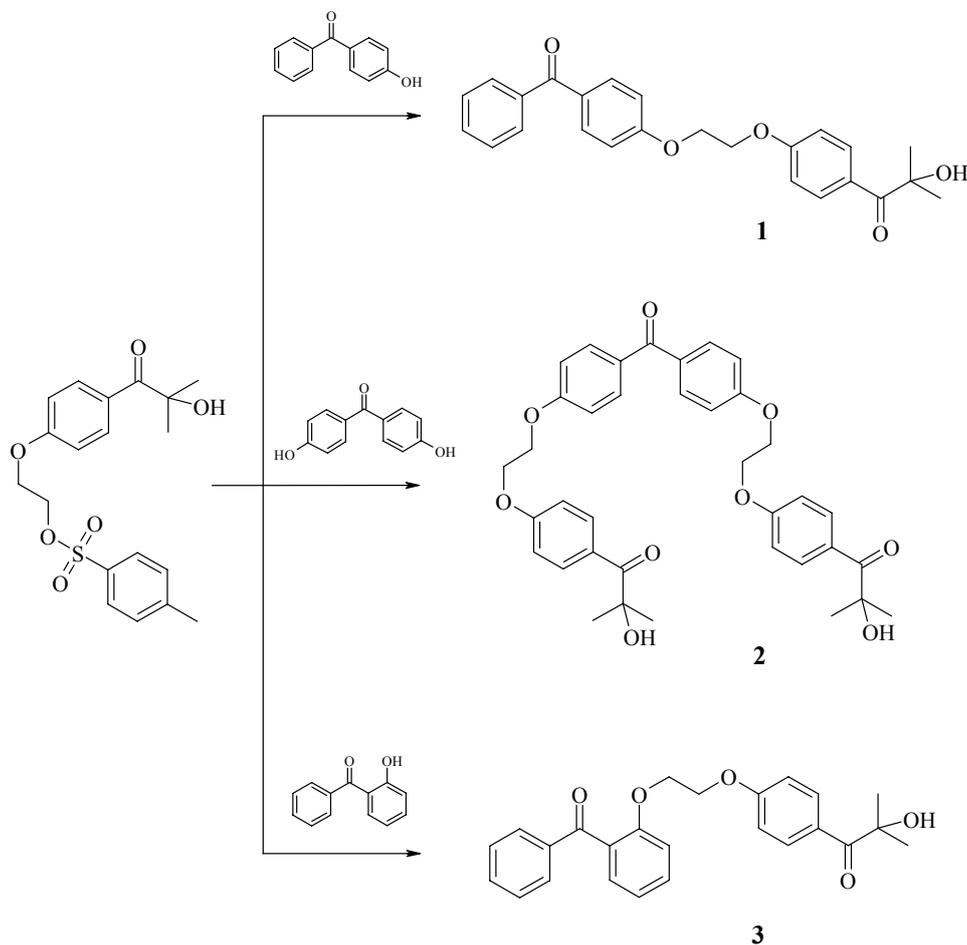
Alle **Photo-DSC-Messungen** wurden auf einem **DSC-50** Gerät der **Fa. Shimadzu** unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die UV-Strahlung wurde durch eine 100 W Quecksilberdampfampe der Firma **Novacure** erzeugt, und über einen Lichtleiter der Formulierung zugeführt.

Zusammenfassung

Durch kovalente Verknüpfung des Photoinitiators (PI) Irgacure 2959 mit dem Sensibilisator 4-Hydroxybenzophenon konnte in ersten Untersuchungen eine deutliche Erhöhung der Photoaktivität in UV-härtbaren Formulierungen im Vergleich zur entsprechenden physikalischen Mischung festgestellt werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse war das Ziel dieser Arbeit die Synthese und photochemische Untersuchung dieses sowie weiterer Derivate dieser Initiator-Sensibilisator-Kombination.

Durch Umsetzung von tosyliertem Irgacure 2959 mit den Sensibilisatoren 4-Hydroxybenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon und 2-Hydroxybenzophenon konnten die PI **1**, **2** und **3** hergestellt werden.



Mittels **UV-Spektroskopie** wurde das Absorptionsverhalten der kovalent verknüpften Initiatoren untersucht. Die Lage der Absorptionsmaxima sowie das Ausmaß der Absorption führen zu Informationen über mögliche elektronische Anregungen. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril herangezogen.

Das Absorptionsmaximum des in Position 4 substituierten PI **1** liegt mit 282.5 nm zwischen jenen der Komponenten, wobei sich die Absorption erwartungsgemäß additiv verhält. Im Gegensatz dazu wird für den zweifach substituierten PI **2** ein merklich kleinerer Extinktionskoeffizient im Vergleich zu den Komponenten festgestellt, was auf eine starke Wechselwirkung der kovalent verknüpften π -Systeme zurückzuführen ist. Die Lage des Absorptionsmaximum verändert sich nur geringfügig gegenüber PI **1**. Das Spektrum des in Position 2 substituierten PI **3** weist beinahe identisches Absorptionsverhalten wie jenes der physikalischen Mischung auf. Durch Überlagerung der Absorptionen der Komponenten bildet sich ein breites Maximum über einen Bereich von ca. 70 nm, dessen Extinktionskoeffizient zwischen jenen der Komponenten liegt.

Mittels **Photo-DSC** wurden Informationen über die photochemische Aktivität der Initiatoren gewonnen. Da die Reaktivität von Photoinitiatoren in verschiedenen Harzen variieren kann, wurden die Messungen in zwei Harzsystemen, nämlich dem Urethanacrylat ABC und dem Polyesteracrylat EB 810, durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter Verwendung von Filtern für den Bereich von 250-450 nm sowie für monochromatischer Strahlung von 365 nm. Die Breitbandbestrahlung erlaubt die gleichzeitige Anregung aller möglichen elektronischen Übergänge des Initiators in diesem Wellenlängenbereich. Im Gegensatz dazu wird bei 365 nm nur der Sensibilisator elektronisch angeregt.

Bei Breitbandbestrahlung von 250-450 nm weisen auch die beiden PI **2** und **3** höhere Reaktivität im Vergleich zu den physikalischen Mischungen auf. Überraschenderweise zeigt der PI Irgacure 2959 in Bereichen höherer Konzentrationen bessere Performance gegenüber den Initiatoren **1** und **2**, welche über Position 4 verknüpft wurden.

Bei 365 nm wird der Vorteil der kovalenten Verknüpfung bei allen neuen Derivaten besonders deutliche. Je nach Konzentration und eingesetztem Harz wird dabei in wenigen Fällen gleiche, tendenziell jedoch wesentlich höhere Performance verglichen mit Irgacure 2959 und den physikalischen Mischungen festgestellt.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Substitutionsmuster kann erkannt werden, dass durch die Anbindung eines weiteren Moleküls Irgacure 2959 in Position 4' des Sensibilisators keine ausgeprägte Veränderung der Performance festgestellt wird. Im Gegensatz dazu führt die Verknüpfung über Position 2 des Sensibilisators eindeutig zu einer verbesserten Photoaktivität gegenüber der Position 4, die insbesondere bei 365 nm ausgesprochen deutlich in Erscheinung tritt.

Die generell bessere Performance der PI **1**, **2** und **3** bei 365 nm verglichen mit den physikalischen Mischungen und Irgacure 2959 deuten auf erfolgreiche Sensibilisierung hin. Bei Breitbandeinstrahlung tritt dieser Effekt jedoch in geringerem Ausmaß in Erscheinung. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass die gewählten Benzophenone aufgrund ähnlicher Triplettenergien den angeregten Zustand des α -Spalters quenchen, ähnlich wie dies durch den Austauschmechanismus in Abbildung 9 durch Rückübertragung der Energie auf den Sensibilisator beschrieben ist.

Aufgrund der Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen sollte 4-Hydroxybenzophenon mit dem PI Irgacure 184 verknüpft werden, da dieser ein geringfügig niedrigeres Triplettenergieniveau aufweist. Durch die aufgetretenen Probleme bei der Synthese konnte diese Verknüpfung jedoch nicht durchgeführt werden.

Abkürzungen

A	Absorption
ABC	Acrylsäure-2-butyl-carbamoyloxy-ethyl-ester
BP	Benzophenon
c	Konzentration
CDCl ₃	Deuteriochloroform
ε	Extinktionskoeffizient
d	Schichtdicke [cm]
D1173	Darocur 1173
DBC	Double Bond Conversion (Doppelbindungsumsatz)
DC	Dünnschichtchromatographie
4,4´DHBP	4,4´-Dihydroxybenzophenon
4,4´DMBP	4,4´-Dimethoxybenzophenon
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimeter (Calorimetry)
EE	Essigsäureethylester (Ethylacetat)
Et ₂ O	Diethylether
GC-MS	Gas Chromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer
2HBP	2-Hydroxybenzophenon
4HBP	4-Hydroxybenzophenon
2MBP	2-Methoxybenzophenon
4MBP	4-Methoxybenzophenon
Fp	Schmelzpunkt
I2959	Irgacure 2959
Kp	Siedepunkt
MeOH	Methanol
MBP	Methoxybenzophenon
NMR	Kernresonanzspektroskopie

p-Tos	p-Toluolsulfonsäure
p-Tos-Cl	p-Toluolsulfonsäurechlorid
PE	Petrolether
PI	Photoinitiator
PS	Photosensibilisator
r_{DA}	Abstand zwischen Donor und Akzeptor
R_p	Rate der Polymerisation
TBAH	Tetrabutylammoniumhydrogensulfat
THF	Tetrahydrofuran
t_{max}	Zeitspanne bis zum Wärmeflussmaximum t_{max}

Literaturverzeichnis

-
- ¹ Rehse G.; „Development of inks“; Farbe und Lack; 76; 12; 1222-1225 (1970)
- ² Herz C.P.; Eichler J.; Neisius K.H., Ohngemach, J.; „UV Radiation curing, Part 2“ Kontakte; 3; 15-20 (1980)
- ³ Allen, N.S.; Edge, M.; „UV and elektron beam curing“; J.Oil Colour Chem. Assoc.; 73; 11; 438-445 (1990)
- ⁴ Bett, S.J.; Dworjany, P.A.; Garnett, J.L.; „UV and EB [electron beam] curing“; J. Oil Colour Chem. Assoc.; 73; 446-453 (1990)
- ⁵ Senich, G.A.; Florin, R.E.; „Radiation curing of coatings“; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.; C 24; 2; 239-324 (1984)
- ⁶ Nass G.; Am. Ink Maker; 25 (1975)
- ⁷ Anonym; „Wirtschaftlichkeit und Sicherheit entscheiden über UV-Trocknung“; Farbe und Lack; 82; 2; 973-996 (1976)
- ⁸ Kirchmayr R.; Berner G.; Rist G.; „Photoinitiators for UV curing of paints“; Farbe und Lack; 86; 3; 224-230 (1980)
- ⁹ Bäumer W.; „Selection criteria for photoinitiators“; Kontakte 3; 42-49 (1989)
- ¹⁰ Vrancken A.; „Mechanism of the radiation hardening and drying of coatings and printing inks“; Farbe und Lack; 83; 3; 171-179 (1977)
- ¹¹ Shahidi I. K.; Powanda T. M.; „Ultraviolet curing. Review of the technologie“ Am. Ink Maker; 53;1;20-26 (1975)
- ¹² Davis M. J., Doherty J., Godfrey A. A., Green P.; „The UV-curing behavior of some photoinitiators and photoactivators“; J. Oil Col. Chem. Assoc.; 61; 7; 256-263 (1978)
- ¹³ Knisstle J.F.; J. Rad. Curing.; 2; 2 (1974)
- ¹⁴ Pappas S. P.; „Photochemical aspects of UV-Curing“; Progr. Org. Coatings; 2; 4; 333-347 (1974)
- ¹⁵ Osborn C. L.; „Photoinitiation Systems and their role in UV-curable coatings and inks“; J. Rad. Curing.; 3; 3 (1976)
- ¹⁶ Ledwith A.; „Photoinitiation by aromatic carbonyl compounds“; J. Oil Col. Chem. Assoc.; 59; 5; 157-165 (1976)

-
- ¹⁷ Davidson R.S., Orton S.P.; „Photo-induced electron-transfer reactions. Fragmentation of 2-Aminoethanols“; J. Chem. Soc. Chem. Comm.; 209-210 (1974)
- ¹⁸ Oster G.; Yang N.L.; Photopolymerisation of Vinyl-Monomers“; Chem. Rev.; 68; 2; 125-151 (1968)
- ¹⁹ McGinnis V.D., Dusek J.M.; „Comparative kinetics of ultraviolet curable coating systems“; J. Paint Technology; 46; 589; 23-30 (1974)
- ²⁰ Dietliker K.; "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints" Vol. 3; "Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation"; SITA Technology Ltd.; London UK (1991)
- ²¹ Gruber H.F.; „Photoinitiators for free radical Polymerisation“; Prog. Polym. Sci.; 17; 6; 953-1044 (1992)
- ²² Bonamy A., Fouassier J. P., Loughnot D. J., Green P. N.; „Novel and efficient water-soluble Photoinitiators for polymerisation“; J. Polym. Sci.: Polym. Lett.; 20; 315-320 (1982)
- ²³ Fouassier J.P.; „In Radiation curing in polymer science and technology“; Elsevier Appl. Sci. Vol.II: Photoinitiating Systems; 717ff; (1993)
- ²⁴ Hageman H.J.; „Photoinitiators and photoinitiation. Part 12. The aromatic ketone/tert-amine type-II photoinitiating system. Identification of the initiating species“; Macromol. Rapid Commun.; 18; 5; 443-449 (1997)
- ²⁵ Becker, H. G. O.; Böttcher, H.; Dietz, F.; Rehorek, D.; Roewer, G.; Schiller, K.; Timpe, H.-J.; „Einführung in die Photochemie“; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin; 1991
- ²⁶ Fouassier, J. P.; Ruhlmann, D; Graff, B.; Wieder, F.; „New insights in photosensitizers-photoinitiators interaction“; Progress in Organic Coatings; 1995; 25; 169-202
- ²⁷ Dietliker, K.; Rembold, M. W.; Rist, G.; Rutsch, W.; Sitek, W.; Ciba-Geigy AG, Basel, Switzerland; ohne Quelle
- ²⁸ Carlini, C.; „Polymeric Photoinitiators Containing Side-chain Ketoaromatic Moieties for Fast Ultraviolet Initiated Polymerisation of Acrylic Monomers“; British Polymer Journal; 1986; Vol. 18; 4; 236-241
- ²⁹ Eichler, J.; Herz, C.; Neisius, K. H.; Wehner, G. German Patent DE 3008411, 1981.

-
- ³⁰ Koehler, M.; Ohngemach, J. Eur. Pat. Appl. 354458 A2, 1990.
- ³¹ Dietliker, K.; Rembold, M. W.; Rist, G.; Rutsch, W.; Sitek, F. Proc RadCure Eur Conf 1987, 37.
- ³² Liska, R.; „Photoinitiators with Funktional Groups“, VI. Chemically Bound Sensitizers; Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 42, 2285-2301; 2004.
- ³³ Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L.; „Handbook of Photochemistry“, 2nd Ed.; Marcel Dekker: New York, 1993
- ³⁴ Dietliker, K.; A Compilation of Photoinitiators; SITA: Edinburgh, Scotland, 2002; 31
- ³⁵ Liska, R.; „Synthese und Prüfung neuer Photoinitiatoren für High-Performance Anwendungen“; Ph.D. Thesis; Institute of Applied Chemistry, Division Macromoleculare Chemistry, Vienna University of Technology, Vienna, Austria; 1998
- ³⁶ Wei, H.-x.; Schlosser, M.; „A Novel Aldol Condensation Alternative: α,β -Unsaturated Aldehydes from 3-Hydroxy-1-alkynes via Dihydrodioxepins“; Chem. Eur. J., 1988, 4, No.9, 1738-1741.
- ³⁷ Srikrishna, A.; Viswajanani, R.; „Tri-n-butylstannyl chloride-sodium cyanoborhydride mediated regioselective reductive demethoxylation of alkyl methyl ketals“; J. Indian Chem. Soc.; 2000; 77; 621-625
- ³⁸ Kirchmeyer, S.; Mertens, A.; Arvanaghi, M.; Olah, G. A.; „General Procedure for the Conversion of Acetals and Ketone Acetals into 2-Alkoxyalkanenitriles using Cyanotrimethylsilane“; Synthesis; 1983; 498-500
- ³⁹ Krepski, L. R.; Heilmann, S. M.; Rasmussen, J. K.; „Addition of Grignard Reagents to o-Trimethylsilylated Cyanohydrins: Synthesis of Acyloins“; Tetrahedron Letters; 1983; Vol. 24; 38; 4075-4078
- ⁴⁰ Yoshida, N.; Ohwada, T. „Regioselective Superacid-Catalyzed Electrocyclization of Diphenylmethyl Cations to Fluorenes, Phenanthrols and Benzofurans“; Synthesis; 2001; 10; 1487-1494
- ⁴¹ Creary, X.; Geiger, C. C. „Reactions of t-Butyllithium with the O-trimethylsilylated cyanohydrin of Norcamphor“; J. Am. Chem. Soc. 1982; 104; 4151-4162
- ⁴² Amouroux, R.; Axiotis, G. P.; Synthesis; 1981; 270-272

- ⁴³ Körner, S.; Bryant-Friedrich, A.; Giese, B.; „C-3'-Branched Thymidines as Precursors for the Selective Generation of C-3'-Nucleoside Radicals”; J. Org. Chem.; 1999; 64; 1559- 1564
- ⁴⁴ Chang, N.; Chang, C.; „Total Synthesis of (±)-Pupukeanone”; J. Org. Chem.; 1996; 61; 4967-4970
- ⁴⁵ Tanner, D.; Plambeck, J. A.; Reed, D. W.; Mojelsky, T. W. Polar Radicals. 15. “Interpretation of substituent-effects on the mechanism of electrolytic reduction of the carbon-halogen bond in series of substituted benzyl halides”; Journal of Organic Chemistry; 1980; 45(25); 5177-5183.
- ⁴⁶ Paukstelis, J. V.; Macharia, B. W. „Trans-Coplanar Rearrangements – The Conversion of Camphor to Nopinone,,; Tetrahedron; 1973; 29; 1955-1959
- ⁴⁷ Ponpipom, M. M.; Girotra, N. N.; Bugianesi, R. L.; Roberts, C. D.; Berger, G. D.; Burk, R. M.; Marquis, R. W.; Parsons, W. H.; Bartizal, K. F.; Bergstrom, J. D.; Kurtz, M. M.; Onishi, J. C.; Rew, D. J; „Structure-Activity Relationships of C1 and C6 Side Chains of Zaragozic Acid A,,; J. Med. Chem.; 1994; 37; 4031-4051
- ⁴⁸ Kida, T.; Yokota, M.; Masuyama, A.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M.; „A Facile Synthesis of Polyglycidyl Ethers form Polyols and Epichlorhydrin,,; Synthesis; 1993; 487-489
- ⁴⁹ Iranpoor, N.; Salehi, P.; „Highly Efficient, Regio- and Stereoselective Alcoholysis of Epoxides Catalyzed with Iron(III)Chloride”; Synthesis; 1994; 1152-1154
- ⁵⁰ Britton, E. C.; Slagh, H. R.; „Polyfunctional Ethers and Method of Making Same”; US Pat. Appl. US 2.371.500; 1942
- ⁵¹ Erhardt, P. W.; Woo, C. M.; Gorczynski, R. J.; Anderson, W. G.; „Ultra-Short-Acting β -Adrenergic Receptor Blocking Agents”; J. Med. Chem.; 1982; 25; 1402-07
- ⁵² Gautier, J. A.; Miocque, M.; Fauran, C.; Douzon, C.; „Diéthers-oxydes du glycérol à substituant propargylique”; 1967; 9; 3190-3195
- ⁵³ Levallois, C.; Ito, M.; Mousseron-Canet, M.; Bosc, B.; „Synthèse de quelques nouveaux èthers tétrahydrofuranniques”; Bulletin de la Société Chimique de France; 1967; 3; 805-808

-
- ⁵⁴ Dishong, D. M.; Diamond, C. J.; Cinoman, M. I.; Gokel, G. W.; „Crown Cation Complex Effects – Synthesis and Cation Binding Properties of Carbon-Pivot Lariat Ethers”; J. Am. Chem. Soc.; 1983; 105; 586-593
- ⁵⁵ Mohammadpoor-Baltork, I.; Tangestaninejad, H.; Aliyan, H.; Mirkhani, V. „Bismuth(III)Chloride (BiCl₃); An Efficient Catalyst for Mild, Regio- and Stereoselective Cleavage of Epoxides with Alcohols, Acetic Acid and Water”; Synthetic Communications; 2000; 30(13); 2365-74
- ⁵⁶ Creteche, L. H.; Pittenger, W. H.; J. Am. Chem. Soc.; 1924; 46; 1503
- ⁵⁷ Ashburn, H. V.; Collect, A. R.; Lazzell, C. L.; J. Am. Chem. Soc.; 1935; 57; 1862
- ⁵⁸ Reeve, W.; Christoffer, I.; J. Am. Chem. Soc.; 1950; 72; 1480
- ⁵⁹ Winstein, S.; Henderson, R. B.; J. Am. Chem. Soc.; 1943; 65; 2196
- ⁶⁰ Haddad, M.; Larchevêque, M.; „A Straight Route Towards Glyceric Chirons”; Synthetic Communications; 2003; 33; 5; 687-692